



Développement de catalyseurs pour la réaction de conversion du gaz à l'eau dans le cadre de la production d'hydrogène par vapogazéification de la biomasse

Charlotte Lang

► To cite this version:

Charlotte Lang. Développement de catalyseurs pour la réaction de conversion du gaz à l'eau dans le cadre de la production d'hydrogène par vapogazéification de la biomasse. Catalyse. Université de Strasbourg, 2016. Français. NNT : 2016STRAF009 . tel-01389458

HAL Id: tel-01389458

<https://theses.hal.science/tel-01389458>

Submitted on 28 Oct 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Institut de Chimie et Procédés pour l'Energie, l'Environnement et la Santé

THÈSE présentée par :

Charlotte LANG

Soutenue le : 22 avril 2016

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université de Strasbourg**

Discipline / Spécialité : Chimie / Catalyse Hétérogène

**Développement de catalyseurs pour la
réaction de conversion du gaz à l'eau
dans le cadre de la production
d'hydrogène par vapogazéification de la
biomasse.**

THÈSE dirigée par :

Mme COURSON Claire

Maître de Conférences HDR, Université de Strasbourg

RAPPORTEURS :

Mme EPRON Florence

Directrice de recherche, IC2MP, Poitiers

Mme ROMERO SARRIA Francisca

Maître de Conférences HDR Université de Séville, Espagne

AUTRES MEMBRES DU JURY :

Mr KIENNEMANN Alain

Professeur, Université de Strasbourg

Mr BRILHAC Jean-François

Professeur, Université de Haute-Alsace, Mulhouse

Mr FOSCOLO Pier Ugo

Professeur, Université de l'Aquila, Italie

Remerciements

Merci à toutes les personnes que j'ai côtoyé au cours de ces trois années de travail et qui m'ont, par leur amitié et leur soutien, permis de réaliser cette thèse.

En premier lieu, je tiens à remercier ma directrice de Thèse, Claire COURSON, pour le temps qu'elle m'a consacré, son aide et son soutien. Merci de m'avoir encadré et de m'avoir fait découvrir le monde de la recherche lors de mon stage en Master 2 puis lors de cette thèse. Un grand merci aussi pour m'avoir donné l'opportunité de découvrir l'enseignement grâce aux TP de génie chimique à l'IUT Robert Schuman.

Merci aussi à chacun des membres permanents du laboratoire. Merci aux professeurs Anne-Cécile ROGER et Alain KIENNEMANN ainsi qu'au docteur Ksénia PARKHOMENKO pour votre accueil chaleureux au sein de l'équipe de recherche et votre soutien. Un grand merci à Yvan ZIMMERMANN pour sa patience, son enseignement et son aide précieuse pour tous les aspects techniques. Merci à Sébastien THOMAS pour ses conseils et son aide lors du travail de modélisation cinétique.

Je remercie vivement Les Docteurs Florence EPRON et Francisca ROMERO SARRIA pour avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse. Merci aux Professeurs Alain KIENNEMANN, Jean-François BRILHAC et Pier Ugo FOSCOLO pour leur participation à mon jury.

Cette thèse a fait partie du projet Européen UNIfHY. Je tiens à remercier chaleureusement les différents acteurs et partenaires de ce projet qui ont contribué à l'avancement de ce travail. Merci à l'Union Européenne pour son soutien financier.

Un grand merci au CRITT Matériaux Alsace et plus particulièrement à Moustafa NAJMI pour son accueil et son aide lors de la préparation des catalyseurs grande échelle.

Je voudrais également remercier le Docteur Xavier SECORDEL pour son aide et ses encouragements au cours de la seconde année de ma thèse. Merci à Jérémy GIRR pour son implication et son intérêt durant son stage.

Merci à l'ensemble du personnel du laboratoire pour leur aide et leurs conseils lors de la caractérisation des échantillons et pour leur accueil : Thierry DINTZER, Vasiliki

PAPAEFTHYMIU, Thierry ROMERO, Michel WOLF, Sécou SALL, Alain RACH... Merci aussi à Francine JACKY pour sa bonne humeur communicative et sa gentillesse.

Merci à tous mes amis et collègues que j'ai eu le plaisir de côtoyer au laboratoire et de qui je garderai un excellent souvenir : Audrey, Pauline, Marion, Sarah, Francesca, Dimitry, Marina, Qian, Qinqin, Thomas, Valentin, Ingrid, Mirella, Claire, Gilles, Sergei, Clément, Wail, Miguel, Andréa et Moises. Je remercie tout particulièrement Laetitia, Myriam et Kilian pour leur amitié et leur soutien, merci pour tous ces bons moments passés ensemble.

Enfin, je tiens à remercier très sincèrement mes amis et ma famille pour leur soutien de tous les instants. Merci à mes parents qui m'ont accompagné, aidé et soutenu tout au long de cette thèse et à mes deux sœurs toujours disponibles pour moi. Merci Arnaud pour tes encouragements et ta patience et pour ces années de complicité.

Table des matières

Introduction générale	1
Chapitre 1 : Revue bibliographique	7
I. Sources d'énergie	9
I.1. Energies fossiles	9
I.2. Energies renouvelables	10
I.3. La biomasse	12
II. Valorisation de la biomasse	13
II.1. Pyrolyse, combustion et gazéification	13
II.2. La production de gaz de synthèse par gazéification	16
II.2.1. Composition	16
II.2.2. Utilisations	16
II.2.3. Enrichissement en hydrogène	18
III. La réaction de conversion du gaz à l'eau	20
III.1. Réaction, conditions opératoires	20
III.2. Catalyseurs haute et basse température	24
III.2.1. Catalyseurs haute température	24
III.2.2. Catalyseurs basse température	28
III.2.3. Conclusion	29
III.3. Mise en forme	29
III.3.1. Méthodes de préparation des catalyseurs haute température	29
III.3.1.1. Catalyseurs massiques	30
III.3.1.2. Catalyseurs supportés	31
III.3.2. Utilisation de mousses	32
III.3.3. Méthodes de dépôt des catalyseurs sur mousses	33
IV. Objectifs du travail	37

IV.1.	Le contrat UNIfHY	37
IV.2.	Objectifs de la thèse	39
	Références bibliographiques	41
	Liste des figures et tableaux	52
	 Chapitre 2 : Synthèse et caractérisations des catalyseurs haute température Fe/CeO₂/Al₂O₃.	53
I.	Introduction	55
II.	Techniques de caractérisation	56
II.1.	Microscopie optique	56
II.2.	Tests d'accroche	56
II.3.	Diffraction des rayons X (DRX)	57
II.4.	Analyse de surface par méthode Brunauer-Emmett-Teller (BET)	58
II.5.	Réduction en température programmée (TPR)	58
II.6.	Microscopie électronique à balayage (MEB)	59
II.7.	Spectrométrie photoélectronique X (XPS)	59
III.	Caractérisation des mousses d'alumine nues	60
III.1.	Données délivrées par le fournisseur	60
III.2.	Diffraction des rayons X (DRX)	60
III.3.	Réduction en température programmée (TPR)	61
III.4.	Conclusions	62
IV.	Dépôt du wash-coat et caractérisations	62
IV.1.	Introduction	62
IV.2.	Imprégnation par un sol-gel	62
IV.2.1.	Méthode pseudo sol-gel	62
IV.2.2.	Méthode d'imprégnation	63

IV.2.3.	Microscopie optique	64
IV.3.	Imprégnation par voie humide et à humidité naissante	66
IV.3.1.	Méthode d'imprégnation	66
IV.3.2.	Microscopie optique	68
IV.3.3.	Tests d'accroche	73
IV.3.4.	Diffraction des rayons X (DRX)	74
IV.3.5.	Analyse de surface par méthode Brunauer-Emmett-Teller (BET)	75
IV.3.6.	Réduction en Température Programmée (TPR)	76
IV.3.7.	Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	78
IV.4.	Conclusion	79
V.	Imprégnation de la phase catalytique haute température : oxyde de fer et caractérisations	80
V.1.	Introduction	80
V.2.	Méthode utilisée	81
V.3.	Caractérisations	82
V.3.1.	Microscopie optique	82
V.3.2.	Tests d'accroche	85
V.3.3.	Diffraction des rayons X (DRX)	86
V.3.4.	Analyse de surface par méthode Brunauer-Emmett-Teller (BET)	89
V.3.5.	Réduction en Température Programmée (TPR)	90
V.3.6.	Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	94
V.3.7.	Spectrométrie photo-électronique X (XPS)	96
V.4.	Conclusion	97
	Références bibliographiques	99
	Liste des figures et tableaux	102

Chapitre 3 : Tests catalytiques et caractérisations après-test : catalyseurs haute température Fe/CeO₂/Al₂O₃.	105
I. Introduction	107
I.1. Objectifs	107
I.2. Dispositif expérimental et conditions réactionnelles	108
I.2.1. Réacteur et mesures de distribution du temps de séjour (DTS)	108
I.2.2. Schéma du banc catalytique	112
I.2.3. Formules calculatoires	113
I.2.4. Conditions réactionnelles	114
I.3. Mesures de perte de charge	116
II. Réaction de gaz à l'eau haute température	117
II.1. Valeurs thermodynamiques	117
II.2. Influence des paramètres réactionnels	119
II.2.1. Réaction en présence du mélange gazeux de base	120
II.2.2. Influence du rapport H ₂ O/CO	121
II.2.3. Influence de la température de réaction	123
II.2.4. Influence du temps de résidence	124
II.3. Influence des paramètres de préparation des catalyseurs	126
II.3.1. Influence de la porosité du support	126
II.3.2. Influence de la quantité de cérine	128
II.3.3. Influence de la quantité de fer	129
II.4. Etude du vieillissement	130
II.5. Conclusion sur la réactivité	131
III. Caractérisations après test	133
III.1. Diffraction des rayons X (DRX)	133
III.2. Oxydation en température programmée (TPO)	137

III.3.	Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	140
III.4.	Spectrométrie photo-électronique X (XPS)	141
III.5.	Conclusion sur les caractérisations après test	142
IV.	Conclusion	143
	Références bibliographiques	145
	Liste des figures et tableaux	147
	 Chapitre 4 : Etude des catalyseurs basse température Cu/CeO₂/Al₂O₃.	149
I.	Introduction	151
II.	Préparation et caractérisation des catalyseurs basse température	151
II.1.	Méthodes de synthèse et dépôt utilisées	151
II.1.1.	Imprégnation par voie humide	151
II.1.2.	Combustion de nitrate et urée (UNC)	152
II.2.	Caractérisations	153
II.2.1.	Diffraction des rayons X (DRX)	153
II.2.2.	Analyse de surface par méthode Brunauer-Emmett-Teller (BET)	155
II.2.3.	Réduction en température programmée (TPR)	156
II.3.	Conclusion	158
III.	Réaction de conversion du gaz à l'eau basse température	159
III.1.	Objectifs	159
III.2.	Dispositif expérimental et conditions réactionnelles	160
III.3.	Valeurs thermodynamiques	161
III.4.	Influence des paramètres réactionnels	162
III.4.1.	Influence de la pré-réduction	162
III.4.2.	Influence de la température	163
III.4.3.	Influence du temps de résidence	164

III.5.	Influence des paramètres de préparation des catalyseurs	164
III.5.1.	Influence de la quantité de cuivre	164
III.5.2.	Influence de la méthode de préparation du catalyseur	165
III.6.	Conclusion sur la réactivité des catalyseurs au cuivre en WGS basse température	167
IV.	Caractérisations après test	168
IV.1.	Diffraction des rayons X	168
IV.2.	Conclusion sur la diffraction des rayons X après test	170
V.	Tests catalytiques en couplage des catalyseurs haute température (Fe/CeO ₂ /30ppi) et basse température (Cu/CeO ₂ /30ppi)	171
V.1.	Introduction	171
V.1.1.	Objectifs	171
V.1.2.	Dispositif expérimental et conditions réactionnelles	172
V.2.	Réactions de couplage	172
V.2.1.	Valeurs thermodynamiques	172
V.2.2.	Choix des conditions opératoires pour le catalyseur haute température	173
V.2.3.	Choix des conditions opératoires pour le catalyseur basse température	174
V.2.3.1.	Température	174
V.2.3.2.	Rapport H ₂ O/CO	175
V.2.4.	Conclusion sur les réactions de couplage	175
VI.	Conclusion	176
	Références bibliographiques	178
	Liste des figures et tableaux	179

Chapitre 5 : Modélisation cinétique de la réaction de conversion du gaz à l'eau haute température et basse température.	181
--	------------

I.	Introduction	183
I.1.	Considérations bibliographiques	183
I.2.	Objectifs	184
I.3.	Dispositif expérimental et conditions réactionnelles	184
I.3.1.	Limitations diffusionnelles	184
I.3.2.	Conditions expérimentales et catalyseurs	187
B.	Loi de puissance	188
I.	Catalyseur haute température	188
I.1.	Calcul des constantes thermodynamiques	188
I.2.	Modèle cinétique	190
I.2.1.	Présentation du modèle cinétique utilisé	190
I.2.2.	Détermination des constantes cinétiques, calcul des ordres de réaction	191
I.2.2.1.	Méthode utilisée, formules calculatoires	191
I.2.2.2.	Calcul des constantes cinétiques à partir des ordres de réaction de la littérature	192
I.2.2.3.	Calcul des ordres réels de chaque réactif et produit de la réaction	193
I.2.3.	Validation du modèle cinétique	194
I.2.4.	Conclusion sur le modèle loi de puissance pour le catalyseur haute température	195
II.	Catalyseur basse température	195
II.1.	Calcul de la constante thermodynamique	195
II.2.	Modèle cinétique	196
II.2.1.	Détermination des constantes cinétiques, calcul des ordres de réaction	196
II.2.1.1.	Calcul des constantes cinétiques à partir des ordres de la littérature	196

II.2.1.2.	Calcul des ordres réels de chaque réactif et produit de la réaction	197
II.2.2.	Validation du modèle cinétique	198
II.2.3.	Conclusion sur le modèle loi de puissance pour le catalyseur basse température	199
III.	Conclusion sur le modèle loi de puissance	199
IV.	Détermination de l'énergie d'activation	199
IV.1.1.	Méthode utilisée, formules calculatoires	199
IV.1.2.	Calcul des constantes cinétiques	199
IV.1.3.	Calcul de l'énergie d'activation E_a du catalyseur haute température	200
IV.1.4.	Calcul de l'énergie d'activation E_a du catalyseur basse température	201
IV.1.5.	Comparaison à la littérature et conclusion	202
C.	Modèles plus complexes	202
I.	Modèles basés sur un mécanisme d'oxydo-réduction	202
I.1.	Modèle de Temkin	202
I.1.1.	Introduction	202
I.1.2.	Catalyseur haute température	204
I.1.2.1.	Détermination du facteur gamma et de la constante cinétique	204
I.1.2.1.1.	Méthode utilisée, formules calculatoires	204
I.1.2.1.2.	Calcul des constantes cinétiques à partir du facteur γ de la littérature	204
I.1.2.1.3.	Calcul du facteur γ réel	205
I.1.2.2.	Validation du modèle cinétique et conclusion	206
I.1.3.	Catalyseur basse température	207
I.1.3.1.	Détermination du facteur gamma et de la constante cinétique	207

la littérature	I.1.3.1.1. Calcul des constantes cinétiques à partir du facteur γ de	207
	I.1.3.1.2. Calcul du facteur γ réel	208
	I.1.3.2. Validation du modèle cinétique et conclusion	208
I.2.	Modèle de Fiolitakis et Hofmann	209
I.2.1.	Introduction	209
I.2.2.	Catalyseur haute température	210
	I.2.2.1. Ajustement des constantes et paramètres	210
	I.2.2.2. Validation du modèle cinétique et conclusion	211
I.2.3.	Catalyseur basse température	212
	I.2.3.1. Ajustement des constantes et paramètres	212
	I.2.3.2. Validation du modèle cinétique et conclusion	212
I.3.	Conclusion sur les modèles issus du mécanisme d'oxydo réduction	213
II.	Modèles basés sur un mécanisme de type Langmuir-Hinshelwood	214
II.1.	Introduction	214
II.2.	Modèle réaction de surface	215
	II.2.1. Ajustement des constantes et paramètres	215
	II.2.2. Validation du modèle cinétique	217
II.3.	Modèle adsorption de CO	218
	II.3.1. Ajustement des constantes et paramètres	218
	II.3.2. Validation du modèle cinétique	219
II.4.	Conclusion sur les modèles issus du mécanisme Langmuir-Hinshelwood	220
III.	Conclusion générale	220
	Références bibliographiques	222
	Liste des figures et tableaux	225

Chapitre 6 : Validation du catalyseur Cu/CeO₂/30ppi pour une utilisation en sortie de réacteur de gazéification de la biomasse.	227
I. Introduction	229
I.1. Objectifs	229
I.2. Présentation des catalyseurs grande échelle	229
II. Synthèse à grande échelle du catalyseur Cu/CeO ₂ /30ppi	230
II.1. Montage d'imprégnation et méthode de synthèse	230
II.2. Dépôt du wash-coat	232
II.2.1. Homogénéité	232
II.2.2. Tests d'accroche	233
II.3. Dépôt de la phase catalytique	234
II.3.1. Homogénéité	234
II.3.2. Tests d'accroche	235
III. Validation de la synthèse à grande échelle	236
III.1. Diffraction des rayons X (DRX)	236
III.2. Analyse de surface par la méthode Brunauer- Emmett-Teller (BET)	237
III.3. Réduction en température programmée (TPR)	238
IV. Conclusions	239
Liste des figures et tableaux	241
 Conclusion générale et perspectives.	 243
I. Conclusion générale	245
II. Perspectives	249
Références bibliographiques	251

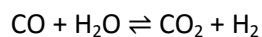
Annexes

Introduction générale

Introduction générale

L'augmentation des besoins énergétiques mondiaux n'ayant cessé de croître ces dernières années, la nécessité de s'affranchir de la dépendance aux énergies fossiles a mené à un essor des énergies renouvelables. Parmi elles, la biomasse compte une place importante. Elle peut être utilisée directement pour le chauffage domestique ou la production d'électricité. L'énergie contenue dans la biomasse peut également être valorisée par voie thermochimique pour produire des composés chimiques ou du carburant. Cette source d'énergie ne présente pas le caractère intermittent de certaines énergies renouvelables.

L'une des voies thermochimiques de valorisation de la biomasse est la gazéification. Elle est réalisée sous atmosphère oxydante (air, O_2 ou H_2O) entre 800 et 1200°C. Le mélange gazeux produit est très riche en énergie. Il est composé en grande partie de gaz de synthèse (H_2+CO) qui est utilisable directement pour produire de l'énergie (chaleur ou électricité) ou pour produire divers composés chimiques, carburants [1]. Le gaz riche en énergie produit peut être enrichi en hydrogène, via différents procédés tels que l'oxydation catalytique partielle, le vaporeformage oxydant ou la réaction de conversion du gaz à l'eau (équation 1) [2]. C'est cette dernière réaction qui sera étudiée dans le cadre de cette thèse.



Equation 1

Cette thèse s'intègre dans le projet européen UNIfHY, ayant pour but le développement d'un procédé de vapogazéification de la biomasse, couplé à une purification du gaz de synthèse pour la production d'hydrogène pur. Celui-ci est destiné à des piles à combustibles de type PEMFC (Polymer Exchange Membrane Fuel Cell) pour la production d'électricité. L'étape de purification des gaz mettant en œuvre la réaction de conversion du gaz à l'eau est réalisée en deux étapes : HTWGS (réaction de conversion du gaz à l'eau à haute température) et LTWGS (réaction de conversion du gaz à l'eau à basse température) qui permet, de par sa température plus basse, de déplacer l'équilibre vers la production d'hydrogène (figure 1).

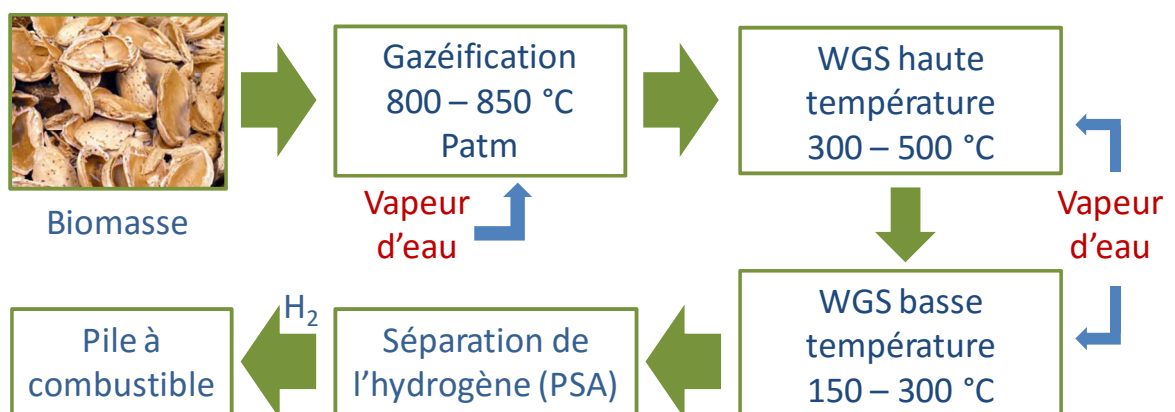


Figure 1 : Schéma du procédé de vapogazéification de la biomasse et son système de purification du gaz de synthèse.

Introduction générale

Le catalyseur $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ est le plus décrit dans la littérature pour l'étape haute température [3]. La présence du couple d'oxydo-réduction $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ de l'hématite permet la dissociation de l'eau par oxydation de Fe^{2+} en Fe^{3+} avec production d' H_2 puis la production de CO_2 par réduction de Fe^{3+} en Fe^{2+} . L'utilisation d'un promoteur tel que Cr_2O_3 permet de limiter le frittage du catalyseur au cours de la réaction.

Le catalyseur le plus utilisé pour l'étape basse température est à base de cuivre, actif sous sa phase Cu^0 et souvent présenté sous la forme $\text{Cu-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ [3]. Les promoteurs ZnO et Al_2O_3 permettent de limiter la désactivation du catalyseur par frittage lors de la réaction ou de l'étape d'activation.

Le travail de cette thèse consiste en le développement de catalyseurs à base de fer pour la réaction de conversion du gaz à l'eau haute température et de cuivre pour la réaction basse température. La particularité de ce travail consiste en le dépôt des catalyseurs sur des mousses céramiques (alumine, deux porosités disponibles : 30 et 45 pores per inch (ppi)) pour permettre, d'une part, l'obtention de catalyseurs actifs à pression atmosphérique et, d'autre part, un meilleur contact entre le gaz et le catalyseur.

Références bibliographiques :

- [1] L. Zhang, C. (Charles) Xu, and P. Champagne, "Overview of recent advances in thermo-chemical conversion of biomass," *Energy Convers. Manag.*, **2010**, vol. 51, 969.
- [2] I. Aartun, B. Silberova, H. Venvik, P. Pfeifer, O. Görke, K. Schubert, and A. Holmen, "Hydrogen production from propane in Rh-impregnated metallic microchannel reactors and alumina foams," *Catal. Today*, **2005**, vol. 105, 469.
- [3] C. Ratnasamy and J. P. Wagner, "Water Gas Shift Catalysis," *Catal. Rev.*, **2009**, vol. 51, 325.

Liste des figures et tableaux

Figure 1 : Schéma du procédé de vapogazéification de la biomasse et son système de purification du gaz de synthèse.

3

Chapitre 1 : Revue bibliographique

I. Sources d'énergie

Depuis le développement de l'ère industrielle au XVIII^{ème} et XIX^{ème} siècle, la consommation énergétique mondiale n'a cessé de croître [1]. L'approvisionnement en énergie primaire mondiale s'élevait à 12020 Mtoe en 2007. Si aucune action n'est entreprise pour limiter l'augmentation incessante de la consommation énergétique mondiale, ce chiffre est estimé à 22078 Mtoe pour l'horizon 2050 [2].

Les énergies actuellement disponibles se répartissent entre énergies fossiles et énergies renouvelables. Les énergies fossiles comprennent le charbon, le pétrole et le gaz naturel. Les énergies renouvelables se divisent essentiellement entre l'énergie solaire, hydraulique, éolienne, géothermique, marine et provenant de la biomasse.

La répartition des différents types d'énergie en 2012 (figure 1) confirme la place très importante des énergies fossiles dans le monde (68,1 %).

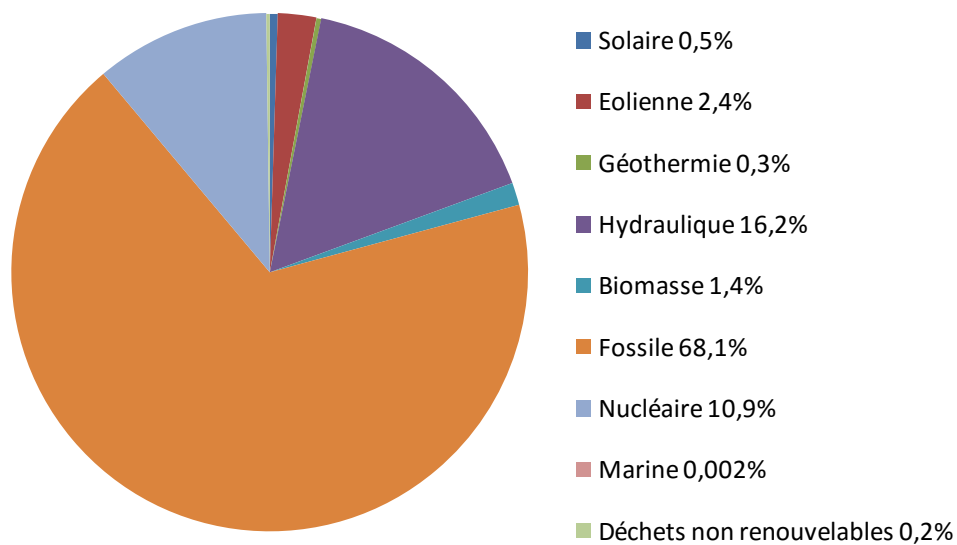


Figure 1 : Répartition des différents types d'énergie dans le monde pour l'année 2012 [3].

I.1. Energies fossiles

Les énergies fossiles se forment sur plusieurs centaines de millions d'années par accumulation et décomposition de matières végétales et de micro-organismes. Elles sont utilisées pour la production d'électricité, le chauffage et les transports (carburants).

Cette source d'énergie est la plus exploitée actuellement bien qu'elle contribue au déséquilibre de l'environnement et au réchauffement climatique en libérant une grande quantité de gaz à effet de serre (majoritairement du CO₂). Le cycle de stockage-dégagement du CO₂ est très lent puisque la formation des sources d'énergies fossiles se fait sur une échelle de temps très longue, les énergies fossiles ne sont donc pas renouvelables. La demande en énergie toujours plus importante de la population mondiale mène à l'épuisement des réserves en énergies fossiles d'autant plus difficiles à exploiter.

Il est donc indispensable pour la sauvegarde à long terme de notre planète et pour répondre aux besoins énergétiques croissants de la population, de s'orienter vers des sources d'énergie moins polluantes, plus aisément accessibles et plus disponibles.

I.2. Energies renouvelables

La production d'énergie renouvelable est actuellement en plein développement. Le protocole de Kyoto, entré en vigueur en 2005 et ratifié en 2009 par plus de 170 parties dont l'union européenne, engage à une diminution de la production des gaz à effets de serre au niveau international [4]. Cela n'est possible que par un remplacement des énergies fossiles par les énergies renouvelables. Des directives européennes (directive 2001/77/CE du 27 septembre 2001, directive 2003/30/CE du 8 mai 2003, directive 2009/28/CE du 23 avril 2009) incitent à favoriser les énergies renouvelables par rapport aux énergies fossiles. Un grand projet a été lancé par l'union européenne. L'objectif est à l'horizon 2020, que les énergies renouvelables représentent au moins 20 % de l'énergie totale consommée en Europe [4].

Ces énergies sont dites renouvelables car elles présentent un caractère illimité quant à la disponibilité de l'énergie. Elles n'engendrent pas d'émission de CO₂ ou présentent un cycle rapide d'assimilation-dégagement du CO₂. Cela présente de gros avantages en comparaison aux énergies fossiles :

- Disponibilité infinie des ressources (sauf biomasse),
- Réduction des gaz à effets de serre,
- Meilleure répartition mondiale des ressources d'énergie.

Les énergies renouvelables sont réparties en 5 groupes principaux [5]:

L'énergie solaire : l'énergie délivrée par le soleil est collectée puis utilisée pour le chauffage ou la production d'électricité. En pleine expansion ces dernières années, elle possède un caractère intermittent qui limite son utilisation. Les creux de production doivent être comblés par l'utilisation d'une seconde source d'énergie ou par stockage d'une partie de l'énergie délivrée lors des pics de production.

L'énergie éolienne : l'utilisation d'éoliennes permet de collecter l'énergie cinétique provenant des vents. Cette énergie est utilisée pour la production d'électricité. Cette source d'énergie reste intermittente et fortement dépendante des conditions météorologiques et de la localisation des éoliennes.

L'énergie hydraulique : l'énergie cinétique des mouvements de l'eau et du courant est collectée pour produire de l'électricité. Les centrales hydroélectriques nécessitent une implantation adéquate ce qui limite le nombre de sites disponibles.

L'énergie géothermique : Un système d'échange thermique permet de récupérer la chaleur contenue dans le sol. Cette énergie est utilisée pour le chauffage domestique. La collecte de l'énergie géothermique se fait sans creux de production mais les systèmes de récupération de l'énergie ne peuvent pas être implantés dans des zones présentant des risques sismiques.

La biomasse : Elle peut être utilisée directement ou après extraction de l'énergie qu'elle contient, pour le chauffage domestique ou la production d'électricité. L'énergie extraite de la biomasse peut également être stockée sous forme chimique. Cette source d'énergie ne présente pas le caractère intermittent de certaines énergies renouvelables, mais la production de biomasse pour cette utilisation ne doit pas se faire au détriment de cultures nourricières.

L'énergie solaire possède le taux de croissance le plus important (50,6 %) (figure 2), suivie par l'énergie éolienne et la biomasse (respectivement 26,1 % et 8,3 %). Les énergies hydraulique et géothermique connaissent des croissances beaucoup plus faibles (respectivement 3,1 et 3 %).

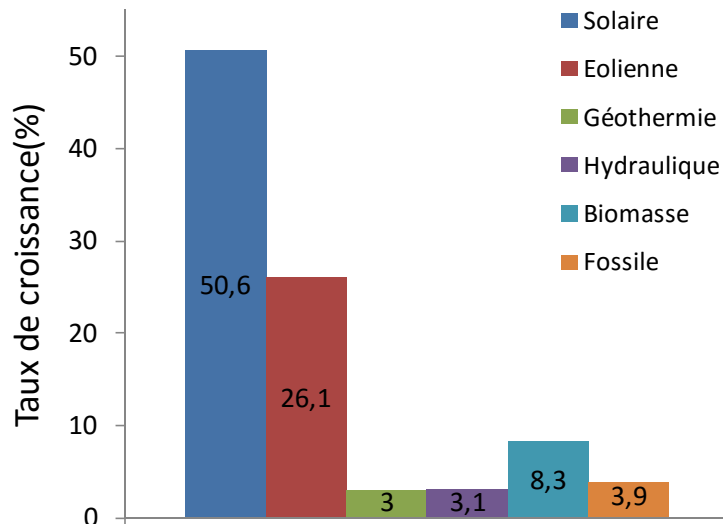


Figure 2 : Taux de croissance mondial annuel moyen en % (entre 2002 et 2012) [3].

L'utilisation de certaines énergies renouvelables est plus difficile du fait de leur caractère intermittent (solaire et éolienne) ou de l'emplacement spécifique nécessaire au bon fonctionnement des installations (éolienne, hydraulique, géothermie). Il est donc nécessaire d'avoir recours à une autre source d'énergie lors des creux de production ou de stocker l'énergie produite au cours des pics de production de manière à pouvoir l'utiliser ultérieurement. L'utilisation de la biomasse comme source d'énergie permet de s'affranchir de ce problème par la production ou le stockage d'énergie en continu.

I.3. La biomasse

La biomasse regroupe les substances végétales telles que le bois et les plantes ainsi que les déchets organiques de matières végétales ou animales. Elle conduit à la production d'électricité, de chaleur mais aussi d'énergie sous forme chimique grâce à la production de biocarburants (biodiesel, bioéthanol, biométhanol par exemple), de gaz de synthèse (H_2+CO) ou de biohydrogène, de biogaz ou de méthane. Elle permet aussi la production de molécules d'intérêt (alcools, acétaldéhyde, acide acétique, acide lactique, glycérol, propylène,...) utilisables dans l'industrie chimique ou pour la production de bio-plastiques [6][7][8]. Elle peut être valorisée par voie thermochimique (combustion, pyrolyse, gazéification) ou biochimique (digestion anaérobie, méthanisation) [9]. Les principales voies de valorisation thermochimiques de la biomasse sont détaillées plus bas.

Chaque type de biomasse présente des spécificités quant à la quantité d'énergie qu'elle contient et aux voies de valorisation optimales dépendant des polluants produits au cours de cette valorisation [10]. Certaines biomasses contiennent beaucoup de composés soufrés qui sont problématiques pendant et après la valorisation thermochimique (empoisonnement des catalyseurs). D'autres biomasses contiennent beaucoup d'eau, ce qui nécessite un apport d'énergie important mais limite la formation de goudrons lors de la gazéification, par exemple [11].

II. Valorisation de la biomasse

II.1. Pyrolyse, combustion et gazéification

Les trois voies principales de valorisation de la biomasse sont la pyrolyse, la combustion et la gazéification.

La pyrolyse (figure 3) est un procédé permettant la production de solides (charbon), de liquides (bio-huiles) ou d'un mélange gazeux riche en énergie [12][13][14][15]. La décomposition thermique est effectuée sous atmosphère inerte de manière à éviter l'oxydation des produits. L'adaptation des conditions opératoires (température entre 400 et 1000 °C et temps de séjour (TS)) permet d'orienter la réaction vers la formation préférentielle d'un type de produit (solide, liquide ou gaz) [16][13][14][15][17][18][19][20].

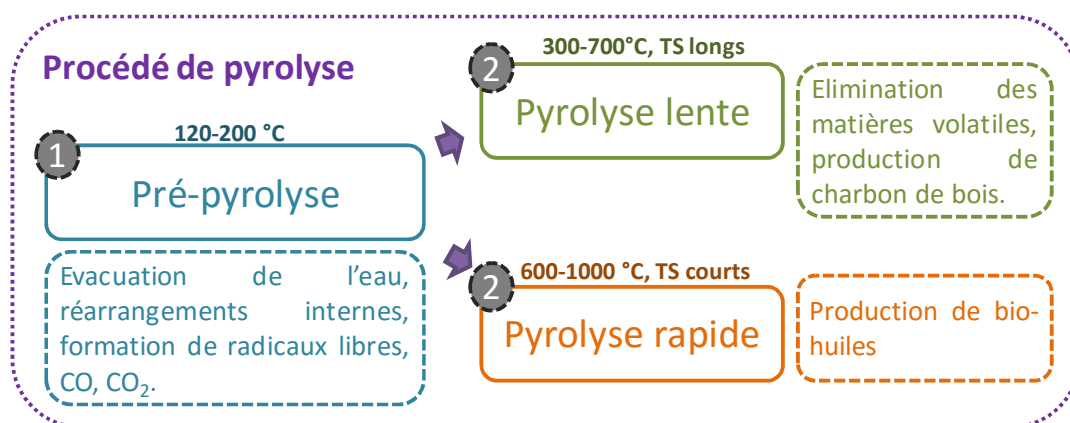


Figure 3 : Etapes du procédé de pyrolyse de la biomasse.

La première étape du procédé de pyrolyse (figure 3) consiste en la pré-pyrolyse ou séchage. La biomasse s'assèche puis subit des réarrangements internes tels que la formation de

radicaux libres, de CO et CO₂ et de groupements carbonyles. La pyrolyse elle-même se fait dans un deuxième temps. La pyrolyse lente ou pyrolyse conventionnelle est réalisée à des températures basses (300-700 °C) pour de longs temps de séjour. La pyrolyse rapide est réalisée à des températures plus élevées (600-1000 °C) pour de plus faibles temps de séjour [14][15][17][18][19]. Le charbon de bois issu de la pyrolyse lente est utilisé pour le chauffage domestique et les bio-huiles peuvent être utilisées directement pour la production d'énergie ou modifiées pour produire des composés chimiques ou des carburants [12][14][15][21].

La combustion (figure 4) est un procédé thermique au cours duquel la biomasse est chauffée entre 700 et 1800 °C en présence d'oxygène. Il permet la production directe de chaleur et/ou d'électricité avec la formation de cendres, d'eau et de dioxyde de carbone. Les performances restent variables (30 à 90 %) et fonction de la qualité de la biomasse utilisée et des installations [12][16][22][23][13].

La combustion se déroule en trois étapes (figure 4). Après séchage de la biomasse, la pyrolyse (étape de réduction) entraîne la décomposition de la matière organique ayant pour effet la formation de matières volatiles et de résidus de charbon. La combustion elle-même prend place entre 700 et 1800 °C. L'oxydation des gaz et solides produits lors de l'étape précédente en CO₂ et H₂O entraîne la libération de chaleur.

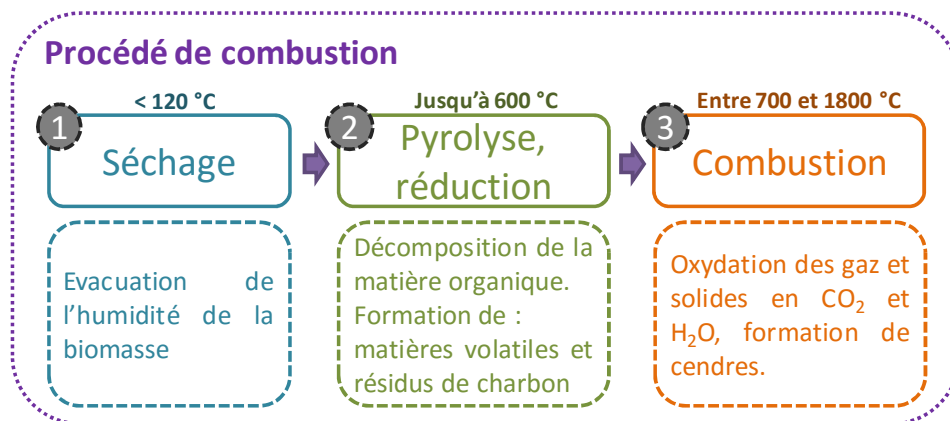


Figure 4 : Etapes du procédé de combustion de la biomasse.

La gazéification (figure 5) est un procédé thermochimique réalisé sous atmosphère oxydante (air, O₂ ou H₂O) [24]. Le mélange gazeux produit est très riche en énergie. Il est composé en grande partie du gaz de synthèse (H₂+CO) qui est utilisable directement pour produire de l'énergie (chaleur ou électricité) ou divers composés chimiques ou carburants [16]. Le

mélange gazeux comporte aussi, dans diverses proportions, du CO_2 , du CH_4 , de l' H_2O , du N_2 , de l'éthylène, de l'acétylène, du benzène, du toluène, du xylène et d'autres goudrons [10][25]. La composition du mélange gazeux peut être orientée à l'aide de la température, du temps de séjour, de la biomasse utilisée, de la pression, de l'agent de gazéification et de l'utilisation ou non d'un catalyseur [11][26]. L'augmentation de la température du réacteur de gazéification conduit à un rendement en gaz plus important et une contenance en hydrogène plus importante [11]. L'utilisation d'eau comme agent de gazéification mène à une production d'hydrogène plus importante que l'oxygène ou un mélange air-eau [24]. La mise en place d'un catalyseur pour reformer les goudrons mène aussi à une production supplémentaire d'hydrogène [27].

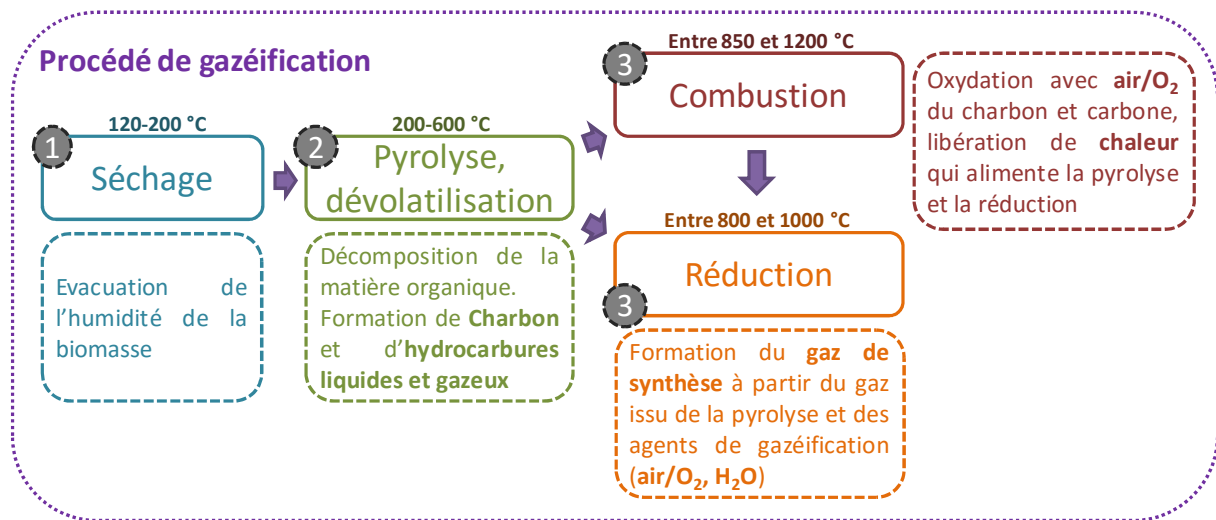


Figure 5 : Etapes du procédé de gazéification de la biomasse.

Après séchage de la biomasse, la pyrolyse et la dévolatilisation entraînent la décomposition de la matière organique avec formation de charbon et d'hydrocarbures liquides et gazeux (figure 5). La gazéification proprement dite prend place lors de l'étape de réduction (800-1000 °C) en présence d'un agent de gazéification, aboutissant à la formation d'un mélange gazeux riche en énergie. Une étape de combustion, en présence d'air ou d'oxygène, oxyde le carbone et le charbon formés lors de l'étape précédente et délivre la chaleur permettant d'entretenir les réactions de pyrolyse et de réduction qui sont des réactions endothermiques.

II.2. La production de gaz de synthèse par gazéification

II.2.1. Composition

La composition du gaz issu de la gazéification est fortement influencée par la biomasse utilisée (et son rapport H/C) et l'agent de gazéification (air ou air/O₂ ou O₂ ou H₂O ou O₂/H₂O). Il contient le gaz de synthèse (H₂ + CO), du CO₂, de l'eau, du méthane et du N₂ en quantités plus ou moins importantes en fonction de l'agent de gazéification utilisé [11][24][26][28]. Le mélange gazeux contient également des polluants tels que [29][30][31][32][33] :

- des composés soufrés, chlorés ou azotés qui peuvent empoisonner les catalyseurs et provoquer leur désactivation ou inactivité,
- des goudrons qui peuvent se condenser et provoquer de nombreux problèmes dans les conduites du système [29] (bouchons, corrosion),
- des cendres et suies, des métaux alcalins tels que potassium ou sodium, des composés à base de silicium qui peuvent provoquer l'encrassement et la corrosion des installations [34].

La quantité de chaque polluant dépend, elle aussi de la biomasse utilisée [28].

II.2.2. Utilisations

L'utilisation du mélange gazeux issu de la gazéification est fonction de sa composition. Le rapport H₂/CO influence fortement l'utilisation qui peut être faite du mélange gazeux [35]. Un rapport H₂/CO faible n'est pas adapté à une combustion du gaz pour la production de chaleur par exemple car la présence importante de CO diminue la vitesse de combustion du gaz [35]. De nombreuses transformations du gaz de synthèse vers des produits chimiques sont effectuées en présence d'un rapport H₂/CO compris entre 1 et 2 (synthèse du méthanol, réaction de Fischer-Tropsch)[36][37] et certaines réactions nécessitent un rapport encore plus important (H₂/CO = 3 pour la synthèse de méthane).

Les polluants présents peuvent aussi orienter l'utilisation du gaz car chaque système possède des sensibilités spécifiques à certains polluants.

La fermentation microbiologique du gaz de synthèse menant à la formation d'alcool et d'acides, par exemple, est sensible à certaines impuretés présentes dans le gaz de synthèse comme les goudrons, NO, H₂S, SO₂, NH₃, CO₂, HCN qui s'accumulent dans le milieu de fermentation et ont divers effets sur les catalyseurs microbiologiques (toxicité sur les cellules, inhibition de l'activité enzymatique, modification de la distribution des produits) [38].

La combustion du gaz de synthèse est une opération sensible aux espèces à base de silanols et siloxanes qui encrassent le système et diminuent ainsi l'efficacité des opérations [32].

La transformation du gaz de synthèse en composés plus complexes tels que des carburants ou des composés destinés à la chimie fine grâce à la réaction de Fischer-Tropsch, par exemple, nécessite l'utilisation de catalyseurs qui sont très sensibles aux composés tels que H₂S, COS, NH₃, HCN et les goudrons qui empoisonnent les catalyseurs et les désactivent parfois de manière irréversible [33].

L'hydrogène produit au cours de la gazéification peut également être séparé et utilisé pour faire fonctionner les piles à combustible. La pile à combustible est un système qui permet la production directe d'énergie par oxydation d'un réducteur (combustible : dihydrogène, méthanol, méthane, éthanol...) avec un oxydant (souvent le dioxygène). Il existe différents types de piles à combustible présentant différentes caractéristiques [39] (la pile à combustible à membrane échangeuse de protons PEMFC [40][41], à oxyde solide SOFC, Alcaline AFC [42], à acide phosphorique PAFC [43], à carbonate fondu MCFC [44] ou à micro-organismes MFC [45]). En effet, leur puissance est variable, de même que leur durée de vie, ou encore leur sensibilité aux différents polluants (CO, NH₃, H₂S, NO_x, SO₂, CO₂). Dans la pile à combustible à membrane échangeuse de protons, le dihydrogène se dissocie sur l'anode recouverte d'un catalyseur (Pd, Pt) selon l'équation 1.



Les protons traversent la membrane échangeuse d'ions et réagissent avec l'oxygène sur la cathode (équation 2).



Les électrons produits à la cathode ne peuvent pas traverser la membrane échangeuse de protons et sont à l'origine du courant électrique.

Les polluants tels que H₂S ou CO perturbent le bon fonctionnement de la pile par empoisonnement et désactivation des catalyseurs présents à l'anode et à la cathode, 10ppb de H₂S sont suffisants pour être néfastes à la pile. Dans le cas du CO, l'empoisonnement se fait progressivement, jusqu'à atteindre un état stationnaire (couverture des sites catalytiques par le CO). Plus la concentration en CO dans la pile est importante, plus cet état stationnaire est atteint rapidement [46] (une concentration de 5 ppm de CO est suffisante pour diminuer progressivement les performances de la pile). Pour éviter cet empoisonnement, il est nécessaire d'utiliser un combustible aussi exempt de CO que possible. Il est également possible de limiter les effets du CO en ajoutant O₂ au combustible (0.5-1%) de manière à diminuer le recouvrement du CO et libérer les sites du catalyseur pour H₂.

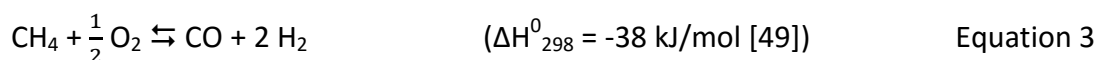
Il est donc important de considérer la composition du gaz de synthèse et les impuretés qu'il contient pour en définir l'application.

II.2.3. Enrichissement en hydrogène

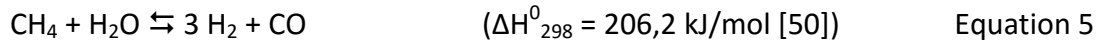
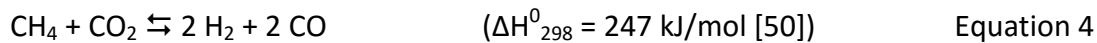
La composition du gaz de synthèse peut aussi être modifiée afin d'augmenter le rapport H₂/CO ou d'enrichir le mélange en hydrogène grâce à la conversion des hydrocarbures produits avec le gaz de synthèse ou à la réaction de conversion du gaz à l'eau.

La conversion des hydrocarbures peut se faire par diverses réactions telles que l'oxydation catalytique partielle (Catalytic Partial Oxidation POX), le reformage à sec (Dry Reforming DR) ou à la vapeur (Steam Reforming SR), le reformage oxydatif à la vapeur (Oxidative Steam Reforming OSR) [47][48].

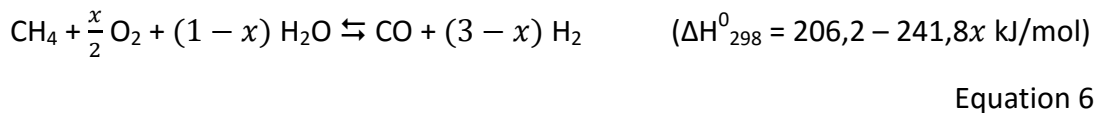
L'oxydation catalytique partielle des hydrocarbures est une réaction exothermique (équation 3, exemple du méthane).



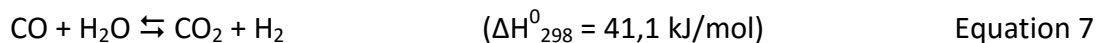
Les reformages d'hydrocarbures à sec et à la vapeur (équations 4 et 5, exemple du méthane) sont des réactions endothermiques qui nécessitent l'utilisation de températures élevées.



Le reformage oxydatif à la vapeur (équation 6, exemple du méthane) est réalisé en combinant le reformage à la vapeur et la réaction d'oxydation catalytique partielle. Le reformage à la vapeur est alors réalisé en présence d'oxygène et l'ajustement du rapport $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{hydrocarbure}$ permet d'orienter les conditions de la réaction vers exothermicité ou endothermicité [51][52]. La réaction de reformage oxydatif à la vapeur est alors appelée reformage endothermique, autotherme ou exothermique.



Les réactions de reformage et d'oxydation partielle sont souvent réalisées en parallèle et conduisent toutes à une production additionnelle de gaz de synthèse. Elles sont toujours associées à la réaction de conversion du gaz à l'eau qui permet l'enrichissement du gaz en hydrogène et la diminution de la teneur en monoxyde de carbone (équation 7).



Les catalyseurs couramment utilisés pour réaliser les réactions d'oxydation catalytique partielle et de reformage oxydatif à la vapeur sont à base de Rh, Ni, Pd, Pt et Co [47][52][51][53][54][55][56][49]. Ces réactions sont réalisées à des températures comprises entre 300 et 700 °C. Des températures supérieures à 730 °C peuvent facilement être atteintes dans le réacteur du fait de l'exothermicité de ces réactions mais ce phénomène doit être maîtrisé car une augmentation trop importante de la température limite la sélectivité vers les produits désirés (H_2 , CO, CO_2) par ignition des gaz.

III. La réaction de conversion du gaz à l'eau

III.1. Réaction, conditions opératoires

La réaction de conversion du gaz à l'eau, décrite la première fois en 1888 par Mond et Langer, devient populaire avec le procédé Haber de synthèse de l'ammoniaque pour lequel elle permet l'approvisionnement en hydrogène [57].

Industrialisée depuis longtemps, elle est toujours utilisée dans l'industrie de l'ammoniac [57][58]. Cette réaction est également utilisée dans le cadre de la production de méthanol à partir d'un mélange CO, CO₂ et H₂ [59] ou encore dans le cadre de la synthèse Fischer-Tropsch [60]. La production d'hydrogène pur ou la réduction de la teneur en monoxyde de carbone pour la production d'un combustible utilisable dans des piles à combustibles [39][46][42][43] peuvent également être obtenues grâce à la réaction de conversion du gaz à l'eau.

La réaction de conversion du gaz à l'eau est thermodynamiquement favorisée à basse température et faiblement exothermique (tableau 1). Au-delà de 600 °C, la réaction inverse est favorisée [61].

Tableau 1: Réactions pouvant avoir lieu dans les conditions de conversion du gaz à l'eau.

Réactions		Enthalpie à 298K (kJ/mol)	Equation N°	Référence
Conversion du gaz à l'eau	$\text{CO}_{(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)} \rightleftharpoons \text{CO}_{2(g)} + \text{H}_{2(g)}$	-41,1	7	[57]
Vaporeformage	$\text{CH}_{4(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)} \rightleftharpoons 3 \text{H}_{2(g)} + \text{CO}_{(g)}$	206,1	5	[51][52]
Formation de méthane	$\text{CO}_{(g)} + 3 \text{H}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{CH}_{4(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$	-206,1	8	[62][63][64] [65]
	$2 \text{CO}_{(g)} + 2 \text{H}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{CO}_{2(g)} + \text{CH}_{4(g)}$	-59,1	9	
	$\text{CO}_{2(g)} + 4 \text{H}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{CH}_{4(g)} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(g)}$	-60,5	10	
	$\text{C}_{(s)} + 2 \text{H}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{CH}_{4(g)}$	-74,3	11	
Formation de méthanol	$\text{CO}_{2(g)} + 3 \text{H}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}_{(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$	-49,8	12	[66][67][68]
	$\text{CO}_{(g)} + 2 \text{H}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}_{(g)}$	-90,8	13	
Réaction de Boudouard, formation de coke	$2 \text{CO}_{(g)} \rightleftharpoons \text{C}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)}$	-172,3	14	[63][50]
	$\text{CO}_{(g)} + \text{H}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{C}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$	-131	15	
	$\text{CO}_{2(g)} + 2 \text{H}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{C}_{(s)} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(g)}$	-93,6	16	

Elle entre en concurrence avec d'autres réactions qui peuvent se produire dans des conditions similaires telle que les réactions de vaporeformage, de formation du méthane et du méthanol ou encore la réaction de Boudouard ou de réduction de CO et CO₂ conduisant à la formation de carbone (tableau 1).

La réaction de conversion du gaz à l'eau n'est pas la réaction la plus favorable à 25°C. Il est donc difficile de réaliser cette réaction en s'affranchissant des réactions secondaires. Elle est cinétiquement défavorisée et nécessite l'utilisation d'un catalyseur qui devra présenter une bonne sélectivité vis-à-vis de la réaction désirée et permettre une vitesse suffisamment élevée de celle-ci. Il est donc important de déterminer une loi de vitesse qui régit la réaction.

La réaction de conversion du gaz à l'eau est étudiée depuis de nombreuses années. La modélisation cinétique de cette réaction a été déjà beaucoup étudiée en présence de catalyseurs classiques. De nombreux modèles sont basés sur une loi de puissance intégrant un facteur β qui tient compte de la réaction inverse (reverse Water Gas Shift, équations 17 et 18) [69][70][71].

$$r = k.CO^l.H_2O^m.CO_2^n.H_2^q.(1 - \beta) \quad \text{Equation 17}$$

$$\text{avec } \beta = \frac{CO_2.H_2}{K.CO.H_2O} \quad \text{Equation 18}$$

Ce modèle, qui ne tient pas compte de l'aspect mécanistique de la réaction, peut être utilisé dans le cas des réactions à haute et basse températures.

Dans l'industrie, cette réaction est réalisée en présence de catalyseurs et décomposée en deux étapes, une étape haute température favorisée cinétiquement et une étape basse température favorisée thermodynamiquement. L'étape réalisée à haute température se fait entre 300 et 500 °C [57][72][73][74] et celle à basse température entre 200 et 300 °C [57][73][74]. L'association des deux réacteurs permet de cumuler les avantages cinétiques (haute température) et thermodynamiques (basse température). Il a été montré que l'utilisation de deux réacteurs augmentait la conversion de CO par rapport à un réacteur unique et menait à une conversion totale de CO [75][76].

La réaction de conversion du gaz à l'eau peut être réalisée dans des conditions variables qui influencent l'activité du catalyseur utilisé.

L'étude de l'influence de la pression sur l'activité d'un catalyseur industriel ($\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$) a montré qu'une augmentation de la pression supérieure à 20-30 atmosphères menait à une amélioration de l'activité [77]. Pour cette raison, la réaction de conversion du gaz à l'eau est classiquement réalisée à l'échelle industrielle à des pressions comprises entre 25 et 35 bar [58]. Pourtant, l'utilisation d'un système mettant en jeu la réaction sous pression amène à des consommations énergétiques qu'il serait intéressant d'éliminer dans le contexte énergétique actuel.

La réaction de conversion du gaz à l'eau peut être réalisée à pression atmosphérique en présence d'un catalyseur optimisé mais cela implique de limiter au maximum les pertes de charge dans le réacteur. En effet, l'utilisation d'un réacteur à lit fixe, constitué de granulés ou de grains de faible granulométrie, provoque, d'une part, une surpression en amont du système et peut ainsi endommager ou perturber le bon fonctionnement d'appareils ou de systèmes présents avant le réacteur à lit fixe. D'autre part, la diminution de la pression entre l'amont et l'aval du lit catalytique provoque une augmentation de la vitesse de passage du flux réactionnel à travers le lit de catalyseur, réduisant ainsi le temps de contact et donc l'activité catalytique. Lors de l'utilisation d'un réacteur à lit fixe, des contraintes sont donc induites sur la taille des granulés ou grains de catalyseur et sur la hauteur du lit de catalyseur.

Dans notre cas, nous avons choisi de développer des catalyseurs actifs à pression atmosphérique. Le choix d'un support (mousse) pour le dépôt du catalyseur devra permettre de limiter la perte de charge. Différentes porosités seront étudiées de manière à associer une bonne activité du catalyseur et une faible perte de charge.

La température de réaction des réacteurs industriels est contrôlée pour ne pas dépasser 550 °C pour la réaction haute température et 350 °C pour la réaction basse température [62]. Une température trop importante mènerait à une désactivation trop rapide des catalyseurs par frittage des particules ainsi qu'à une limitation trop importante d'un point de vue thermodynamique. De plus, la libération d'énergie due à l'exothermicité de la réaction conduit à une augmentation de la température du réacteur (réacteur adiabatique dans les

procédés industriels). La température initiale ne doit pas être trop importante car la température finalement atteinte ne doit pas porter préjudice à l'activité du catalyseur. Il est donc important de développer des catalyseurs pour les étapes haute température et basse température qui soient actifs aux plus faibles température de chaque gamme.

Dans notre cas, nous étudierons l'influence de la température sur nos catalyseurs haute température et basse température et chercherons à définir une température idéale pour atteindre une importante conversion de CO sans désactivation des catalyseurs. Des températures de 450 °C pour le réacteur haute température et 300 °C pour le réacteur basse température seraient suffisamment élevées pour permettre une cinétique assez rapide de la réaction et donc une bonne conversion de CO mais pas trop élevées pour éviter le frittage des catalyseurs et des limitations thermodynamiques trop importantes.

Le rapport H_2O/CO a lui aussi une influence importante et son augmentation améliore la conversion de CO. Il est nécessaire de travailler en présence d'une quantité d'eau suffisante pour prévenir la sur-réduction du catalyseur haute température car la présence de fer métallique induit des réactions de formation de carbone ou de méthanation (équations 8 et 14 à 16) [78][79][80][81][82][83][62].

Dans le cas du catalyseur basse température, la présence d'eau permet de limiter la formation de carbone et donc la désactivation du catalyseur mais elle permet aussi de limiter l'apparition de réactions secondaires dans le cadre de la production d'hydrogène telles que la formation de méthanol (équation 12) [66] ou de méthane (équations 8 et 10).

Le rapport H_2O/CO permettant de limiter les réactions secondaires est supérieur 2 [84][62] dans le cas du réacteur haute température comme pour le réacteur basse température.

L'eau ajoutée au mélange réactionnel dans les conditions industrielles nécessite une étape de vaporisation qui est coûteuse en énergie. Il est donc important de déterminer les conditions optimales quant à la quantité d'eau nécessaire pour éliminer les réactions

secondaires, phénomènes de sur-réduction et désactivation des catalyseurs tout en évitant une consommation énergétique liée à un ajout excessif d'eau.

Dans notre cas, nous étudierons l'influence du rapport H_2O/CO de manière à déterminer une quantité d'eau suffisante pour favoriser la réaction de conversion du gaz à l'eau et limiter les consommations énergétiques nécessaires à la vaporisation de l'eau. Un rapport H_2O/CO compris entre 1,45 et 3 devrait remplir ces conditions.

III.2. Catalyseurs haute et basse température

III.2.1. Catalyseurs haute température

Le fer est un matériau très intéressant du fait de ses multiples états d'oxydation permettant la catalyse de nombreuses réactions chimiques. Les principales réactions de catalyse hétérogène réalisées en présence de fer sont le reformage des goudrons [85][86][87][27] en présence de la phase Fe^0 , la réaction de Fischer-Tropsch [60][88][89] en présence de la phase Fe_xC ou Fe^0 [90][88][91], la réaction de décomposition du méthane [92][93][94] en présence de la phase Fe^0 et la réaction de conversion du gaz à l'eau [57][95][96] en présence de la phase Fe_3O_4 .

C'est également un matériau non toxique, il ne pose donc pas de problème de traitement des déchets lors de l'élimination des catalyseurs en fin de vie dans le cadre de réactions à l'échelle industrielle.

Le catalyseur $Fe_2O_3-Cr_2O_3$ est le plus communément utilisé pour la réaction de conversion du gaz à l'eau à haute température. L'hématite se réduit en magnétite qui est la phase active pour la réaction (équations 19 et 20) [57]



La magnétite adopte une structure de type cubique à faces centrées (figure 6) dans laquelle les sites octaédriques sont occupés par des ions Fe^{3+} et Fe^{2+} alors que les sites tétraédriques sont occupés exclusivement par des ions Fe^{2+} [57][97].

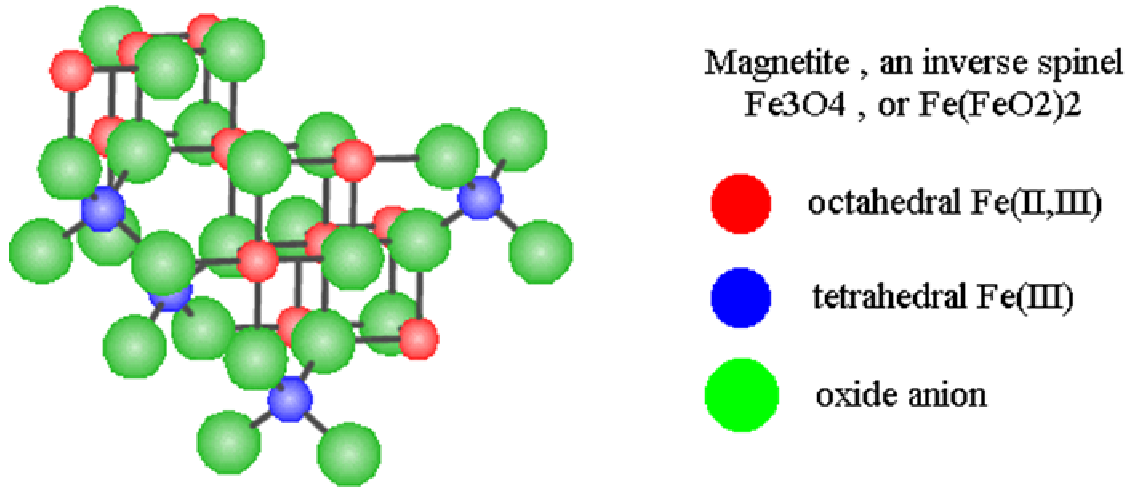


Figure 6 : Structure de la magnétite [98].

Les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} localisés dans les sites octaédriques se comportent comme un couple d'oxydoréduction et permettent, par oxydation de Fe^{2+} en Fe^{3+} , la dissociation de H_2O pour produire H_2 . Les ions Fe^{3+} sont ensuite réduits en Fe^{2+} par CO (ou H_2) pour produire CO_2 (ou H_2O) (équation 21 et 22) [97].



Le catalyseur contient 80 à 90 % massique de Fe_2O_3 et 8 à 10% massique de Cr_2O_3 [57][97]. L'utilisation d'hématite pure lors de la réaction de conversion du gaz à l'eau provoque une désactivation du catalyseur par frittage des particules. L'utilisation d'un promoteur tel que Cr_2O_3 sous forme de solution solide avec Fe_2O_3 se traduit par la substitution d'un ion Fe^{3+} par un ion Cr^{3+} dans la maille de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et permet ainsi d'améliorer les qualités intrinsèques du catalyseur et de réduire le frittage [57]. Il a été montré que la désactivation est plus importante et l'activité inférieure dans le cas d'un catalyseur ne contenant pas de promoteur [72]. L'oxyde de chrome joue donc un rôle structurant et texturant [97].

La toxicité de l'oxyde de chrome a mené au développement de catalyseurs exempts de chrome [99][84][72].

Des métaux tels que Ce, Zr, Mg, Zn, La, Mn, Cu, Al, Co, Ni, Zn, Hg, Ag, Pb, Ba, Rh sont utilisés pour remplacer le chrome [57][72][97][100][101][102][103][104]. Leur activité comme promoteur est variable. Certains promoteurs induisent une activité du catalyseur très limitée voire inexistante [72][100]. D'autres promoteurs comme la cérine présentent des caractéristiques très intéressantes dans le cadre de la réaction de conversion du gaz à l'eau.

La cérine adopte une structure de type fluorite dans laquelle les ions Ce^{4+} forment un réseau cubique à faces centrées et les ions O^{2-} occupent les sites tétraédriques (figure 7) [105].

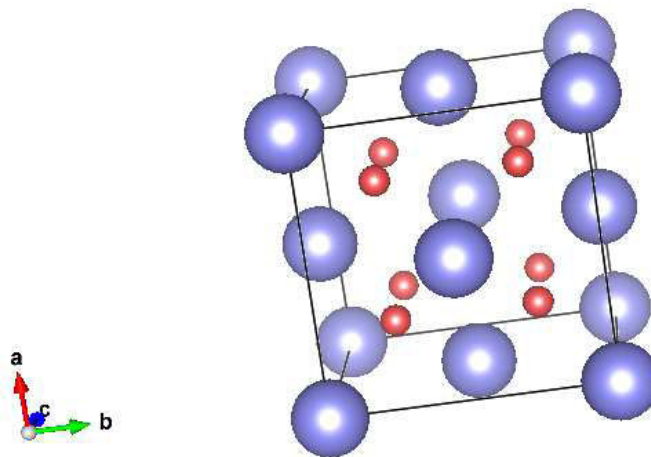


Figure 7 : Structure fluorite de la cérine : Ce^{4+} en violet et O^{2-} en rouge.

La cérine présente une forte capacité à échanger de l'oxygène avec le milieu qui l'entoure, ce qui lui confère des propriétés de stockage d'oxygène OSC (oxygen storage capacity) [106][107][108][105][109][110][111][112][113][114] qui peuvent être très intéressantes pour optimiser l'activité catalytique en conservant le catalyseur sous sa forme oxydée ou en limitant la formation de coke (équations 14 à 16 [78][79][80][81][82][83]) au cours de la réaction [113][114].

En l'absence ou en présence d'oxydant, la réaction d'oxydation du carbone peut se faire selon les équations 23 et 24 [113][114].



Le départ d'un ion O^{2-} permet de conserver la neutralité électrique et de créer la lacune d'oxygène. La lacune formée dans la maille de cérine lors de l'oxydation du carbone induit une mobilité encore plus rapide de l'oxygène qui est rendue possible grâce à la réduction d'un ion Ce^{4+} en Ce^{3+} .

L'intégration de zircone dans la structure de la cérine conduit à la formation d'une solution solide de cérine-zircone $Ce_xZr_{1-x}O_2$ qui adopte la même structure de type fluorite pour des valeurs de x supérieures à 0,8. L'addition de zircone à la cérine permet une stabilisation thermique qui limite les phénomènes de frittage. La présence de zirconium stabilise les défauts structuraux de la cérine-zircone réduite [115]. De plus, le coefficient d'expansion chimique est plus faible lorsque la zircone est présente dans la maille de la cérine. Cela engendre une contraction de la maille moins importante lorsque la lacune d'oxygène se forme, donc une pression moins importante sur le matériau et une plus grande résistance physique [116]. La zircone offre aussi une optimisation des propriétés de stockage et de mobilité de l'oxygène [117][105][109][118][119][120]. En effet, la présence de zircone sous la forme Zr^{4+} dans la structure facilite la réduction de Ce^{4+} en Ce^{3+} et augmente ainsi la mobilité de l'oxygène.

L'utilisation de la cérine dans nos catalyseurs à base de fer permettrait de s'affranchir de la toxicité de l'oxyde de chrome couramment utilisé dans ce type de catalyseurs pour la réaction de conversion du gaz à l'eau à haute température. De plus, ces matériaux apporteraient des propriétés intéressantes dans le cadre de cette réaction telles que le stockage de l'oxygène (limitation de la formation de coke, réserve d'oxygène au cours de la réaction, aide au maintien du catalyseur dans sa phase active oxydée), la stabilisation du catalyseur et la dispersion des particules de catalyseur (stabilisation thermique, limitation du frittage des particules). L'utilisation de cérine-zircone permettrait une optimisation de ces propriétés (stockage de l'oxygène, stabilisation thermique) importantes pour le développement de nos catalyseurs.

III.2.2. Catalyseurs basse température

Dans le cadre de la réaction de conversion du gaz à l'eau à basse température, nous distinguons les catalyseurs à base de Pt et d'Au (parfois Rh, Ru et Pd) souvent supportés sur des oxydes partiellement réductibles tels que la cérine, la zircone, l'oxyde de titane ou un mélange de ces oxydes [57][73][121][122][123][124][125][126][127][128][129][130][131]. Leur température d'activité se situe entre 200 et 350 °C. Le métal le plus utilisé à l'échelle industrielle reste le cuivre, actif sous sa forme métallique [57][132][133][134][135][136][137], avec une température d'activité allant de 200 à 300 °C. Il est généralement présenté sous la forme Cu-ZnO-Al₂O₃. Le promoteur ZnO permet de stabiliser le catalyseur et donc de limiter la désactivation due à un frittage rapide du cuivre et à une diminution de la surface spécifique du catalyseur lors de son activation (réduction de CuO en Cu⁰) [57][138]. Il a été montré que le rapport optimal Cu/Zn était de 0,4 et que la méthode de préparation avait une importance capitale pour l'activité des catalyseurs [139][140]. Le support alumine joue également un rôle dans le retardement de la désactivation du catalyseur car il retarde le grossissement des particules de cuivre [57].

De nouveaux types de promoteurs tels que Ce, Si, Al, Fe, Zr [141][142][138][143] ou encore d'autres supports tels que MgO, SiO₂-Al₂O₃, SiO₂-MgO, β-zéolite ou CeO₂ [144] ont été étudiés. Ils permettent eux aussi de limiter la désactivation du catalyseur et présentent des activités variables. Des promoteurs tels que la cérine, la zircone ou une solution solide de cérine-zircone montrent des résultats très intéressants dus à leur capacité de stockage de l'oxygène qui permet de fortes interactions entre le cuivre et l'oxyde, diminuant ainsi la température de réduction du cuivre [145][146]. Ces promoteurs mènent aussi à une grande dispersion des particules de cuivre qui est bénéfique lors de la réaction de conversion du gaz à l'eau. La présence des lacunes d'oxygène joue également un rôle important lors de la dissociation de l'eau, améliorant les performances du catalyseur [146][147][148].

L'utilisation de la cérine-zircone ou de la cérine dans les catalyseurs à base de cuivre est intéressante pour notre travail grâce aux capacités de stockage d'oxygène de ces matériaux (réduction du cuivre à une température plus faible qui sera donc actif à une température plus faible, aide lors du mécanisme de la réaction) et à la stabilisation des particules (plus grande dispersion des particules de cuivre, stabilisation thermique).

III.2.3. Conclusion

Dans le cadre de la réaction de conversion du gaz à l'eau, le développement de catalyseurs haute et basse températures moins toxiques que ceux couramment utilisés de manière industrielle est une priorité.

Le fer est un matériau non toxique. Nous avons choisi de l'associer à un promoteur composé de cérine-zircone ou de cérine qui permettra de limiter la toxicité et d'apporter des propriétés intéressantes telles que la mobilité d'oxygène pour limiter le dépôt de carbone et aider à conserver le catalyseur sous sa phase active ou la stabilisation thermique pour limiter le frittage des particules.

Le cuivre, également non toxique, peut également être associé à un promoteur de cérine-zircone ou de cérine qui apportera ses propriétés de stockage d'oxygène permettant une réduction en phase active à plus faible température et de stabilisation thermique pour moins de frittage et une meilleure stabilité de l'activité catalytique.

III.3. Mise en forme

III.3.1. Méthodes de préparation des catalyseurs haute température

Des propriétés particulières liées à la formation de très petites particules, à une grande dispersion, ou à la formation de solutions solides, sont conditionnées par la méthode de préparation des catalyseurs. Ils peuvent être préparés sous forme massique avec ou sans promoteurs ou déposés sur un support qui peut apporter des propriétés particulières.

III.3.1.1. Catalyseurs massiques

Les catalyseurs classiques à base de fer pour la réaction de conversion du gaz à l'eau à haute température sont préparés par des voies permettant d'obtenir la phase oxydée Fe_2O_3 ou directement la phase active Fe_3O_4 . Ces voies de synthèse sont décrites ici :

La coprécipitation : Cette méthode permet d'obtenir des catalyseurs sous leur forme oxydée (Fe_2O_3) contenant des promoteurs (Cr, Cu, Zr, Ce, ...). Les précurseurs sont dissouts dans l'eau distillée. Une solution d'hydroxyde de sodium est ajoutée pour provoquer la précipitation des espèces à pH basique et la suspension résultante est portée à reflux. Le précipité formé est filtré, lavé, séché puis calciné [149][150][151][152][153].

L'oxydation-précipitation : Les précurseurs sont dissous dans l'eau distillée. La solution est oxydée par bullage d'air dans le système puis une solution de NH_4OH ou de NaOH est ajoutée pour ajuster le pH et provoquer la précipitation des espèces. Le solide est filtré, lavé et séché [152][154][155]. Cette méthode permet l'obtention le catalyseur directement sous sa forme active Fe_3O_4 et l'ajout de promoteurs.

La décomposition thermique : Une solution contenant un précurseur de Fe(III) subit un traitement thermique sous air conduisant à la forme oxydée Fe_2O_3 du catalyseur [155].

La méthode par pyrolyse : Les précurseurs sont dissous dans l'éthylène glycol. La solution est chauffée pour obtenir un gel qui subit un traitement thermique sous air. La décomposition du précurseur provoque une atmosphère réductrice qui induit la réduction partielle de Fe^{III} en Fe^{II} et la formation du catalyseur dans sa forme active Fe_3O_4 [155][156][157][158].

La synthèse sonochimique : Des nanoparticules de Fe_3O_4 sont obtenues par sonication de l'acétate de fer(II) sous un flux de gaz inerte [159].

Les catalyseurs préparés par ces différentes voies sont massiques (bulk) et représentent la grande majorité des catalyseurs pour la réaction de conversion du gaz à l'eau haute température. Ils peuvent être conditionnés sous forme de pellets pour des applications industrielles.

III.3.1.2. Catalyseurs supportés

Certains catalyseurs pour la réaction de conversion du gaz à l'eau haute température sont déposés sur des supports de type alumine [160] ou charbon [76]. L'alumine permet une bonne dispersion des particules de catalyseur grâce à sa surface spécifique élevée (de l'ordre de $300 \text{ m}^2/\text{g}$ pour l'alumine γ) et la dureté du matériau permet une bonne résistance. Le charbon est un support peu cher qui peut être éliminé très facilement après désactivation du catalyseur [161]. Le graphène peut aussi être utilisé comme support [162]. Il présente une surface spécifique élevée (jusqu'à $2600 \text{ m}^2/\text{g}$), une porosité très développée et des propriétés de stabilité mécanique et thermique.

Diverses méthodes peuvent être utilisées pour le dépôt des catalyseurs sur un support.

L'imprégnation par voie humide : Le support est mis en suspension dans une solution contenant le précurseur du catalyseur (par exemple nitrate de fer) et éventuellement le précurseur d'un promoteur à adjoindre au catalyseur [160]. Le solide résultant est séché et calciné [163][76][160].

L'imprégnation à humidité naissante : Les pores du support sont remplis avec une solution contenant le précurseur du catalyseur. Le solide est séché puis calciné [161].

Méthode sol-gel : Une solution sol-gel contenant les précurseurs du catalyseur est utilisée comme solution d'imprégnation. Une étape de séchage puis de calcination mènent à l'obtention du catalyseur déposé sur le support [164].

Le dépôt chimique en phase vapeur : Le support est exposé au précurseur sous forme gazeuse. Le dépôt de catalyseur est généré lors de la décomposition ou de la réaction du précurseur à la surface du support [163].

La projection thermique : Le catalyseur en petites particules (liquides, pâteuses ou solides) est projeté sur le support grâce à un gaz vecteur. Dans le cas d'un catalyseur sous forme liquide ou pâteuse, le gaz vecteur ou une autre source d'énergie telle qu'un arc électrique ou une flamme peuvent être utilisés pour faire fondre le catalyseur [163].

Il est important de noter que les catalyseurs supportés représentent une minorité dans le cadre de la réaction de conversion du gaz à l'eau à haute température.

III.3.2. Utilisation de mousses

L'utilisation de mousses ou de monolithes permet de diminuer le phénomène de pertes de charge. En effet, les pores présents dans les mousses ainsi que les canaux présents dans les monolithes vont permettre un passage plus facile du fluide réactionnel à travers le catalyseur [47][165][166][167][168][169][170][171]. La morphologie des pores et leur taille ont une influence sur le phénomène de perte de charge.

Au cours de réactions exothermiques telles que la conversion du gaz à l'eau, des points chauds peuvent se former dans le lit catalytique. Ces phénomènes peuvent perturber l'activité du catalyseur par désactivation (frittage), baisse de conversion et/ou de sélectivité. La présence de pores ou de canaux permet de limiter la présence de ces points chauds. De plus la diffusion de la chaleur se fait de manière différente entre les supports possédant une faible conductivité thermique et ceux possédant une forte conductivité thermique qui permet de dissiper l'excédent de chaleur et de limiter ces phénomènes [172][173].

Les mousses ou monolithes métalliques [52] [171] (Aluminium ou FeCralloy par exemple) possèdent une conductivité thermique très intéressantes. La structure métallique facilite le transfert axial de la chaleur et limite l'apparition de points chauds. Cependant, l'accroche des différentes phases (wash-coat ou catalyseur par exemple) y est difficile.

Les supports en matériaux céramique [171][174] (Alumine ou cordiélite par exemple) possèdent une faible conductivité thermique mais l'accroche des différentes phases y est beaucoup plus facile grâce à leur surface oxydée plus rugueuse [169]. De plus, les matériaux céramiques possèdent une résistance mécanique élevée.

Dans le cadre de notre travail, nous avons choisi de privilégier la facilité du dépôt sur les supports et leur résistance mécanique. Nous utiliserons donc l'alumine qui permet de déposer des quantités de catalyseur plus importantes pour une meilleure activité. La porosité des supports devrait limiter la formation de points chauds.

III.3.3. Méthodes de dépôt des catalyseurs sur mousses

Les méthodes de préparation des catalyseurs sur mousse varient de celles utilisées pour la préparation des catalyseurs sous forme de poudre. Diverses méthodes peuvent être utilisées pour réaliser un dépôt sur une mousse et plusieurs paramètres entrent alors en jeu pour l'obtention d'un dépôt homogène, bien ancré, de masse et d'épaisseur suffisante.

Le matériau qui compose la mousse ou le monolithe possède des propriétés particulières influençant les caractéristiques du catalyseur final ou influençant la procédure de dépôt. Les supports céramiques possèdent de faibles taux de dilatation et une grande compatibilité chimique avec un grand nombre de composés [169][175].

Un traitement de surface préliminaire au dépôt sur matériaux céramiques tel qu'une oxydation thermique [164] peut être effectué pour augmenter la porosité, la rugosité et la surface du support et favoriser l'accroche d'un dépôt. L'oxydation thermique peut être utilisée pour des supports tels que l'alumine ou l' α -SiC pour la formation d'une couche d'oxyde en surface.

Les principales méthodes de dépôt sont présentées ici :

L'imprégnation par voie humide [164][176][172] est un processus au cours duquel la mousse à enduire est immergée dans une solution contenant les précurseurs métalliques. Après séchage, une étape de calcination est nécessaire à l'obtention de l'espèce sous sa forme oxyde. Cette méthode permet le dépôt de nombreux oxydes (Al_2O_3 , CeO_2 , Co_3O_4 ,...) de manière simple. Des paramètres tels que la concentration de la solution ou sa viscosité influencent l'homogénéité et l'épaisseur du dépôt mais l'utilisation possible d'un solvant aqueux en fait une méthode intéressante pour des applications industrielles. Le séchage possède une importance capitale quant à l'homogénéité du dépôt.

L'imprégnation à humidité naissante [176] est une méthode issue de la méthode d'imprégnation par voie humide. Le processus est réalisé de telle sorte que seul le volume de solution nécessaire au remplissage des pores de la mousse soit mis en contact avec celle-ci. De même que précédemment, une étape de calcination permet la décomposition des précurseurs métalliques en leurs oxydes métalliques. Cette méthode permet le dépôt de

nombreux oxydes (Al_2O_3 , CeO_2 , Co_3O_4 ,...). Les pores du support doivent être suffisamment petits pour permettre la rétention du solvant et la mise en œuvre est plus difficile que dans le cas de l'imprégnation humide (trempage). L'utilisation possible d'un solvant aqueux est intéressante pour des applications industrielles. Le séchage est une étape très importante pour l'homogénéité du dépôt.

La solution sol gel [164][176] est une méthode de préparation qui découle directement de la méthode de préparation par sol gel pour les catalyseurs ou supports sous forme de poudre [105][177]. Le support est immergé dans la solution après gélification (gel). Une augmentation de la viscosité du gel (gélification plus élevée, vieillissement plus long) provoque une épaisseur de dépôt plus importante. Une étape de calcination permet de décomposer les précurseurs de la solution sol gel pour obtenir les oxydes sur le support. Cette méthode permet le dépôt de nombreux oxydes (Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 ,...) ou d'oxydes mixtes tels que la cérine-zircone sur une épaisseur d'environ 10 μm . L'utilisation de solvants non aqueux peut rendre cette méthode plus difficile à appliquer à une échelle industrielle, mais elle offre l'avantage de permettre la formation d'oxydes mixtes sur le support.

La suspension [164][176][178] est un procédé qui met en jeu un solide sous forme de poudre (catalyseur ou support du catalyseur), un liant, un acide et le solvant (souvent l'eau). Les particules à déposer sont mises en suspension dans le solvant et la suspension est maintenue stable grâce au liant. L'acide permet d'ajuster le pH pour optimiser le dépôt (quantité déposée et accroche). Certains paramètres tels que la taille des particules en suspension, le pH de la suspension et la concentration des différents éléments revêtent une grande importance pour le contrôle de l'adhésion, de la quantité de dépôt et de l'épaisseur du dépôt. L'étape de dépôt peut être suivie d'une étape de calcination. La suspension est largement utilisée à grande échelle mais un grand nombre de paramètres doivent être contrôlés pour obtenir un dépôt homogène (taille des particules, acidité, viscosité). Cette méthode permet le dépôt de nombreux oxydes ou métaux (CuO , TiO_2 , Al_2O_3 , Pd , ZnO , CeO_2 ,...) sur des épaisseurs généralement comprises entre 1 et 100 μm ou sur des épaisseurs beaucoup plus importantes en fonction des besoins (400-600 μm).

Le dépôt-précipitation [176] est réalisé par dissolution d'un sel métallique dans un solvant. Le support est plongé dans la solution et l'addition de NaOH provoque la précipitation du

premier sel et son dépôt sur le support. Cette méthode permet de déposer de nombreux oxydes (NiO , Al_2O_3 ,...). Elle nécessite un flux de solvant constant au cours de la précipitation car la présence des pores peut provoquer une inhomogénéité de concentration des différents sels en solution (mauvais mélange) induisant une inhomogénéité du dépôt.

La solution colloïdale [176] est réalisée de manière similaire à la suspension. La solution colloïdale est introduite dans les pores. L'excès de solution est évacué et le solide est séché puis calciné. Cette méthode permet d'obtenir des dépôts de très faible épaisseur (environ 90 nm). La solution contient des particules colloïdales très petites (exemple α -alumine colloïdale 50 nm) et est donc difficile à obtenir en grande quantité pour des préparations industrielles (cout des solutions colloïdales).

Le dépôt par électrophorèse [164] est un procédé qui provoque le dépôt de particules colloïdales chargées en suspension par passage d'un courant. Le support joue le rôle d'une électrode (cathode), l'autre électrode étant une feuille d'aluminium ou d'acier. L'épaisseur du dépôt peut être contrôlée par ajustement du courant appliqué ou par la distance entre les électrodes. Cette méthode est généralement utilisée pour déposer une couche d'alumine poreuse. Le dépôt obtenu est régulier et de faible épaisseur (2 à 4 μm).

La vaporisation [164][178] est une voie de préparation qui découle de la méthode par suspension. Plutôt que d'immerger le support dans une suspension, celle-ci est vaporisée sur le support. Une étape de séchage et une étape de calcination suivent ce processus de vaporisation. Cette méthode permet le dépôt de nombreux métaux ou oxydes (CuO , TiO_2 , Al_2O_3 , Pd, ZnO , CeO_2 ...) sur de faibles épaisseurs (environ 1 μm). Des équipements spécifiques sont nécessaires pour la vaporisation sur le support, rendant cette méthode difficile à adapter à l'échelle industrielle.

Le dépôt électrochimique [164] est un procédé qui met en jeu des solutions ioniques, contenant des sels métalliques. Un courant est appliqué, provoquant une charge négative sur l'objet à enduire. Les cations présents dans la solution vont entrer en contact avec le support et se réduire au contact des électrons (charge négative) induisant la formation d'une couche métallique. Ce procédé est suivi d'une étape de calcination. Cette méthode permet de réaliser des dépôts métalliques pouvant ensuite être oxydés (dépôt d'Al, oxydation en

Al₂O₃ poreuse). Il est possible de contrôler l'épaisseur du dépôt et d'obtenir un dépôt régulier de 100 à 120 µm.

Le placage électrolytique [164] est similaire au dépôt électrochimique, cette méthode met en jeu des solutions ioniques. Une réaction d'oxydoréduction à la surface du support à enduire va provoquer le dépôt des espèces. L'application d'un courant n'est pas nécessaire, il est remplacé par l'utilisation d'un agent réducteur tel que le formaldéhyde. Cette méthode généralement utilisée pour réaliser un dépôt métallique (Ag, Pd...) peut conduire à des dépôts inhomogènes (dépôt à la base des pores).

Certaines méthodes de préparation permettant d'obtenir des résultats très intéressants à l'échelle du laboratoire sont difficiles à mettre en œuvre à plus grande échelle. Il est donc nécessaire de considérer l'application du catalyseur pour décider de la méthode de préparation à utiliser. Dans notre cas, les catalyseurs qui seront développés en laboratoire devront être préparés à plus grande échelle pour être testés dans des conditions industrielles. Il est donc important de choisir des méthodes de préparation qui pourront être adaptées à une mise à grande échelle en conservant les paramètres de préparation optimisés en laboratoire. De plus, la méthode choisie devra aussi permettre le dépôt des phases d'intérêt : cérine-zircone, cérine, oxyde de fer et oxyde de cuivre, de manière homogène et reproductible.

Les méthodes de dépôt-précipitation, solution colloïdale, dépôt par électrophorèse, vaporisation, dépôt électrochimique et placage électrolytique sont écartées car elles nécessitent une adaptation lors de préparation à grande échelle qui est trop complexe pour nos moyens en laboratoire ou ne permettent pas d'obtenir les oxydes désirés. La méthode de suspension est aussi écartée à cause des différents paramètres impliqués dans l'homogénéité du dépôt.

Les méthodes d'imprégnation par voie humide et imprégnation à humidité naissante sont adaptables à grande échelle. De plus, les précurseurs des oxydes désirés peuvent être dissous dans l'eau à diverses concentrations. L'utilisation d'un tel solvant permet de minimiser les impacts économiques et environnementaux des préparations de nos catalyseurs à grande échelle.

La méthode utilisant la voie sol gel est également retenue. Elle est plus difficile à mettre en œuvre dans de grandes proportions (préparation d'une grande quantité de sol gel, solvant non aqueux) mais permet la formation d'oxydes mixtes comme la cérine-zircone sur le support.

IV. Objectifs du travail

IV.1. Le contrat UNIfHY

Le projet UNIfHY (UNIQUE gasifier for hydrogen production, FP7/2007-2013, n° d'agrément 299732) [179] est un projet européen regroupant des partenaires industriels (PALL Filtersystems GmbH Werk Schumacher, EPC, HyGear, Air Liquide) et académiques (CIRPS et Unistra) (figure 8).



Figure 8 : Partenaires impliqués dans le projet européen UNIfHY.

Il a pour but la production d'hydrogène pur en continu par vapogazéification de la biomasse et purification (conversion du gaz à l'eau et adsorption modulée en pression) pour une utilisation dans des piles à combustible à membrane échangeuse d'ions (électrolyte polymère).

Un schéma du procédé (figure 9) permet de détailler les différents points clés :

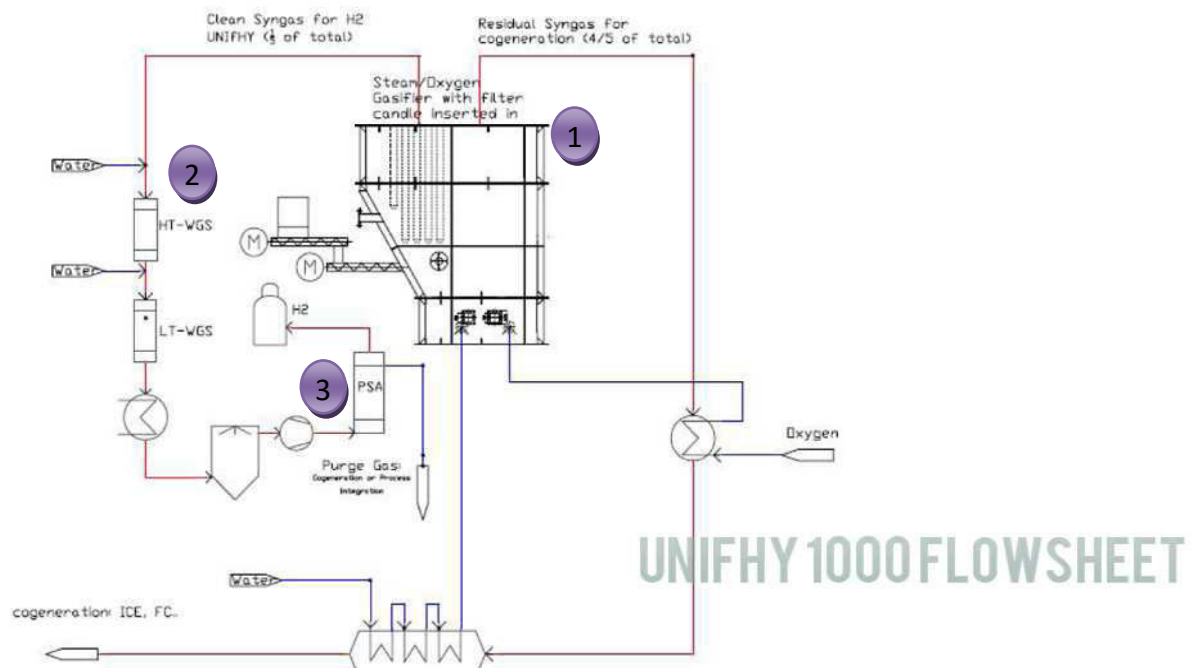


Figure 9 : Schéma du procédé complet permettant la production d'hydrogène en continu.

1. La biomasse est gazéifiée en présence de l'agent de gazéification O_2/H_2O dans un réacteur à lit fluidisé. La technologie des « filter candles » permet une purification du gaz de synthèse directement dans le réacteur de gazéification par reformage des goudrons et filtration des particules et résidus (technologies issues de précédents contrats européens dont le contrat UNIQUE 7FP-ENERGY-2007-211517). Le reformage des goudrons et du méthane est aussi mis en œuvre directement dans le réacteur de gazéification grâce à la présence de matériaux réfractaires (olivine) qui supportent les catalyseurs.
2. Les unités pour la réaction de conversion du gaz à l'eau à haute température puis à basse température permettent une augmentation de la production d'hydrogène et le début de sa purification par conversion du CO en CO_2 .

3. L'unité d'adsorption modulée en pression (Pressure Swing Adsorption) sépare l'hydrogène des gaz restants dans le mélange. L'hydrogène pur est stocké pour pouvoir être utilisé comme combustible.

Une part du gaz de synthèse ainsi que les gaz séparés de l'hydrogène lors de l'étape d'adsorption modulée en pression sont recyclés pour cogénération et permettent, par des systèmes de transfert de chaleur, de vaporiser l'eau nécessaire au bon déroulement de la gazéification et de la réaction de conversion du gaz à l'eau. Ces gaz qui contiennent toujours de l'énergie (présence d'H₂, CH₄, CO) peuvent aussi être brûlés pour produire une part de l'électricité nécessaire au fonctionnement du procédé.

IV.2. Objectifs de la thèse

Les objectifs de cette thèse consistent en :

- L'élaboration (préparation et caractérisation) de catalyseurs à base de fer pour la réaction de conversion du gaz à l'eau à haute température, déposés sur des mousses d'alumine permettant la limitation de la perte de charge dans le système et donc un travail facilité à pression atmosphérique en amont. Les méthodes de préparation, paramètres étudiés et résultats de caractérisation seront présentés dans le chapitre II.
- L'évaluation de l'activité catalytique des catalyseurs haute température pour la réaction de conversion du gaz à l'eau. De nombreux paramètres ont été étudiés pour connaître les conditions optimales d'utilisation de ces catalyseurs. Ils seront présentés avec les résultats obtenus pour les catalyseurs haute température dans le chapitre III.
- L'élaboration (préparation et caractérisation) de catalyseurs à base de cuivre pour la réaction de conversion du gaz à l'eau à basse température également déposés sur des mousses d'alumine pour la limitation de la perte de charge dans le système. Les méthodes de préparation et les résultats de caractérisations seront présentés dans le chapitre IV.
- L'évaluation de l'activité catalytique des catalyseurs basse température pour la réaction de conversion du gaz à l'eau et l'étude de divers paramètres pour définir les conditions

optimales d'utilisation de ces catalyseurs. Les résultats de réactivité seront présentés dans le chapitre IV ainsi que l'étude du couplage haute température/basse température.

- L'étude cinétique qui doit permettre de définir des lois de vitesse régissant la réaction en présence du catalyseur haute température et du catalyseur basse température. L'étude et les calculs relatifs à la cinétique des réactions de conversion du gaz à l'eau observée sur les catalyseurs haute température et basse température seront présentés dans le chapitre V.
- La transposition à grande échelle des catalyseurs sélectionnés qui devront être utilisables et actifs en sortie du gazéifieur pilote 1MW de l'ENEA en Italie sera présentée dans le chapitre VI.

Références bibliographiques :

- [1] CDC Climat Recherche, "chiffres clés du climat en France et Monde," *Repères*, **2015**.
- [2] N. Tanaka, "International Energy Agency. Energy Technology Perspectives 2010. Scenarios & Strategies to 2050. (référence du 11-05-2015) disponible gratuitement sur <http://www.iea.org/publications/freepublications/>," 2010. [Online]. Available: http://www.oecd-ilibrary.org.ezproxy.library.uq.edu.au/energy/energy-technology-perspectives-2010_energy_tech-2010-en.
- [3] "<http://www.observe-er.org/observe-er/html/inventaire/Fr/preface.asp>," 2013. .
- [4] "<http://www.developpement-durable.gouv.fr>." .
- [5] R. Baños, F. Manzano-Agugliaro, F. G. Montoya, C. Gil, A. Alcayde, and J. Gómez, "Optimization methods applied to renewable and sustainable energy: A review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **2011**, vol. 15, 1753.
- [6] H. Danner and R. Braun, "Biotechnology for the production of commodity chemicals from biomass," *Chem. Soc. Rev.*, **1999**, vol. 28, 395.
- [7] E. S. Lipinsky, "Chemicals from biomass : petrochemical substitution options.," *Science*, **1981**, vol. 212, 1465.
- [8] R. A. Sheldon, "Green and sustainable manufacture of chemicals from biomass : state of the art," *Green Chem.*, **2014**, vol. 16, 950.
- [9] F. Passos and I. Ferrer, "Microalgae conversion to biogas : thermal pretreatment contribution on net energy production.," *Environ. Sci. Technol.*, **2014**, doi : 10.1021/es500982v.
- [10] H. Balat and E. Kirtay, "Hydrogen from biomass - Present scenario and future prospects," *Int. J. Hydrogen Energy*, **2010**, vol. 35, 7416.
- [11] E. David, "Valorization of residual biomass by thermochemical processing," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **2013**, vol. 104, 260.
- [12] X. Deglise and A. Donnot, "Bois énergie," *Tech. l'ingénieur*, **2008**, vol. BE 8 535, 1.
- [13] A. Demirbaş, "Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals," *Energy Convers. Manag.*, **2001**, vol. 42, 1357.
- [14] A. V. Bridgwater, D. Meier, and D. Radlein, "An overview of fast pyrolysis of biomass," *Org. Geochem.*, **1999**, vol. 30, 1479.
- [15] C. A. C. Sequeira, P. S. D. Brito, A. F. Mota, J. L. Carvalho, L. F. F. T. T. G. Rodrigues, D. M. F. Santos, D. B. Barrio, and D. M. Justo, "Fermentation, gasification and pyrolysis of carbonaceous residues towards usage in fuel cells," *Energy Convers. Manag.*, **2007**, vol. 48, 2203.
- [16] L. Zhang, C. (Charles) Xu, and P. Champagne, "Overview of recent advances in thermochemical conversion of biomass," *Energy Convers. Manag.*, **2010**, vol. 51, 969.
- [17] G. Maschio, C. Koufopoulos, and A. Lucchesi, "Pyrolysis, a promising route for biomass utilization," *Bioresour. Technol.*, **1992**, vol. 42, 219.
- [18] D. Mohan, C. U. Pittman, and P. H. Steele, "Pyrolysis of Wood / Biomass for Bio-oil : A Critical Review," *Energy Fuel*, **2006**, vol. 20, 848.
- [19] J. Yanik, C. Kornmayer, M. Saglam, and M. Yüksel, "Fast pyrolysis of agricultural wastes: Characterization of pyrolysis products," *Fuel Process. Technol.*, **2007**, vol. 88, 942.

- [20] S. Bensaid, R. Conti, and D. Fino, "Direct liquefaction of ligno-cellulosic residues for liquid fuel production," *Fuel*, **2012**, vol. 94, 324.
- [21] Y. Solantausta, N. O. Nylund, M. Westerholm, T. Koljonen, and A. Oasmaa, "Wood-pyrolysis oil as fuel in a diesel-power plant," *Bioresour. Technol.*, **1993**, vol. 46, 177.
- [22] R. Van Den Broek, A. Faaij, and A. Van Wijk, "Biomass Combustion for Power Generation," *Biomass and Bioenergy*, **1996**, vol. 11, 271.
- [23] I. Obernberger, "Decentralized biomass combustion: state of the art and future development11Paper to the keynote lecture of the session ``Processes for decentralized heat and power production based on combustion'' at the 9th European Bioenergy Conference, June 1996, Copen," *Biomass and Bioenergy*, **1998**, vol. 14, 33.
- [24] P. Aznar, M. Caballero and J. Gil, "Biomass gasification in atmospheric and bubbling fluidized bed : Effect of the type of gasifying agent on the product distribution," *Biomass and Bioenergy*, **1999**, vol. 17, 389.
- [25] N. H. Florin and A. T. Harris, "Enhanced hydrogen production from biomass with in situ carbon dioxide capture using calcium oxide sorbents," *Chem. Eng. Sci.*, **2008**, vol. 63, 287.
- [26] P. Mckendry "Energy production from biomass (part 3) : gasification technologies," *Bioresour. Technol.*, **2002**, vol. 83, 55.
- [27] M. Virginie, C. Courson, D. Niznansky, N. Chaoui, and A. Kiennemann, "Characterization and reactivity in toluene reforming of a Fe/olivine catalyst designed for gas cleanup in biomass gasification," *Appl. Catal. B Environ.*, **2010**, vol. 101, 90.
- [28] C. Frau, F. Ferrara, A. Orsini, and A. Pettinau, "Characterization of several kinds of coal and biomass for pyrolysis and gasification," *Fuel*, **2014**, vol. 152, 138.
- [29] C. Li and K. Suzuki, "Tar property, analysis, reforming mechanism and model for biomass gasification - An overview," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **2009**, vol. 13, 594.
- [30] M. Virginie, "Elaboration et développement d'un catalyseur Fe/olivine pour le vaporéformage de molécules modèles de goudrons formés lors de la gazéification de la biomasse," Université de Strasbourg.
- [31] S. Heidenreich and P. U. Foscolo, "New concepts in biomass gasification," *Prog. Energy Combust. Sci.*, **2014**, vol. 46, 72.
- [32] T. Koivula, A. Ellman, and M. Vilenius, "The effect of impurities on jet-cavitation," *Proc. 5th Int. Conf. Fluid Power Transm. Control*, **2001**, vol. 162, 2286.
- [33] V. R. R. Pendyala, M. K. Gnanamani, G. Jacobs, W. Ma, W. D. Shafer, and B. H. Davis, "Fischer-Tropsch synthesis : Effect of ammonia impurities in syngas feed over a cobalt/alumina catalyst," *Appl. Catal. A Gen.*, **2013**, vol. 468, 38.
- [34] H. Liu, M. Saffaripour, P. Mellin, C. E. Grip, W. Yang, and W. Blasiak, "A thermodynamic study of hot syngas impurities in steel reheating furnaces – Corrosion and interaction with oxide scales," *Energy*, **2014**, vol. 77, 352.
- [35] B. B. Sahoo, N. Sahoo, and U. K. Saha, "Effect of H₂:CO ratio in syngas on the performance of a dual fuel diesel engine operation," *Appl. Therm. Eng.*, **2012**, vol. 49, 139.
- [36] Y. Cao, Z. Gao, J. Jin, H. Zhou, M. Cohron, H. Zhao, H. Liu, and W. Pan, "Synthesis Gas Production with an Adjustable H₂ /CO Ratio through the Coal Gasification Process: Effects of Coal Ranks And Methane Addition," *Energy & Fuels*, **2008**, vol. 22, 1720.
- [37] Wender, "Reactions of synthesis gas," *Fuel Process. Technol.*, **1996**, vol. 48, 189.
- [38] D. Xu, D. R. Tree, and R. S. Lewis, "The effects of syngas impurities on syngas fermentation to

- liquid fuels," *Biomass and Bioenergy*, **2011**, vol. 35, 2690.
- [39] Y. Wang, K. S. Chen, J. Mishler, S. C. Cho, and X. C. Adroher, "A review of polymer electrolyte membrane fuel cells : Technology, applications, and needs on fundamental research," *Appl. Energy*, **2011**, vol. 88, 981.
- [40] S. Thanasilp and M. Hunsom, "Effect of MEA fabrication techniques on the cell performance of Pt–Pd/C electrocatalyst for oxygen reduction in PEM fuel cell," *Fuel*, **2010**, vol. 89, 3847.
- [41] S. D. Knights, K. M. Colbow, J. St-Pierre, and D. P. Wilkinson, "Aging mechanisms and lifetime of PEFC and DMFC," *J. Power Sources*, **2004**, vol. 127, 127.
- [42] G. Merle, M. Wessling, and K. Nijmeijer, "Anion exchange membranes for alkaline fuel cells: A review," *J. Memb. Sci.*, **2011**, vol. 377, 1.
- [43] H. Y. Kwak, H. S. Lee, J. Y. Jung, J. S. Jeon, and D. R. Park, "Exergetic and thermoeconomic analysis of a 200 kW phosphoric acid fuel cell plant," *Fuel*, **2004**, vol. 83, 2087.
- [44] W. He, "Dynamic performance of a reformer for molten carbonate fuel cell power-generation systems," *Fuel Process. Technol.*, **1997**, vol. 53, 99.
- [45] H. Y. Wang, A. Bernarda, C. Y. Huang, D. J. Lee, and J. S. Chang, "Micro-sized microbial fuel cell : a mini-review," *Bioresour. Technol.*, **2011**, vol. 102, 235.
- [46] N. Zamel and X. Li, "Transient analysis of carbon monoxide poisoning and oxygen bleeding in a PEM fuel cell anode catalyst layer," *Int. J. Hydrogen Energy*, **2008**, vol. 33, 1335.
- [47] I. Aartun, B. Silberova, H. Venvik, P. Pfeifer, O. Görke, K. Schubert, and A. Holmen, "Hydrogen production from propane in Rh-impregnated metallic microchannel reactors and alumina foams," *Catal. Today*, **2005**, vol. 105, 469.
- [48] M. K. Cohce, I. Dincer, and M. A. Rosen, "Thermodynamic analysis of hydrogen production from biomass gasification," *Int. J. Hydrogen Energy*, **2010**, vol. 35, 4970.
- [49] F. van Looij, J. C. van Giezen, E. R. Stobbe, and J. W. Geus, "Mechanism of the partial oxidation of methane to synthesis gas on a silica-supported nickel catalyst," *Catal. Today*, **1994**, vol. 21, 495.
- [50] D. D. Wagman, J. E. Kilpatrick, W. J. Taylor, K. S. Pitzer, and F. D. Rossini, "Heats , Free Energies, and Equilibrium Constants of some reactions involving O₂, H₂, H₂O, C, CO, CO₂, and CH₄," *J. Res. Natl. Bur. Stand. (1934).*, **1945**, vol. 34, 143.
- [51] S. Ayabe, H. Omoto, T. Utaka, R. Kikuchi, K. Sasaki, Y. Teraoka, and K. Eguchi, "Catalytic autothermal reforming of methane and propane over supported metal catalysts," *Appl. Catal. A-General*, **2003**, vol. 241, 261.
- [52] I. Aartun, H. J. Venvik, A. Holmen, P. Pfeifer, O. Görke, and K. Schubert, "Temperature profiles and residence time effects during catalytic partial oxidation and oxidative steam reforming of propane in metallic microchannel reactors," *Catal. Today*, **2005**, vol. 110, 98.
- [53] A. Beretta and P. Forzatti, "Partial oxidation of light paraffins to synthesis gas in short contact-time reactors," *Chem. Eng. J.*, **2004**, vol. 99, 219.
- [54] S. S. Bharadwaj and L. D. Schmidt, "Catalytic partial oxidation of natural gas to syngas," *Fuel Process. Technol.*, **1995**, vol. 42, 109.
- [55] L. D. Schmidt, "Synthesis Gas Formation by Catalytic Oxidation of Methane in Fluidized Bed Reactors 1," *J. Catal.*, **1994**, vol. 21, 11.
- [56] P. M. Tornaiainen, X. Chu, and L. D. Schmidt, "Comparison of Monolith-Supported Metals for the Direct Oxidation of Methane to Syngas," *J. Catal.*, **1994**, vol. 146, 1.

- [57] C. Ratnasamy and J. P. Wagner, "Water Gas Shift Catalysis," *Catal. Rev.*, **2009**, vol. 51, 325.
- [58] N. Schumacher, A. Boisen, S. Dahl, A. Gokhale, S. Kandoi, L. Grabow, J. Dumesic, M. Mavrikakis, and I. Chorkendorff, "Trends in low-temperature water-gas shift reactivity on transition metals," *J. Catal.*, **2005**, vol. 229, 265.
- [59] T. T. Askgaard, J. K. Norskov, C. V. Ovesezn, and P. Stoltze, "A Kinetic Model of Methanol Synthesis," *J. Catal.*, **1995**, vol. 156, 229.
- [60] A. Raje, J. R. Inga, and B. H. Davis, "Fischer-Tropsch synthesis: process considerations based on performance of iron-based catalysts," *Fuel*, **1997**, vol. 76, 273.
- [61] I. R. Zamboni-Corredor, "Préparation et étude de systèmes catalytiques Fe/CaO performants pour la pyrolyse/gazéification de la biomasse 'Miscanthus' et la capture de CO₂," Université de Strasbourg.
- [62] M. P. Aznar, M. A. Caballero, and G. Molina, "Hydrogen Production by Biomass Gasification with Steam-O₂ Mixtures Followed by a Catalytic Steam Reformer and a CO-Shift System," *Energy & Fuels*, **2006**, vol. 20, 1305.
- [63] E. Xue, M. O'Keeffe, and J. R. H. Ross, "Water-gas shift conversion using a feed with a low steam to carbon monoxide ratio and containing sulphur," *Catal. Today*, **1996**, vol. 30, 107.
- [64] D. Treacy and J. R. H. Ross, "The Potential of the CO₂ reforming of CH₄ as a method of CO₂ mitigation : A thermodynamic study," *Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.*, **2004**, vol. 49, 126.
- [65] T. A. Kral, K. M. Brink, S. L. Miller, and C. P. McKay, "Hydrogen consumptions by methanogens on the early earth," *Orig. Life Evol. Biosph.*, **1998**, vol. 28, 311.
- [66] R. T. Figueiredo, A. L. D. Ramos, H. M. C. de Andrade, J. L. G. Fierro, J. M. Domínguez, and J. Ramírez, "Effect of low steam/carbon ratio on water gas shift reaction," *Catal. Today*, **2005**, vol. 107, 671.
- [67] P. J. Tijm, F. Waller, and D. Brown, "Methanol technology developments for the new millennium," *Appl. Catal. A Gen.*, **2001**, vol. 221, 275.
- [68] L. Angelo, "Développement de catalyseurs pour la synthèse de méthanol produit par hydrogénation du dioxyde de carbone," Université de Strasbourg, **2014**.
- [69] R. L. Keiski, T. Saimib, and V. J. Pohjola, "Development and verification of a simulation model for a non- isothermal water-gas shift reactor," *Chem. Eng. J.*, **1992**, vol. 48, 17.
- [70] H. Bohlbro, "The kinetics of the water-gas conversion IV. Influence of alkali on the rate equation," *J. Catal.*, **1964**, vol. 3, 207.
- [71] N. A. Koryabkina, A. A. Phatak, W. F. Ruettinger, R. J. Farrauto, and F. H. Ribeiro, "Determination of kinetic parameters for the water-gas shift reaction on copper catalysts under realistic conditions for fuel cell applications," *J. Catal.*, **2003**, vol. 217, 233.
- [72] S. Natesakhawat, X. Wang, L. Zhang, and U. S. Ozkan, "Development of chromium-free iron-based catalysts for high-temperature water-gas shift reaction," *J. Mol. Catal. A Chem.*, **2006**, vol. 260, 82.
- [73] N. A. Baronskaya, T. P. Minyukova, A. A. Khassin, T. M. Yurieva, and V. N. Parmon, "Enhancement of water-gas shift reaction efficiency : catalysts and the catalyst bed arrangement," *Russ. Chem. Rev.*, **2010**, vol. 79, 1027.
- [74] D. C. Grenoble, M. M. Estadt, and D. F. Ollis, "The Chemistry and Catalysis of the Water Gas Shift Reaction," *J. Catal.*, **1981**, vol. 67, 90.
- [75] T. L. LeValley, A. R. Richard, and M. Fan, "The progress in water gas shift and steam reforming hydrogen production technologies – A review," *Int. J. Hydrogen Energy*, **2014**, vol. 39, 16983.

- [76] J. Yu, F. Tian, L. Mckenzie, and C. Li, "Char-Supported Nano Iron Catalyst for Water-Gas-Shift ReactionHydrogen Production from Coal/Biomass Gasification," *Process Saf. Environ. Prot.*, **2006**, vol. 84, 125.
- [77] K. Atwood, M. R. Arnold, and E. G. Appel, "Water-Gas Shift Reaction, effect of pressure on rate over an iron oxide-Chromium oxide," *Ind. Eng. Chem.*, **1950**, vol. 40, 1600.
- [78] D. Swierczynski, "Elaboration et développement d'un catalyseur Ni/Olivine pour la production d'hydrogène par gazéification de la biomasse en lit fluidisé," Université de Strasbourg, **2004**.
- [79] M. W. Balakos and S. S. C. Chuang, "CO Disproportionation on Ni-based Catalysts," *React. Kinet. Catal. Lett.*, **1993**, vol. 49, 7.
- [80] C. H. Bartholomew, "Mechanisms of catalyst deactivation," *Appl. Catal. A Gen.*, **2001**, vol. 212, 17.
- [81] J. Rostrup-Nielsen and D. L. Trimm, "Mechanisms of Carbon Formation," *J. Catal.*, **1977**, vol. 48, 155.
- [82] D. Świerczyński, S. Libs, C. Courson, and A. Kiennemann, "Steam reforming of tar from a biomass gasification process over Ni/olivine catalyst using toluene as a model compound," *Appl. Catal. B Environ.*, **2007**, vol. 74, 211.
- [83] S. Liu, X. Wu, D. Weng, and R. Ran, "Ceria-based catalysts for soot oxidation : a review," *J. Rare Earths*, **2015**, vol. 33, 567.
- [84] D. W. Lee, M. S. Lee, J. Y. Lee, S. Kim, H. J. Eom, D. J. Moon, K. Y. Lee, J. M. Campos-Martin, and S. Rojas, "The review of Cr-free Fe-based catalysts for high-temperature water-gas shift reactions," *Catal. Today*, **2013**, vol. 210, 2.
- [85] G. Guan, G. Chen, Y. Kasai, E. W. C. Lim, X. Hao, M. Kaewpanha, A. Abuliti, C. Fushimi, and A. Tsutsumi, "Catalytic steam reforming of biomass tar over iron- or nickel-based catalyst supported on calcined scallop shell," *Appl. Catal. B Environ.*, **2012**, vol. 115–116, 159.
- [86] H. Noichi, A. Uddin, and E. Sasaoka, "Steam reforming of naphthalene as model biomass tar over iron-aluminum and iron-zirconium oxide catalyst catalysts," *Fuel Process. Technol.*, **2010**, vol. 91, 1609.
- [87] M. Virginie, J. Adánez, C. Courson, L. F. de Diego, F. García-Labiano, D. Niznansky, A. Kiennemann, P. Gayán, and A. Abad, "Effect of Fe–olivine on the tar content during biomass gasification in a dual fluidized bed," *Appl. Catal. B Environ.*, **2012**, vol. 121–122, 214.
- [88] A. N. Pour, M. R. Housaindokht, S. F. Tayyari, and J. Zarkesh, "Fischer-Tropsch synthesis by nano-structured iron catalyst," *J. Nat. Gas Chem.*, **2010**, vol. 19, 284.
- [89] M. Sarkari, F. Fazlollahi, H. Ajamein, H. Atashi, W. C. Hecker, and L. L. Baxter, "Catalytic performance of an iron-based catalyst in Fischer-Tropsch synthesis," *Fuel Process. Technol.*, **2014**, vol. 127, 163.
- [90] C. Pirola, C. L. Bianchi, a. Di Michele, S. Vitali, and V. Ragaini, "Fischer Tropsch and Water Gas Shift chemical regimes on supported iron-based catalysts at high metal loading," *Catal. Commun.*, **2009**, vol. 10, 823.
- [91] H. Zhao, Q. Zhu, Y. Gao, P. Zhai, and D. Ma, "Iron oxide nanoparticles supported on pyrolytic graphene oxide as model catalysts for Fischer Tropsch synthesis," *Appl. Catal. A Gen.*, **2013**, vol. 456, 233.
- [92] A. A. Ibrahim, A. H. Fakeeha, A. S. Al-Fatesh, A. E. Abasaeed, and W. U. Khan, "Methane decomposition over iron catalyst for hydrogen production," *Int. J. Hydrogen Energy*, **2014**, vol. 40, 7593.

- [93] L. Tang, D. Yamaguchi, N. Burke, D. Trimm, and K. Chiang, "Methane decomposition over ceria modified iron catalysts," *Catal. Commun.*, **2010**, vol. 11, 1215.
- [94] M. Pudukudy and Z. Yaakob, "Methane decomposition over Ni, Co and Fe based monometallic catalysts supported on sol gel derived SiO₂ microflakes," *Chem. Eng. J.*, **2015**, vol. 262, 1009.
- [95] Q. Liu, W. Ma, R. He, and Z. Mu, "Reaction and characterization studies of an industrial Cr-free iron-based catalyst for high-temperature water gas shift reaction," *Catal. Today*, **2005**, vol. 106, 52.
- [96] S. Natesakhawat, X. Wang, L. Zhang, and U. S. Ozkan, "Development of chromium-free iron-based catalysts for high-temperature water-gas shift reaction," *J. Mol. Catal. A Chem.*, **2006**, vol. 260, 82.
- [97] C. Rhodes, G. J. Hutchings and A. M. Ward, "water gas shift reaction, finding the mechanistic boundary," *Catal. Today*, **1995**, vol. 23, 43.
- [98] "<http://www.chemexplore.net/mixed-valent.htm>."
- [99] A. Boudjemaa, C. Daniel, C. Mirodatos, M. Trari, A. Auroux, and R. Bouarab, "In situ DRIFTS studies of high-temperature water-gas shift reaction on chromium-free iron oxide catalysts," *Comptes Rendus Chim.*, **2011**, vol. 14, 534.
- [100] A. Khan and P. G. Smirniotis, "Relationship between temperature-programmed reduction profile and activity of modified ferrite-based catalysts for WGS reaction," *J. Mol. Catal. A Chem.*, **2008**, vol. 280, 43.
- [101] S. Hilaire, X. Wang, T. Luo, R. Gorte, and J. Wagner, "A comparative study of water-gas-shift reaction over ceria supported metallic catalysts," *Appl. Catal. A Gen.*, **2001**, vol. 215, 271.
- [102] J. S. Lee, W. Choi, J. Y. Lee, D. W. Lee, K. Y. Lee, and Y. Wang, "Cr-free Fe-based metal oxide catalysts for high temperature water gas shift reaction of fuel processor using LPG," *Catal. Today*, **2009**, vol. 146, 260.
- [103] Q. Liu, W. Ma, R. He, and Z. Mu, "Reaction and characterization studies of an industrial Cr-free iron-based catalyst for high-temperature water gas shift reaction," *Catal. Today*, **2005**, vol. 106, 52.
- [104] L. Zhang, X. Wang, J. M. M. Millet, P. H. Matter, and U. S. Ozkan, "Investigation of highly active Fe-Al-Cu catalysts for water-gas shift reaction," *Appl. Catal. A Gen.*, **2008**, vol. 351, 1.
- [105] F. Ocampo, "Développement de catalyseurs pour la réaction de méthanation du dioxyde de carbone," Université de Strasbourg, **2011**.
- [106] J. Hayles and H. Bao, "The reduction and oxidation of ceria: A natural abundance triple oxygen isotope perspective," *Geochim. Cosmochim. Acta*, **2015**, vol. 159, 220.
- [107] H. C. Yao and Y. F. Yu Yao, "Ceria in Automotive Exhaust Catalysts," *J. Catal.*, **1984**, vol. 86, 254.
- [108] A. M. Duarte de Farias, D. Nguyen-Thanh, and M. A. Fraga, "Discussing the use of modified ceria as support for Pt catalysts on water-gas shift reaction," *Appl. Catal. B Environ.*, **2010**, vol. 93, 250.
- [109] P. Fornasiero, M. Graziani, and J. Kas, "Use of CeO₂-based oxides in the three-way catalysis," *Catal. Today*, **1999**, vol. 50, 285.
- [110] N. K. Gamboa-Rosales, J. L. Ayastuy, M. P. González-Marcos, and M. A. Gutiérrez-Ortiz, "Effect of Au promoter in CuO/CeO₂ catalysts for the oxygen-assisted WGS reaction," *Catal. Today*, **2011**, vol. 176, 63.
- [111] T. Bunluesin, E. S. Putna, and R. J. Gorte, "A comparison of CO oxidation on ceria-supported

- Pt, Pd, and Rh," *Catal. Letters*, **1996**, vol. 41, 1.
- [112] T. Bunluesin, R. J. Gottea, and G. W. Grahamb, "Studies of the water-gas-shift reaction on ceria-supported Pt, Pd, and Rh : implications for oxygen-storage properties," *Appl. Catal. B Environ.*, **1998**, vol. 15, 107.
- [113] K. Z. Li, H. Wang, Y. G. Wei, and D. X. Yan, "Selective Oxidation of Carbon Using Iron-Modified Cerium Oxide," *J. Phys. Chem. C*, **2009**, vol. 113, 15288.
- [114] L. Tang, D. Yamaguchi, N. Burke, D. Trimm, and K. Chiang, "Methane decomposition over ceria modified iron catalysts," *Catal. Commun.*, **2010**, vol. 11, 1215.
- [115] K. S. Kang, C. H. Kim, C. S. Park, and J. W. Kim, "Hydrogen reduction and subsequent water splitting of Zr-added CeO₂," *J. Ind. Eng. Chem.*, **2007**, vol. 13, 657.
- [116] S. R. Bishop, D. Marrocchelli, W. Fang, K. Amezawa, K. Yashiro, and G. W. Watson, "Reducing the chemical expansion coefficient in ceria by addition of zirconia," *Energy Environ. Sci.*, **2013**, vol. 6, 1142.
- [117] S. Letichevsky, C. A. Tellez, R. R. De Avillez, M. I. P. Da Silva, M. A. Fraga, and L. G. Appel, "Obtaining CeO₂-ZrO₂ mixed oxides by coprecipitation : role of preparation conditions," *Appl. Catal. B Environ.*, **2005**, vol. 58, 203.
- [118] Q. Dong, S. Yin, C. Guo, and T. Sato, "Aluminum-doped ceria-zirconia solid solutions with enhanced thermal stability and high oxygen storage capacity," *Nanoscale Res. Lett.*, **2012**, vol. 7, 542.
- [119] T. Kim, J. M. Vohs, and R. J. Gorte, "Thermodynamic Investigation of the Redox Properties of Ceria-Zirconia Solid Solutions," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2006**, 5561.
- [120] D. P. F. De Souza, C. L. Silva, and V. R. Mastelaro, "Structural studies of a ZrO₂-CeO₂ doped system," *J. Eur. Ceram. Socety*, **2003**, vol. 23, 273.
- [121] C. Kalamaras, D. Dionysiou, and A. Efstathiou, "Mechanistic Studies of the Water-Gas Shift Reaction over Pt/Ce_xZr_{1-x}O₂ Catalysts : The Effect of Pt Particle Size and Zr Dopant," *ACS Catal.*, **2012**, vol. 2, 2729.
- [122] J. A. Rodriguez, "Gold-based catalysts for the water-gas shift reaction : Active sites and reaction mechanism," *Catal. Today*, **2011**, vol. 160, 3.
- [123] R. Burch, "Gold catalysts for pure hydrogen production in the water-gas shift reaction : activity, structure and reaction mechanism," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2006**, vol. 8, 5483.
- [124] G. Jacobs, S. Ricote, P. M. Patterson, U. M. Graham, A. Dozier, S. Khalid, E. Rhodus, and B. H. Davis, "Low temperature water-gas shift : Examining the efficiency of Au as a promoter for ceria-based catalysts prepared by CVD of a Au precursor," *Appl. Catal. A Gen.*, **2005**, vol. 292, 229.
- [125] M. A. Hurtado-Juan, C. M. Y. Yeung, and S. C. Tsang, "A study of co-precipitated bimetallic gold catalysts for water-gas shift reaction," *Catal. Commun.*, **2008**, vol. 9, 1551.
- [126] T. Tabakova, V. Idakiev, D. Andreeva, and I. Mitov, "Influence of the microscopic properties of the support on the catalytic activity of Au/ZnO, Au/ZrO₂, Au/Fe₂O₃, Au/Fe₂O₃-ZnO, Au/Fe₂O₃-ZrO₂ catalysts for the WGS reaction," *Appl. Catal. A Gen.*, **2000**, vol. 202, 91.
- [127] V. Idakiev, T. Tabakova, Z. Y. Yuan, and B. L. Su, "Gold catalysts supported on mesoporous titania for low-temperature water-gas shift reaction," *Appl. Catal. A Gen.*, **2004**, vol. 270, 135.
- [128] M. M. Mohamed, T. M. Salama, A. I. Othman, and G. A. El-Shobaky, "Low temperature water-gas shift reaction on cerium containing mordenites prepared by different methods," *Appl. Catal. A Gen.*, **2005**, vol. 279, 23.

- [129] H. Kim, Y. Choi, N. Kanuka, H. Kinoshita, T. Nishiyama, and T. Usami, "Preparation of Pt-loaded TiO₂ nanofibers by electrospinning and their application for WGS reactions," *Appl. Catal. A Gen.*, **2009**, vol. 352, 265.
- [130] G. Jacobs, L. Williams, U. Graham, G. A. Thomas, D. E. Sparks, and B. H. Davis, "Low temperature water-gas shift: In situ DRIFTS-reaction study of ceria surface area on the evolution of formates on Pt/CeO₂ fuel processing catalysts for fuel cell applications," *Appl. Catal. A Gen.*, **2003**, vol. 252, 107.
- [131] R. Jain and R. Maric, "Synthesis of nano-Pt onto ceria support as catalyst for water-gas shift reaction by Reactive Spray Deposition Technology," *Appl. Catal. A Gen.*, **2014**, vol. 475, 461.
- [132] R. T. Figueiredo, H. M. C. Andrade, and J. L. G. Fierro, "The Role of the Coprecipitation Sequence of Salt Precursors on the Genesis of Cu-ZnO-Al₂O₃ Catalysts," *Braz. J. Chem. Eng.*, **1998**.
- [133] D. W. Jeong, W. J. Jang, J. O. Shim, W. B. Han, H. S. Roh, U. H. Jung, and W. L. Yoon, "Low-temperature water-gas shift reaction over supported Cu catalysts," *Renew. Energy*, **2014**, vol. 65, 102.
- [134] A. Budiman, M. Ridwan, S. M. Kim, J. W. Choi, C. W. Yoon, J. M. Ha, D. J. Suh, and Y. W. Suh, "Design and preparation of high-surface-area Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts using a modified co-precipitation method for the water-gas shift reaction," *Appl. Catal. a-General*, **2013**, vol. 462, 220.
- [135] P. Guo, L. Chen, Q. Yang, M. Qiao, H. Li, H. Li, H. Xu, and K. Fan, "Cu/ZnO/Al₂O₃ water-gas shift catalysts for practical fuel cell applications: the performance in shut-down/start-up operation," *Int. J. Hydrogen Energy*, **2009**, vol. 34, 2361.
- [136] I. Atake, K. Nishida, D. Li, T. Shishido, Y. Oumi, T. Sano, and K. Takehira, "Catalytic behavior of ternary Cu/ZnO/Al₂O₃ systems prepared by homogeneous precipitation in water-gas shift reaction," *J. Mol. Catal. A Chem.*, **2007**, vol. 275, 130.
- [137] T. Shishido, M. Yamamoto, D. Li, Y. Tian, H. Morioka, M. Honda, T. Sano, and K. Takehira, "Water-gas shift reaction over Cu/ZnO and Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts prepared by homogeneous precipitation," *Appl. Catal. A Gen.*, **2006**, vol. 303, 62.
- [138] E. G. M. Kuijpers, R. B. Tjepkema, and W. J. J. Van der Wal, "Structure-Sensitivity of the water-gas shift reaction over highly active Cu/SiO₂ catalysts," *Appl. Catal.*, **1986**, vol. 25, 139.
- [139] H. Uchida, M. Oba, N. Isogai, and T. Hasegawa, "The Zinc Oxide-Copper Catalyst for Carbon Monoxide-Shift Conversion. II. The Catalytic Activity and the Catalyst Structures," *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1968**, vol. 41, 479.
- [140] M. J. L. Ginés, N. Amadeo, M. Laborde, and C. R. Apesteguía, "Activity and structure-sensitivity of the water-gas shift reaction over CuZnAl mixed oxide catalysts," *Appl. Catal. A Gen.*, **1995**, vol. 131, 283.
- [141] Y. Li, Q. Fu, and M. Flytzani-Stephanopoulos, "Low-temperature water-gas shift reaction over Cu- and Ni-loaded cerium oxide catalysts," *Appl. Catal. B Environ.*, **2000**, vol. 27, 179.
- [142] P. Gunawardana, H. Lee, and D. Kim, "Performance of copper–ceria catalysts for water gas shift reaction in medium temperature range," *Int. J. Hydrogen Energy*, **2009**, vol. 34, 1336.
- [143] K. Sagata, N. Imazu, H. Yahiro, W. Shangguan, Y. Teraoka, H. He, and Z. Hu, "Study on factors controlling catalytic activity for low-temperature water–gas-shift reaction on Cu-based catalysts," *Catal. Today*, **2013**, vol. 201, 145.
- [144] Y. Teraoka, H. He, H. Yahiro, K. Murawaki, K. Saiki, T. Yamamoto, and H. Yamaura, "Study on the supported Cu-based catalysts for the low-temperature water–gas shift reaction," *Catal.*

Today, **2007**, vol. 126, 436.

- [145] L. Li, L. Song, H. Wang, C. Chen, Y. She, Y. Zhan, X. Lin, and Q. Zheng, "Water-gas shift reaction over CuO/CeO₂ catalysts : Effect of CeO₂ supports previously prepared by precipitation with different precipitants," *Int. J. Hydrogen Energy*, **2011**, vol. 36, 8839.
- [146] C. Chen, C. Ruan, Y. Zhan, X. Lin, Q. Zheng, and K. Wei, "The significant role of oxygen vacancy in Cu/ZrO₂ catalyst for enhancing water–gas-shift performance," *Int. J. Hydrogen Energy*, **2014**, vol. 39, 317.
- [147] M. Henderson, "The interaction of water with solid surfaces : fundamental aspects revisited," *Surf. Sci. Rep.*, **2002**, vol. 46, 1.
- [148] J. Oviedo, R. Sánchez-de-Armas, M. Á. San Miguel, and J. F. Sanz, "Methanol and Water Dissociation on TiO₂ (110) : The Role of Surface Oxygen," *J. Phys. Chem. C*, **2008**, vol. 112, 17737.
- [149] M. A. Edwards, D. M. Whittle, C. Rhodes, A. M. Ward, D. Rohan, M. D. Shannon, G. J. Hutchings, and C. J. Kiely, "Microstructural studies of the copper promoted iron oxide/chromia water-gas shift catalyst," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2002**, vol. 4, 3902.
- [150] F. Meshkani and M. Rezaei, "A highly active and stable chromium free iron based catalyst for H₂ purification in high temperature water gas shift reaction," *Int. J. Hydrogen Energy*, **2014**, vol. 39, 18302.
- [151] M. S. Lee, J. Y. Lee, D. W. Lee, D. J. Moon, and K. Y. Lee, "The effect of Zn addition into NiFe₂O₄ catalyst for high-temperature shift reaction of natural gas reformat assuming no external steam addition," *Int. J. Hydrogen Energy*, **2012**, vol. 37, 11218.
- [152] C. Martos, J. Dufour, A. Ruiz, E. Ruiz, and J. M. Sa, "Performance of Fe-Cr based WGS catalysts prepared by co-precipitation and oxi-precipitation methods," *Int. J. Hydrogen Energy*, **2009**, vol. 34, 8921.
- [153] F. Meshkani and M. Rezaei, "Preparation of mesoporous nanocrystalline iron based catalysts for high temperature water gas shift reaction : Effect of preparation factors," *Chem. Eng. J.*, **2015**, vol. 260, 107.
- [154] C. Martos, J. Dufour, and A. Ruiz, "Synthesis of Fe₃O₄-based catalysts for the high-temperature water gas shift reaction," *Int. J. Hydrogen Energy*, **2009**, vol. 34, 4475.
- [155] F. Meshkani and M. Rezaei, "High temperature water gas shift reaction over promoted iron based catalysts prepared by pyrolysis method," *Int. J. Hydrogen Energy*, **2014**, vol. 39, 16318.
- [156] F. Meshkani and M. Rezaei, "Simplified direct pyrolysis method for preparation of nanocrystalline iron based catalysts for H₂ purification via high temperature water gas shift reaction," *Chem. Eng. Res. Des.*, **2015**, vol. 95, 288.
- [157] L. Chen, Z. Lin, C. Zhao, Y. Zheng, Y. Zhou, and H. Peng, "Direct synthesis and characterization of mesoporous Fe₃O₄ through pyrolysis of ferric nitrate-ethylene glycol gel," *J. Alloys Compd.*, **2011**, vol. 509, 11.
- [158] F. Meshkani and M. Rezaei, "A facile method for preparation of iron based catalysts for high temperature water gas shift reaction," *J. Ind. Eng. Chem.*, **2014**, vol. 20, 3297.
- [159] R. Vijayakumar, Y. Koltypin, I. Felner, and A. Gedanken, "Sonochemical synthesis and characterization of pure nanometer-sized Fe₃O₄ particles," *Mater. Sci. Eng. A*, **2000**, vol. A286, 101.
- [160] S. Chen, A. Sun, Z. Qin, and J. Wang, "Reaction coupling of diethylbenzene dehydrogenation with water-gas shift over alumina-supported iron oxide catalysts," *Catal. Commun.*, **2003**, vol.

- 4, 441.
- [161] S. Zhang, Q. Dong, L. Zhang, and Y. Xiong, "High quality syngas production from microwave pyrolysis of rice husk with char-supported metallic catalysts," *Bioresour. Technol.*, **2015**, vol. 191, 17.
 - [162] N. M. Julkapli and S. Bagheri, "Graphene supported heterogeneous catalysts : An overview," *Int. J. Hydrogen Energy*, **2014**, vol. 40, 948.
 - [163] D. W. Lee and B. R. Yoo, "Advanced metal oxide (supported) catalysts : Synthesis and applications," *J. Ind. Eng. Chem.*, **2014**, vol. 20, 3947.
 - [164] V. Meille, "Review on methods to deposit catalysts on structured surfaces," *Appl. Catal. A Gen.*, **2006**, vol. 315, 1.
 - [165] D. Edouard, S. Ivanova, M. Lacroix, E. Vanhaecke, C. Pham, and C. Pham-Huu, "Pressure drop measurements and hydrodynamic model description of SiC foam composites decorated with SiC nanofiber," *Catal. Today*, **2009**, vol. 141, 403.
 - [166] T. T. Huu, M. Lacroix, C. Pham Huu, D. Schweich, and D. Edouard, "Towards a more realistic modeling of solid foam : Use of the pentagonal dodecahedron geometry," *Chem. Eng. Sci.*, **2009**, vol. 64, 5131.
 - [167] M. Lacroix, P. Nguyen, D. Schweich, C. Pham Huu, S. Savin-Poncet, and D. Edouard, "Pressure drop measurements and modeling on SiC foams," *Chem. Eng. Sci.*, **2007**, vol. 62, 3259.
 - [168] M. Saber, C. Pham-Huu, and D. Edouard, "Axial dispersion based on the residence time distribution curves in a millireactor filled with beta-SiC foam catalyst," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2012**, vol. 51, 15011.
 - [169] P. Avila, M. Montes, and E. E. Miró, "Monolithic reactors for environmental applications : A review on preparation technologies," *Chem. Eng. J.*, **2005**, vol. 109, 11.
 - [170] M. V Twigg and J. T. Richardson, "Theory and Applications of Ceramic Foam Catalysts," *Trans IChemE*, **2002**, vol. 80, 183.
 - [171] J. W. Geus and J. C. van Giezen, "Monoliths in catalytic oxidation," *Catal. Today*, **1999**, vol. 47, 169.
 - [172] A. Essakhi, A. Löfberg, S. Paul, B. Mutel, P. Supiot, V. Le Courtois, P. Rodriguez, V. Meille, and E. Bordes-Richard, "Materials chemistry for catalysis : Coating of catalytic oxides on metallic foams," *Microporous Mesoporous Mater.*, **2011**, vol. 140, 81.
 - [173] A. Shamsi, W. Virginia, and J. J. Spivey, "Partial Oxidation of Methane on Ni-MgO Catalysts Supported on Metal Foams," **2005**, 7298.
 - [174] J. L. Williams, "Monolith structures, materials, properties and uses," **2001**, vol. 69, 3.
 - [175] T. Gianneli, A. Lofberg, and E. Bordesrichard, "Preparation and characterization of VOx/TiO₂ catalytic coatings on stainless steel plates for structured catalytic reactors," *Appl. Catal. A Gen.*, **2006**, vol. 305, 197.
 - [176] P. Taylor, T. A. Nijhuis, A. E. W. Beers, T. Vergunst, I. Hoek, and J. A. Moulijn, "Preparation of monolithic catalysts," *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **2001**, vol. 43:4, 345.
 - [177] J. Kaspar, P. Fornasiero, G. Balducci, R. Di Monte, N. Hickey, and V. Sergo, "Effect of ZrO₂ content on textural and structural properties of CeO₂-ZrO₂ solid solutions made by citrate complexation route," *Inorganica Chim. Acta*, **2003**, vol. 349, 217.
 - [178] V. Meille, S. Pallier, G. Santacruzbastamante, M. Roumanie, and J. Reymond, "Deposition of -AlO layers on structured supports for the design of new catalytic reactors," *Appl. Catal. A Gen.*, **2005**, vol. 286, 232.

[179] “<http://www.unify.eu>.”

Liste des figures et tableaux

• Figures

Figure 1 : Répartition des différents types d'énergie dans le monde pour l'année 2012 [3].	9
Figure 2 : Taux de croissance mondial annuel moyen en % (entre 2002 et 2012) [3].	12
Figure 3 : Etapes du procédé de pyrolyse de la biomasse.	13
Figure 4 : Etapes du procédé de combustion de la biomasse.	14
Figure 5 : Etapes du procédé de gazéification de la biomasse.	15
Figure 6 : Structure de la magnétite [98].	25
Figure 7 : Structure fluorite de la cérine : Ce^{4+} en violet et O^{2-} en rouge.	26
Figure 8 : Partenaires impliqués dans le projet européen UNIfHY.	37
Figure 9 : Schéma du procédé complet permettant la production d'hydrogène en continu.	38

• Tableaux

Tableau 1: Réactions pouvant avoir lieu dans les conditions de conversion du gaz à l'eau.	20
---	----

Chapitre 2 : Synthèse et caractérisations des catalyseurs haute température Fe/CeO₂/Al₂O₃

I. Introduction

Les catalyseurs pour la réaction de conversion du gaz à l'eau à haute température que nous avons choisi de développer sont des catalyseurs à base de fer, avec un wash-coat de cérine ou de cérine-zircone sur une mousse d'alumine.

Il existe de nombreuses méthodes pour procéder à un dépôt sur un support mais dans notre cas, il est important de considérer que ces méthodes de dépôt doivent être applicables à grande échelle pour une application pilote. Nous nous sommes donc concentrés sur les méthodes d'imprégnation par voie sol-gel [1][2] et d'imprégnation par voie humide et à humidité naissante [2].

Nous avons tout d'abord étudié ces différentes méthodes de dépôt et vérifié leur influence sur l'homogénéité du catalyseur (microscopie optique) et sur l'accroche des différentes phases sur la mousse (tests d'accroche).

Après avoir déterminé la méthode idéale pour le dépôt du wash-coat et du catalyseur, différents paramètres de préparation ont été étudiés afin d'optimiser les propriétés des catalyseurs supportés sur mousse telles que les quantités de wash-coat et de catalyseur déposées, les tailles des particules de wash-coat et de phase active, la surface spécifique, la réductibilité du catalyseur. Ces propriétés auront un effet sur les résultats catalytiques et seront corrélés à l'activité catalytique dans le chapitre 3.

La caractérisation des catalyseurs a été réalisée grâce à différentes méthodes, de manière à prédire le comportement des catalyseurs au cours des tests catalytiques : Diffraction des Rayons X, analyse de surface spécifique par méthode Brunauer-Emmett-Teller, Réduction en Température Programmée, Microscopie Electronique à Balayage et Spectrométrie Photoélectronique X. Les résultats de caractérisation nous permettront de définir les formulations de catalyseurs (composition et paramètres de préparation) idéales tant pour satisfaire aux conditions de synthèses à grande échelle que pour être utilisables en tests de réactivité.

II. Techniques de caractérisation

II.1. Microscopie optique

La microscopie optique a été réalisée à l'aide d'un microscope Digital Blue Qx5, avec un grossissement de 40 fois. Cela nous a permis d'observer la présence ainsi que l'homogénéité du dépôt à l'extérieur et à l'intérieur de la mousse. La mousse a été coupée en plusieurs morceaux (figure 1) de manière à pouvoir comparer différents points (figure 2).

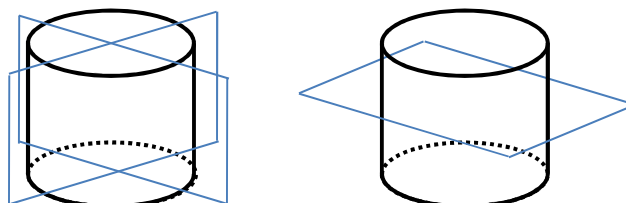


Figure 1 : sens de découpe des mousses.

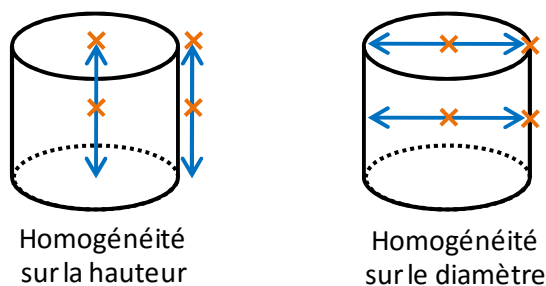


Figure 2 : Emplacement des points de comparaison en microscopie optique.

II.2. Tests d'accroche

Les tests d'accroche sont nécessaires pour observer la quantité de wash-coat ou de phase catalytique qui peut se décrocher lors de l'utilisation de la mousse en tests catalytiques.

Ils sont réalisés en deux étapes : une sonication dans l'eau [3][4] pendant 5 minutes, suivi d'un séchage à 100 °C, puis une seconde sonication dans le n-heptane [4] pendant 5 minutes, suivi d'un nouveau séchage à 100 °C. La perte de masse est suivie à chaque étape, de manière à calculer la quantité de wash-coat ou de phase catalytique décrochée. Ces deux étapes sont répétées jusqu'à ne plus constater de perte de masse. L'erreur sur la mesure de perte de masse est inférieure à 2 % de pertes.

II.3. Diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse de diffraction des rayons X est réalisée à l'aide d'un diffractomètre Brücker AXS-D8 Advanced, utilisant une source de radiation Cu K α de longueur d'onde $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ et un détecteur LynxEye.

Le diffractogramme est obtenu à partir du matériau broyé, sur une gamme d'angles 2θ comprise entre 10° et 100° , en utilisant un pas de $0,06^\circ$ et un temps par pas de 2 secondes.

La diffraction des rayons X nous permet de déterminer les phases cristallines présentes dans l'échantillon par comparaison avec les références JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). Elle nous permet également de calculer le paramètre de maille d'une structure cristalline (équation 1) afin d'observer une possible évolution. L'erreur réalisée sur le calcul du paramètre de maille de CeO₂ est de $\pm 0,005 \text{ \AA}$.

$$a = d \times \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad \text{Equation 1}$$

a = paramètre de maille

d = distance inter-réticulaire

h, k et l = indices de Miller

La taille de particules de chaque phase présente est déterminée en utilisant l'équation de Debye-Scherrer (équation 2) à partir de la largeur à mi-hauteur (FWMH) de la raie de diffraction la plus intense et la mieux définie. L'erreur réalisée dans le cadre du calcul des tailles de cristallites est inférieure à 1 nm pour les cristallites de CeO₂ et inférieure à 2 nm pour les cristallites de Fe₂O₃.

$$D = \frac{k \times \lambda}{\varepsilon \times \cos \theta} \quad \text{Equation 2}$$

D = taille des particules ($\text{\AA}$)

K = constante de Scherrer (k = 0,9 pour la mi-hauteur d'une raie de diffraction)

λ = radiation K α du cuivre = $1,5418 \text{ \AA}$

ε = élargissement des raies de diffraction à mi-hauteur (radian)

θ = angle de Bragg pour la réflexion hkl (radian)

II.4. Analyse de surface par méthode Brunauer-Emmett-Teller (BET)

La méthode Brunauer-Emmett-Teller permet de déterminer la surface spécifique des matériaux. Elle repose sur trois hypothèses [5] :

- Une chaleur d'adsorption E_1 est considérée pour la première couche d'absorption et une chaleur d'adsorption E_L égale à la chaleur de liquéfaction est utilisée pour les autres couches.
- Le nombre de couches est infini à la pression de vapeur saturante.
- Il n'y a pas d'interaction latérale entre les molécules adsorbées.

Les mesures de surface spécifique ont été réalisées par adsorption d'azote à 77 K (température de condensation) sur un appareil Micromeritics ASAP 2420 Surface Area and Porosity Analyzer après un dégazage préalable de 8 heures sous vide à 250 °C. Le volume d'azote adsorbé à 77 K, relié aux différentes pressions partielles d'azote, permet de déduire la surface spécifique de l'échantillon en m²/g. L'erreur sur la mesure est inférieure à 1 m²/g.

II.5. Réduction en température programmée (TPR)

La réduction en température programmée est réalisée sur un appareil Micromeritics Autochem II. Une masse connue d'échantillon (150 à 500 mg) est chauffée à 15 °C/min jusqu'à 900 °C, sous flux réducteur (10%H₂ dans Ar, 50 ml/min). La consommation d'hydrogène est suivie par TCD (détecteur à conductivité thermique) jusqu'au retour du signal à la ligne de base.

Les températures de réduction observées par TPR nous indiquent la température nécessaire à l'obtention de l'état d'oxydation désiré, ainsi qu'une information sur la force d'interaction entre le métal et son support (une augmentation de ces interactions amène à une température de réduction plus élevée). L'erreur réalisée sur la température de réduction est inférieure à 10 °C.

La réduction en température programmée nous permet également de calculer la réductibilité des échantillons comme étant le pourcentage d'élément à l'état réduit comparé à la totalité de cet élément présent à l'état oxydé dans l'échantillon et donc pouvant potentiellement être réduit [6][7]. La réductibilité est donc calculée par le pourcentage d'hydrogène consommé par rapport à celui qui serait théoriquement consommé pour la réduction totale de l'échantillon (équation 3).

$$\text{Réductibilité en \%} = \frac{H_2 \text{ consommé}}{H_2 \text{ théorique}} \times 100 \quad \text{Equation 3}$$

L'erreur réalisée sur le calcul de la réductibilité est inférieure à 6 % de réductibilité pour l'analyse et inférieur à 2% de réductibilité pour le traitement des données.

II.6. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est utilisée pour étudier la topographie en surface des échantillons. Cela nous a permis de visualiser la forme des particules de cérine ou de phase catalytique et leur répartition sur la mousse.

Les images sont obtenues sur un microscope JEOL FEG 6700F avec un courant d'accélération compris entre 2 et 5 kV, variant entre les modes LEI (lower secondary electron image), SEI (secondary electron image) et COMPO.

II.7. Spectrométrie photoélectronique X (XPS)

La spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X est une technique d'analyse de surface qui permet de déterminer les concentrations relatives des différents constituants sur une épaisseur d'échantillon de 15 à 50 Å, ainsi que les degrés d'oxydation de chacun des constituants.

L'échantillon est bombardé d'un faisceau d'électrons X (1 à 2 keV). Des électrons sont alors émis des différents niveaux énergétiques des atomes. L'énergie cinétique de ces électrons est directement reliée à leur énergie de liaison ce qui permet de remonter à la nature de chaque élément [8].

Dans notre cas, l’XPS peut nous indiquer de manière plus précise les phases présentes et les états d’oxydation des différents constituants de nos catalyseurs, avant et après tests catalytiques. Les analyses par XPS ont été réalisées sur un appareil VG Multilab 2000 qui utilise une anode en aluminium comme source de radiation, à 600 W et sous une pression de 5.10^{-10} mbar. Le pic du carbone (C1s 285,5 eV) est utilisé comme référence pour les corrections de charge des effets de liaisons.

III. Caractérisation des mousses d’alumine nues

III.1. Données délivrées par le fournisseur

Les mousses utilisées comme supports sont fournies par l’un de nos partenaires : PALL (Pall Filtersystems GmbH). Elles ont la forme d’un cylindre ($\varnothing \times h$: 1,9 cm $\times$ 1,9 cm) et présentent une porosité de 45 ppi (pores per inch) ou 30 ppi (figure 3). Elles sont composées d’alumine et possèdent une surface spécifique très faible (inférieure à 1 m²/g).

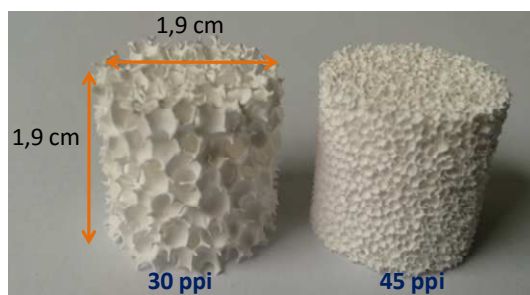


Figure 3 : mousses d’alumine nues.

Une différence de porosité doit permettre d’ajuster les pertes de charge lors de l’utilisation de ces mousses en tests de réactivité. Toutefois, le choix de la porosité du support peut aussi avoir une influence sur l’imprégnation des différentes phases et sur le passage du gaz réactionnel au travers du lit catalytique et donc sur l’activité catalytique.

III.2. Diffraction des rayons X (DRX)

Une analyse par diffraction des rayons X est réalisée pour identifier la nature des phases cristallines présentes dans les mousses céramiques (figure 4).

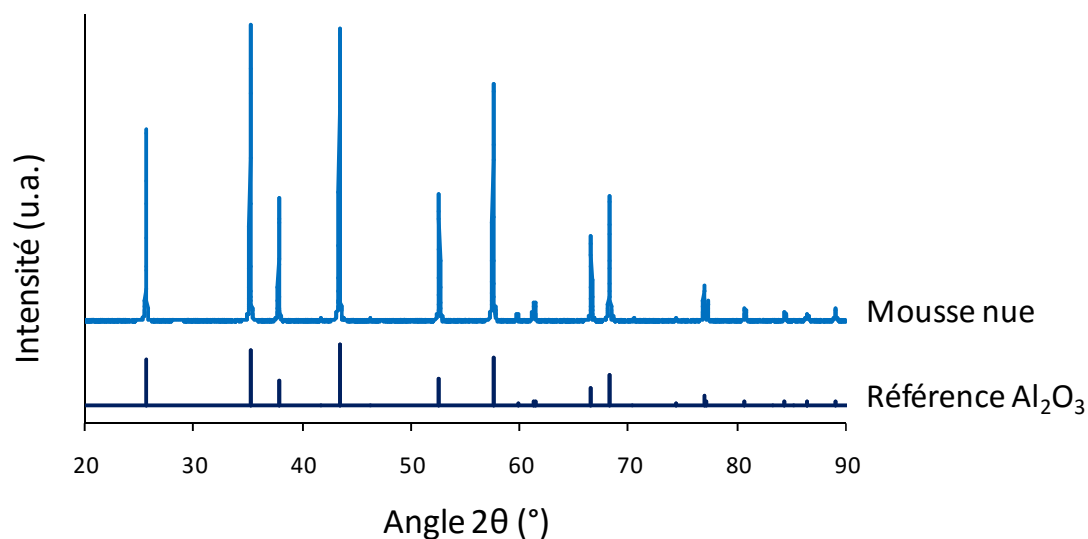


Figure 4 : Comparaison du diffractogramme de la mousse nue avec la référence alumine Corundum-syn Al₂O₃.

L'unique phase observée est l'alumine Corundum-syn (JCPDS 10-0173).

III.3. Réduction en température programmée (TPR)

La réduction en température programmée de la mousse nue (figure 5) permet de vérifier que le support n'est pas réductible dans nos conditions de travail.

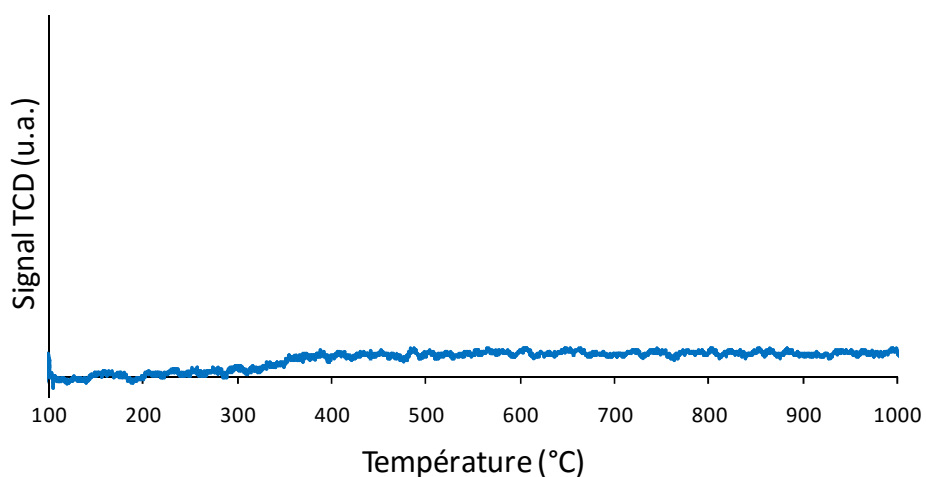


Figure 5 : Réduction en température programmée de la mousse nue d'alumine.

En effet, le profil de réduction en température programmée ne présente aucun pic de réduction. L'alumine du support ne se réduit pas dans la gamme de température considérée.

III.4. Conclusions

La diffraction des rayons X de la mousse d'alumine nue montre la présence d'une phase unique d'alumine Corundum Syn et la réduction en température programmée confirme l'inertie du support vis-à-vis de la réduction. De plus, le support possède une très faible surface spécifique (inférieure à 1 m²/g selon le fournisseur) non mesurable par nos appareils. Il est donc nécessaire d'utiliser un wash-coat qui permettra d'augmenter la surface spécifique du support et donc d'améliorer la dispersion du catalyseur. De plus, le wash-coat retenu (cérine ou cérine-zircone) présente des caractéristiques particulières (mobilité d'oxygène) permettant d'améliorer l'activité du catalyseur.

IV. Dépôt du wash-coat et caractérisations

IV.1. Introduction

Différents types de wash-coat peuvent être utilisés (Ce, Zr, Si, Al,...). Certains d'entre eux, comme l'oxyde de cérium ou la cérine-zircone, présentent l'avantage d'augmenter la surface spécifique du support [9][10], permettant un dépôt plus important de la phase catalytique, une meilleure accroche de celle-ci et une meilleure dispersion des particules de catalyseur [9][11][12].

La cérine et la cérine-zircone présentent un attrait particulier par leur capacité à stocker l'oxygène qui permettra de conserver le catalyseur sous sa forme oxydée et/ou de limiter le cokage au cours de la réaction [13][14].

IV.2. Imprégnation par un sol-gel

IV.2.1. Méthode pseudo sol-gel

La méthode pseudo sol-gel, mise au point dans notre laboratoire, est basée sur la formation d'un gel de propionates mixtes de cérium et de zirconium, qui est ensuite calciné pour former une solution solide Ce_xZr_{1-x}O₂ [15][16][17][18][19][20][21] comme indiqué sur la figure 6.

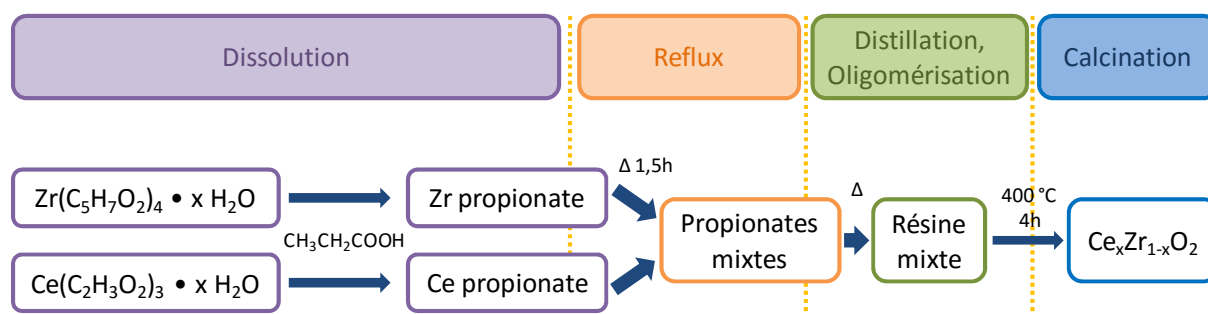


Figure 6 : Méthode pseudo sol-gel.

Les sels de départ (acétylacétonate de zirconium et acétate de cérium) sont dissous séparément dans l'acide propionique. Les solutions de propionates obtenues sont mélangées et portées à reflux pendant 1h30 afin d'obtenir une solution contenant les propionates mixtes. L'acide propionique est évaporé à l'aide d'un montage de distillation sous vide, jusqu'à obtention d'un gel ou résine. Ce gel est calciné afin d'éliminer les propionates sous forme de CO₂ et d'obtenir l'oxyde mixte Ce_xZr_{1-x}O₂ (figure 6).

IV.2.2. Méthode d'imprégnation

La méthode pseudo sol-gel décrite ci-dessus a été adaptée pour permettre l'imprégnation d'une mousse entre l'étape de reflux et celle de distillation-oligomérisation. Grâce à cette méthode, un wash-coat de cérine ou de cérine-zircone a pu être déposé sur la mousse.

Les mousses sont imprégnées (imprégnation à humidité naissante) avec des solutions de propionates (propionate de cérium ou propionate mixte de cérium et zirconium) à différentes concentrations, puis l'acide propionique est éliminé sous pression réduite à 140 °C jusqu'à observer la formation du gel dans les pores de la mousse. L'étape d'imprégnation est répétée jusqu'à atteindre la quantité de dépôt désirée de CeO₂ ou Ce_xZr_{1-x}O₂ sur la mousse. La mousse imprégnée est ensuite calcinée pendant 4h à 400 °C (rampe 3 °C/min).

Les masses de CeO₂ et Ce_xZr_{1-x}O₂ imprégnées par cette méthode sur les mousses 45 ppi sont présentées dans le tableau 1 en fonction de la concentration en sels de départ et du nombre d'étapes d'imprégnation.

Tableau 1 : Pourcentages massiques de CeO₂ et Ce_xZr_{1-x}O₂ déposés

Nature du wash-coat	Concentration de la solution de sels de départ (mol/L)	Nombre d'étapes d'imprégnation	Masse de cérine ou cérine-zircone déposée (%)
CeO ₂	0,12	4	6,9
Ce _x Zr _{1-x} O ₂	0,12	4	6,5
CeO ₂	1,30	1	9,6

Une concentration égale de propionate de cérium ou de propionate de cérium et de zirconium mène au dépôt d'une quantité équivalente de wash-coat de cérine ou de cérine-zircone en quatre étapes. Une concentration plus importante de propionate de cérium permet un dépôt plus important de cérine en une seule étape.

IV.2.3. Microscopie optique

Une mousse imprégnée de cérine est comparée à une référence non imprégnée (figure 7).



Figure 7 : Comparaison d'une mousse imprégnée de cérine par la méthode sol-gel et de la référence mousse nue.

Nous observons une différence de couleur entre la mousse nue (blanche) et la mousse imprégnée de cérine (jaune) qui confirme la présence d'un dépôt.

La comparaison des différents points extérieurs et intérieurs est présentée sur le diamètre (figure 8) et sur la hauteur (figure 9).

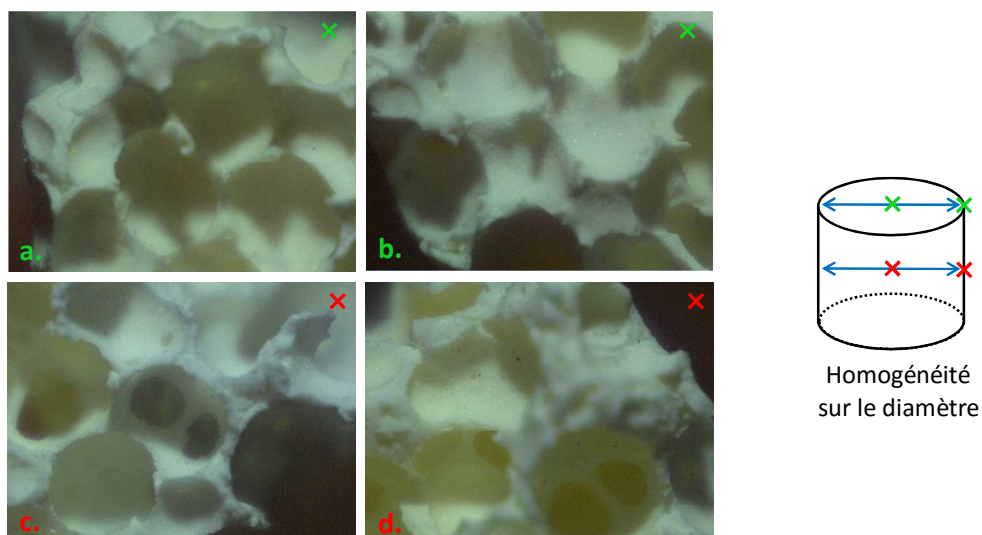


Figure 8 : Comparaison sur les diamètres externe et interne.

Nous observons (figure 8 a et b) un dépôt uniforme sur le diamètre externe. Par contre, un dépôt de cérine moins important (figure 8 c et d) et inhomogène (figure 8 c) est observé sur le diamètre interne de la mousse. La solution de propionates de cérium est ressortie des pores au cours de l'étape de distillation-oligomérisation provoquant une sous-concentration de cérine au cœur de la mousse et une surconcentration de cérine sur les parties externes.

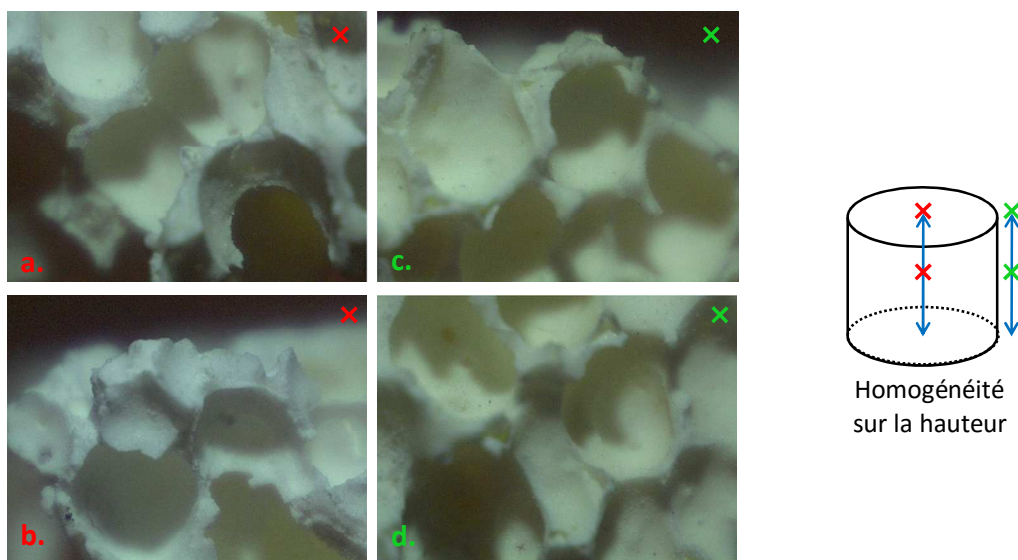


Figure 9 : Comparaison sur les hauteurs externe (a et b) et interne (c et d).

Les mêmes résultats sont observés pour les différentes concentrations de la solution d'imprégnation et également dans le cas de l'imprégnation d'une cérine-zircone (tableau 1).

Cette méthode de dépôt était intéressante car elle devait permettre l'obtention de l'oxyde mixte de cérine-zircone mais elle est plus difficile à mettre en œuvre de manière

industrialisée du fait de l'utilisation d'une quantité importante d'acide propionique et de l'étape de distillation-oligomérisation réalisée sous pression réduite. De plus, l'imprégnation des mousses d'alumine avec un sol-gel ne permet pas d'obtenir des quantités contrôlées de cérine ou de cérine-zircone. Le dépôt n'est pas assez homogène et dans le cas d'une solution d'imprégnation fortement concentrée, les pores de la mousse se bouchent.

IV.3. Imprégnation par voie humide et à humidité naissante

IV.3.1. Méthode d'imprégnation

L'imprégnation par voie humide se fait par trempage de la mousse dans un volume de solution suffisant pour que la mousse soit totalement immergée (figure 10). Différents paramètres ont été étudiés, comme le sel de départ (nitrate de cérium ou acétate de cérium), la concentration du sel, le solvant (eau ou éthanol), le nombre d'étapes avant calcination (ré-imprégnation ou non) et la porosité de la mousse (30 ppi ou 45 ppi).

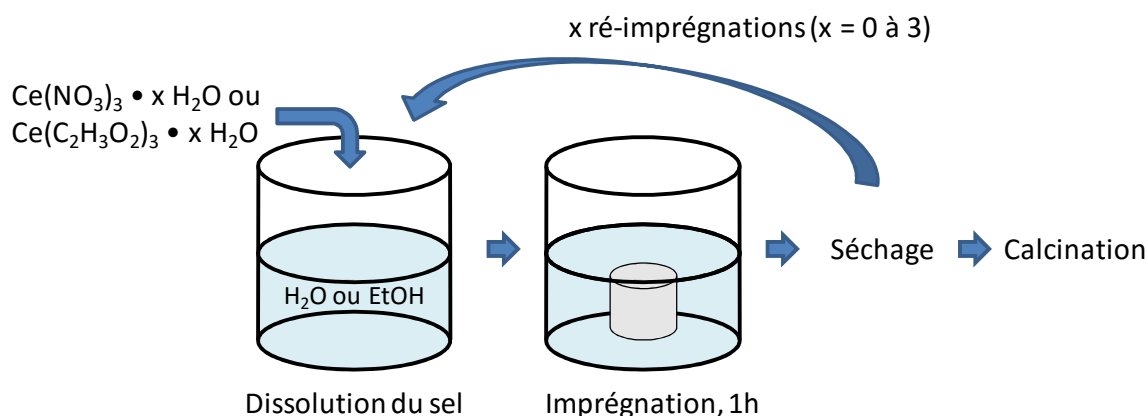


Figure 10 : Imprégnation par voie humide.

La mousse est immergée pendant une heure dans la solution d'imprégnation puis égouttée et séchée sur un bras rotatif sous flux d'air chaud (100 °C). Après séchage, la mousse peut subir une nouvelle étape d'imprégnation si la prise de masse après séchage n'est pas suffisante ou être directement calcinée 4h à 400 °C (rampe 3 °C/min).

Contrairement à l'imprégnation par voie humide, l'imprégnation à humidité naissante se fait en déposant le volume de solution juste suffisant à remplir les pores de la mousse par capillarité (figure 11).

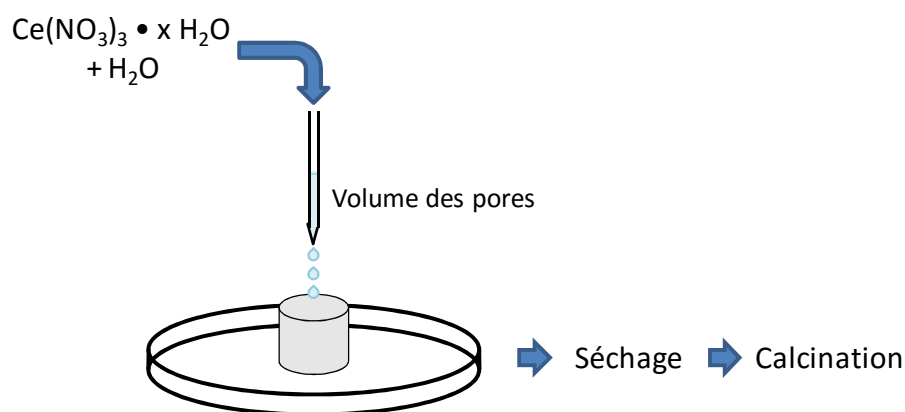


Figure 11 : Imprégnation à humidité naissante.

Le tableau 2 présente les masses de cérine déposées sur les mousses imprégnées synthétisées en fonction des différents paramètres étudiés.

Tableau 2 : Mousses imprégnées de CeO₂.

Synthèse	Porosité (ppi)	Méthode	Solvant	Sel de cérium	Concentration de la solution de sel de cérium (mol/L)	Nombre d'étapes d'imprégnation	Masse de cérine déposée (%)
1	45	voie humide	eau	nitrate	0,44	1	4,5
2	45	humidité naissante	eau	nitrate	0,44	1	4,6
3	45	voie humide	eau	nitrate	0,14	3	3,4
4	45	voie humide	eau	nitrate	0,6	1	6,6
5	45	voie humide	eau	nitrate	0,87	1	9,2
6	45	voie humide	eau	nitrate	1,49	1	14,9
7	45	voie humide	eau	nitrate	0,87	2×1*	16,9
8	45	voie humide	eau	nitrate	1,73	1	16,3
9	45	voie humide	eau	acétate	0,14	3	3,7
10	45	voie humide	éthanol	nitrate	0,14	3	3,4
11	30	voie humide	eau	nitrate	0,44	1	4,9
12	30	voie humide	eau	nitrate	0,87	1	6,8
13	30	voie humide	eau	nitrate	1,73	1	16,4

*Séchage et calcination après chaque étape d'imprégnation

L'utilisation d'une autre méthode d'imprégnation (imprégnation à humidité naissante comparée à imprégnation par voie humide) en présence de solutions de mêmes concentrations conduit au dépôt de la même quantité de cérine (Synthèses 1 et 2).

Nous pouvons observer qu'une augmentation de la concentration de la solution de nitrate de cérium amène à un dépôt de cérine plus important (Synthèses 1, 4, 5, 6 et 8).

L'utilisation d'acétate de cérium à la place du nitrate de cérium ne permet pas d'obtenir un dépôt de cérine plus important (Synthèses 3 et 9). De plus, l'acétate de cérium est beaucoup moins soluble dans l'eau que le nitrate de cérium, il est donc difficile de concentrer la solution autant qu'avec du nitrate de cérium.

Les imprégnations réalisées en 3 étapes amènent à des quantités de cérine plus faibles sur la mousse (Synthèses 3, 9 et 10).

L'utilisation d'éthanol lors de l'imprégnation en 3 étapes ne conduit pas à un dépôt plus important de cérine (Synthèses 3 et 10). De plus, l'éthanol reste un solvant moins écologique et économique que l'eau, il est donc plus intéressant dans notre cas d'utiliser l'eau comme solvant.

Enfin, l'imprégnation de cérine sur les mousses 30 ppi conduit à l'obtention d'un pourcentage massique de cérine comparable à celui observé dans le cas des mousses 45 ppi (Synthèses 2 et 11, 5 et 12 et 8 et 13, respectivement).

IV.3.2. Microscopie optique

La microscopie optique est utilisée pour déterminer quelles méthodes et quels paramètres d'imprégnation permettent d'aboutir à un dépôt homogène.

Dans un premier temps, la méthode d'imprégnation a été étudiée (imprégnation par voie humide ou à humidité naissante, 1 ou 3 étapes) sur les mousses 45 ppi enduites de cérine.

Les figures 12, 13 et 14 présentent les photos de microscopie optique après une imprégnation par voie humide en 3 étapes (tableau 2 synthèse 3 : C = 0,14 mol/L,

% massique de cérine déposée = 3,4 %). Bien que ce pourcentage de dépôt soit le plus faible, la cérine est bien visible (figure 12) par différence de couleur avec la mousse nue.

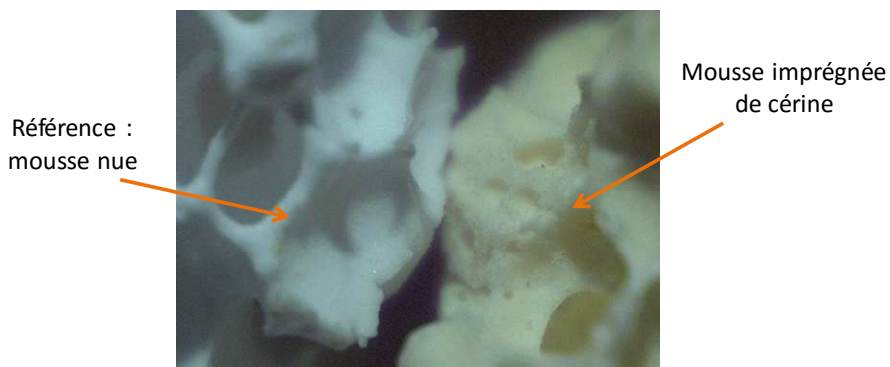


Figure 12 : Comparaison d'une mousse imprégnée de cérine par imprégnation par voie humide en 3 étapes (tableau 2 synthèse 3) et de la référence mousse nue.

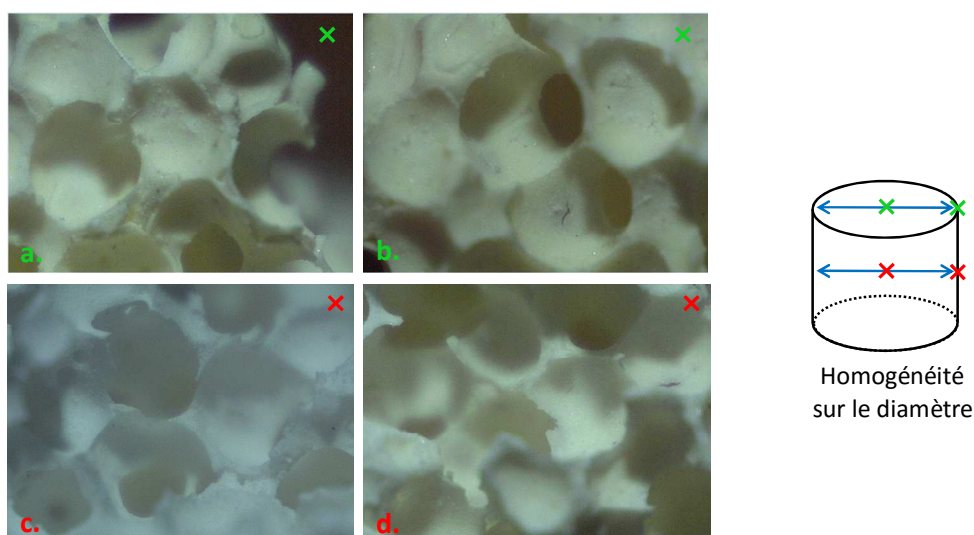


Figure 13 : Comparaison sur les diamètres externe (a et b) et interne (c et d).

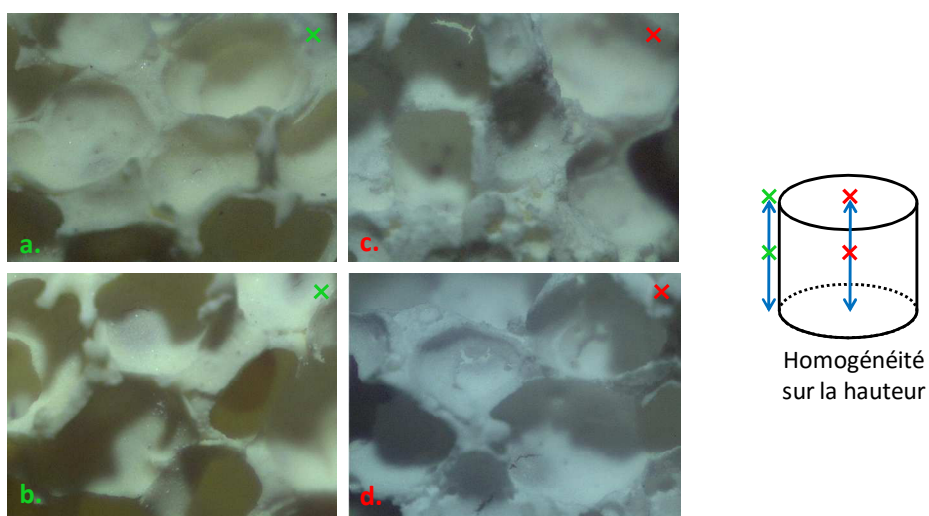


Figure 14 : Comparaison sur les hauteurs externe (a et b) et interne (c et d).

Cependant, la cérine est très peu présente voire même absente au cœur de la mousse (figures 13 et 14). On observe une réelle différence de couleur entre les différents points analysés sur les diamètres et en particulier sur le diamètre interne (figure 13 c et d) ainsi que sur les différents points analysés sur les hauteurs, particulièrement sur la hauteur interne (figure 14 c et d).

Les figures 15, 16 et 17 présentent les photos de microscopie optique après une imprégnation par voie humide en 1 étape (tableau 2 synthèse 1 : C = 0,44 mol/L, % massique de cérine déposée = 4,5 %).

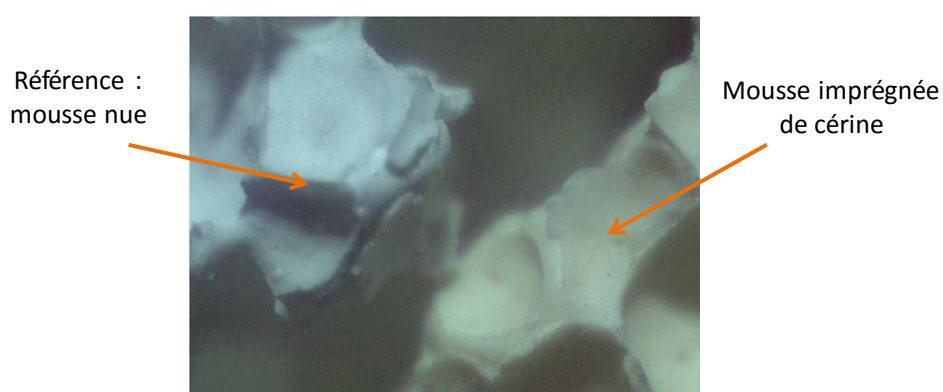


Figure 15 : Comparaison d'une mousse imprégnée de cérine par imprégnation par voie humide en 1 étape (tableau 2 synthèse 1) et de la référence mousse nue.

Le dépôt de cérine reste détectable, bien que moins visible que précédemment (figure 15). Il est homogène, même à l'intérieur de la mousse (figures 16 et 17).

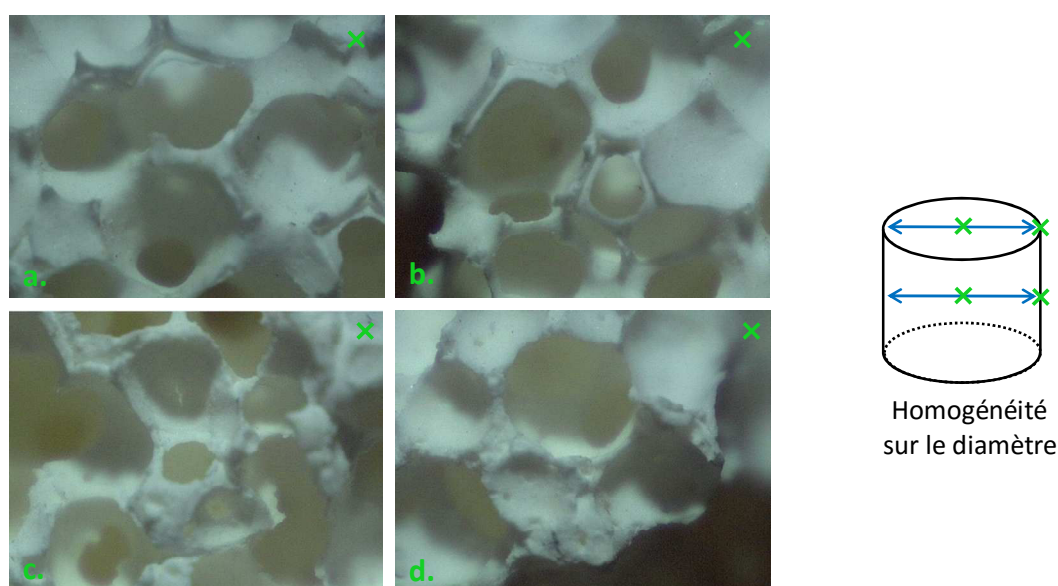


Figure 16 : Comparaison sur les diamètres externe (a et b) et interne (c et d).

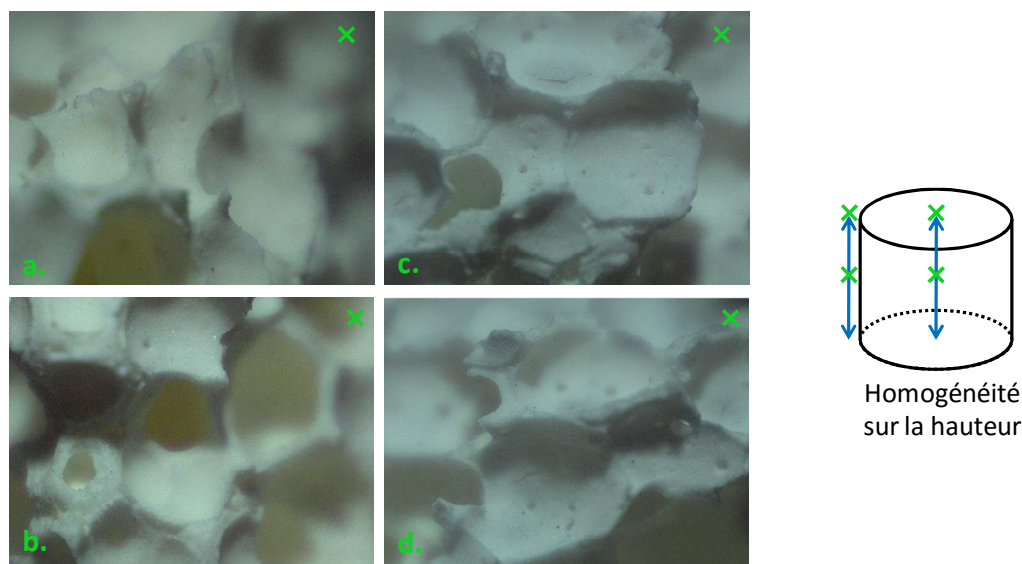


Figure 17 : Comparaison sur les hauteurs externe (a et b) et interne (c et d).

Nous pouvons donc conclure que le dépôt effectué en 3 étapes a provoqué une répartition non homogène de la cérine, phénomène qui n'est pas observé lors du dépôt en une seule étape. Cela peut être dû aux séchages répétés à chaque étape dans la synthèse en 3 étapes, qui auraient entraîné une partie de la solution de nitrate de cérium vers l'extérieur de la mousse.

Les photos de microscopie optique après une imprégnation à humidité naissante en 1 étape (tableau 2 synthèse 2 : C = 0,44 mol/L, % massique de cérine déposée = 4,6 %) indiquent que le dépôt de cérine est détectable de la même manière que pour l'imprégnation par voie humide et homogène sur le diamètre comme sur la hauteur de la mousse.

Nous pouvons donc conclure que la méthode d'imprégnation à humidité naissante donne les mêmes résultats que la méthode d'imprégnation par voie humide concernant l'homogénéité du dépôt.

Dans un second temps, nous avons étudié l'homogénéité de mousses enduites d'un pourcentage massique de cérine plus élevé soit par augmentation de la concentration de la solution d'imprégnation soit par dépôts successifs.

Les photos de microscopie optique après une imprégnation par voie humide en 1 étape pour différentes concentrations de la solution d'imprégnation comprises entre 0,60 mol/L et

1,73 mol/L (tableau 2 synthèses 4, 5, 6 et 8) montrent, comme précédemment, une différence de couleur entre la mousse imprégnée et la mousse nue, d'autant plus importante que la concentration est élevée et une homogénéité du dépôt de cérine sur le diamètre et la hauteur de la mousse quelle que soit la concentration de la solution d'imprégnation. L'utilisation d'une solution d'imprégnation plus concentrée conduit donc à un dépôt plus important de cérine mais n'a pas d'incidence négative sur l'homogénéité de ce dépôt.

Les photos de microscopie optique après une imprégnation par voie humide en deux fois 1 étape (calcination entre chaque imprégnation) soit deux dépôts successifs (tableau 2 synthèse 7 : C = 0,87 mol/L, % massique de cérine déposée = 16,9 %) permettent d'observer une grande différence de couleur entre la mousse imprégnée et la mousse nue, indiquant un dépôt important de cérine. L'homogénéité du dépôt de cérine sur le diamètre et la hauteur de la mousse est toujours validée.

L'imprégnation de cérine par deux dépôts successifs (calcination entre chaque étape) permet donc de disposer d'une quantité de cérine plus importante sur la mousse sous forme d'un dépôt homogène.

Nous avons finalement étudié l'homogénéité du dépôt sur les mousses 30 ppi, dans le cas de deux concentrations différentes de la solution d'imprégnation.

Les photos de microscopie optique après une imprégnation par voie humide en 1 étape avec des solutions d'imprégnation de différentes concentrations comprises entre 0,87 et 1,73 mol/L (tableau 2 synthèses 12 et 13) montrent des différences de couleur entre les mousses imprégnées et la mousse nue, d'autant plus importantes que le pourcentage massique de cérine est élevé (6,8 et 16,4 %, respectivement). Elles permettent surtout de confirmer une homogénéité de ce dépôt sur le diamètre comme sur la hauteur de la mousse.

En conclusion, les méthodes d'imprégnation par voie humide et à humidité naissante ne montrent aucune différence quant à l'homogénéité du dépôt. Nous ne conserverons que la

méthode d'imprégnation par voie humide car celle-ci est plus facile à mettre en œuvre tant au laboratoire qu'à plus grande échelle.

La concentration de la solution d'imprégnation n'influe pas sur l'homogénéité du dépôt. Une augmentation de cette concentration permet un dépôt de cérine plus important.

Les imprégnations multi-étapes sans calcination entre chaque étape aboutissent à des dépôts non homogènes (figures 12 à 14). Un dépôt homogène peut être obtenu si une calcination est réalisée entre chaque étape d'imprégnation.

Finalement, il est possible d'obtenir des pourcentages massiques de cérine similaires sur les mousses 30 ppi et 45 ppi et la méthode d'imprégnation par voie humide permet également l'obtention d'un dépôt homogène avec les mousses 30 ppi.

La microscopie optique a permis de déterminer les méthodes et paramètres d'imprégnation aboutissant à un dépôt homogène. Seules ces méthodes ont été utilisées pour la suite des imprégnations et caractérisations.

IV.3.3. Tests d'accroche

Le tableau 3 présente les résultats obtenus lors des tests d'accroche.

Tableau 3 : tests d'accroche : sonication dans l'eau puis le n-heptane.

Synthèse	Porosité (ppi)	Masse de cérine (%)	Perte de masse de cérine (%)
1	45	4,5	0
5	45	9,2	4
6	45	14,9	0
7	45	16,9	0
8	45	16,3	0
12	30	6,8	5
13	30	16,4	4

Les pertes de masse observées sont faibles et toujours inférieures à 5 % massiques de cérine. Les mousses 30 ppi présentent des pertes de masse supérieures aux mousses 45 ppi.

Les pertes de masse observées avec ces mousses enduites de cérine sont suffisamment faibles pour procéder au dépôt de la phase catalytique. Ces mousses vont préalablement être caractérisées par analyses BET, DRX, TPR et MEB.

IV.3.4. Diffraction des rayons X (DRX)

La figure 18 présente le diffractogramme d'une mousse 45 ppi enduite de 9,2 % massique de cérine.

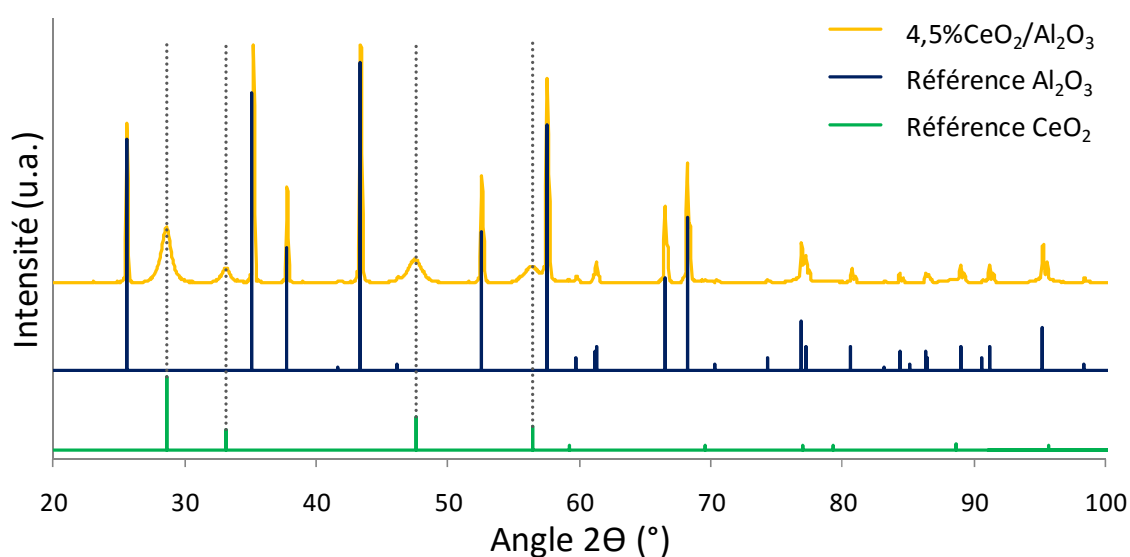


Figure 18 : Diffractogramme d'une mousse enduite de cérine comparé aux références Al₂O₃, et CeO₂

Nous observons uniquement la présence d'alumine (du support) et de cérine.

Tableau 4 : Paramètre de maille et taille des cristallites de cérine.

Synthèse	Porosité (ppi)	Masse de cérine (%)	Paramètre de maille (Å)	Taille des cristallites (nm)
1	45	4,5	5,40	10
5	45	9,2	5,41	11
6	45	14,9	5,41	10
7	45	16,9	5,41	11
8	45	16,3	5,41	9
12	30	6,8	5,40	9
13	30	16,4	5,41	10

Cette méthode nous a également permis de déterminer le paramètre de maille de la cérine ainsi que la taille des cristallites de cérine (tableau 4).

La quantité de cérine n'influe pas sur le paramètre de maille de CeO₂ qui est compris entre 5,40 et 5,41 Å ni sur la taille des cristallites de cérine qui reste comprise entre 9 et 11 nm (soit des différences moindres que les incertitudes de mesure respectives).

IV.3.5. Analyse de surface par méthode Brunauer-Emmett-Teller (BET)

La surface spécifique des mousses enduites de cérine a été mesurée par la méthode BET afin d'observer une éventuelle augmentation suite au dépôt de cérine. L'isotherme d'adsorption d'azote observée pour une mousse 30 ppi enduite de 16,4 % de cérine est présentée figure 19.

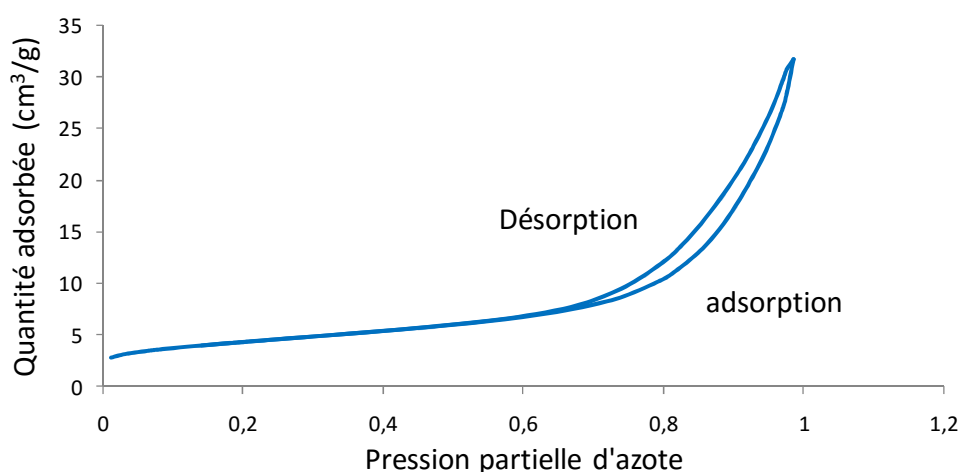


Figure 19 : Isotherme d'adsorption de l'azote sur une mousse 30 ppi enduite de 16,4 % de cérine.

L'isotherme observée est de type II [5], indiquant la présence de macropores (500 à 75000 Å) et la faible hystérésis peut être associée à des pores facilement accessibles ou peu de pores.

Les résultats de surface spécifique des mousses enduites de cérine sont présentés dans le tableau 5.

Tableau 5 : Surface spécifique déterminée par méthode BET.

Porosité (ppi)	Nombre d'étapes	Masse de cérine déposée (%)	Surface spécifique (m²/g de mousse nue)
45 ou 30	-	-	<1
45	1	4,6	5
45	1	6,5	8
45	1	8,5	10
45	1	14,9	19
45	2×1	16,9	18
45	1	16,3	16
30	1	6,8	9
30	1	16,4	18

Le dépôt de cérine conduit à une augmentation de la surface spécifique qui est d'autant plus élevée que le dépôt est important. Cette tendance est modifiée dans le cas de la double imprégnation pour lequel la surface spécifique est légèrement plus faible que la précédente alors que le pourcentage massique de cérine déposée est plus élevé. Enfin, une porosité plus importante (30 ppi au lieu de 45 ppi) ne conduit pas à une surface spécifique plus grande (différence de l'ordre de l'erreur de mesure) pour un même pourcentage de cérine déposée.

IV.3.6. Réduction en Température Programmée (TPR)

La réduction en température programmée permet de quantifier la part de cérine réductible [6][7]. La figure 20 présente les profils de réduction observés pour les mousses 30 et 45 ppi enduites de cérine.

Les profils obtenus pour les mousses 30 ppi et 45 ppi sont très peu intenses. La réduction de la cérine débute à 350 °C avec la réduction de la cérine de surface et se poursuit avec la réduction de la cérine dite massique à partir de 550-600 °C [22].

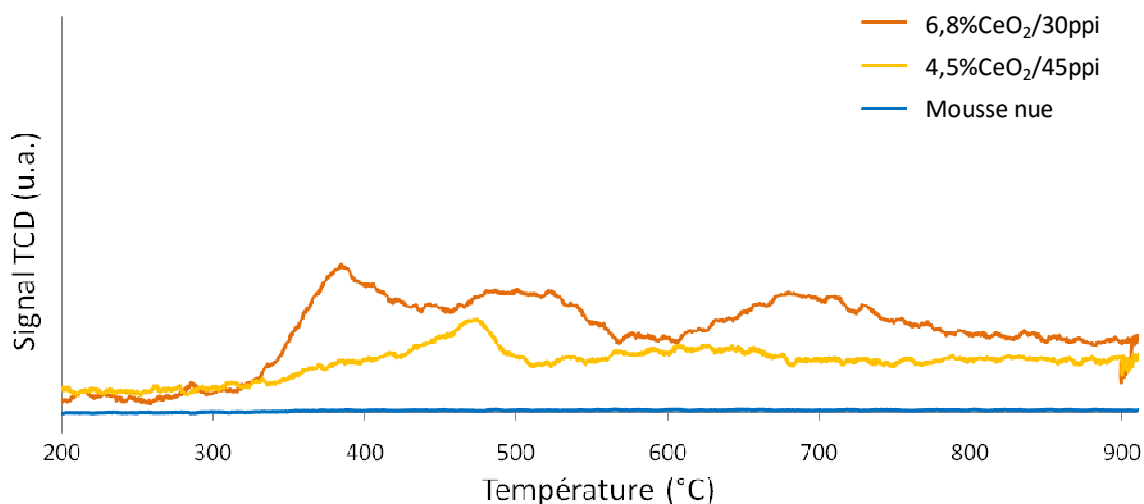


Figure 20 : Réduction en température programmée de mousses enduites de cérine.

Le tableau 6 indique que la cérine déposée sur les mousses 30 ppi est moins réductible que celle déposée sur les mousses 45 ppi. La variation de la teneur en cérine des échantillons 30 ppi (8,2 % ou 16,4 % de cérine) n'influence pas la réductibilité. D'autre part, dans le cas des mousses 45 ppi, une réductibilité optimale est observée pour l'échantillon contenant 9,2 % massique de cérine. Au-dessus de cette valeur, la réductibilité est fortement dégradée par une augmentation de la teneur en cérine. Ceci peut s'expliquer par une agglomération des particules de cérine. La microscopie électronique à balayage devrait préciser cette hypothèse.

Tableau 6 : Réductibilité des échantillons enduits de cérine.

Porosité (ppi)	Masse de cérine déposée (%)	Réductibilité (%)
45	4,5	26
45	9,2	31
45	16,3	19
30	8,2	15
30	16,4	17

IV.3.7. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage permet d'observer la morphologie en surface des échantillons enduits de cérine.

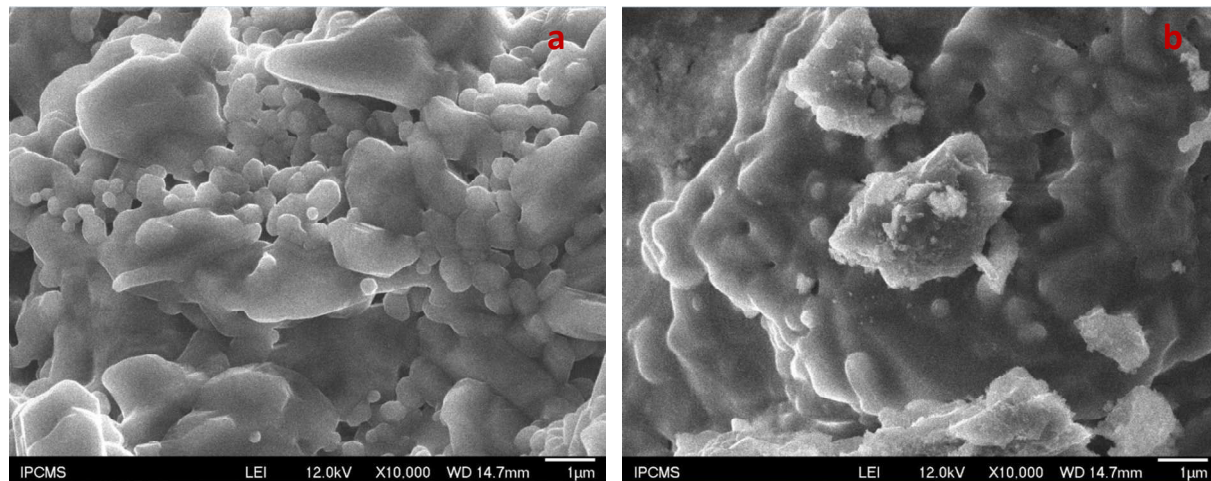


Figure 21 : Images de microscopie électronique à balayage d'une mousse nue (a) comparé à une mousse enduite de 9 % de cérine (b).

Les images de la figure 21 permettent d'identifier la cérine car les particules de CeO₂ possèdent une texture différente (cristalline) de celle de la surface d'alumine (vitrifiée).

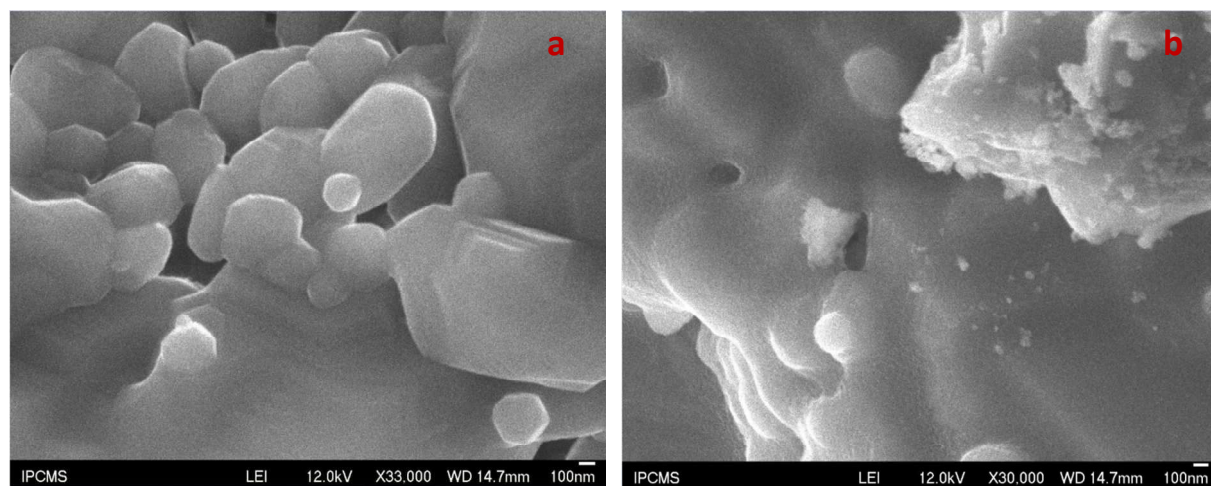


Figure 22 : Images de microscopie électronique à balayage d'une mousse nue (a) comparé à une mousse enduite de 9 % de cérine (b).

Le grossissement d'une zone cristallisée montre la présence un agglomérat de particules de cérine (figure 22 b) avec diverses tailles de particules.

Les petits cristallites de cérine observés par diffraction des rayons X (environ 9 nm) s'agglomèrent en particules plus grosses puis en agglomérats quand la quantité de cérine augmente. La cérine est mal dispersée et la taille des particules assez variable.

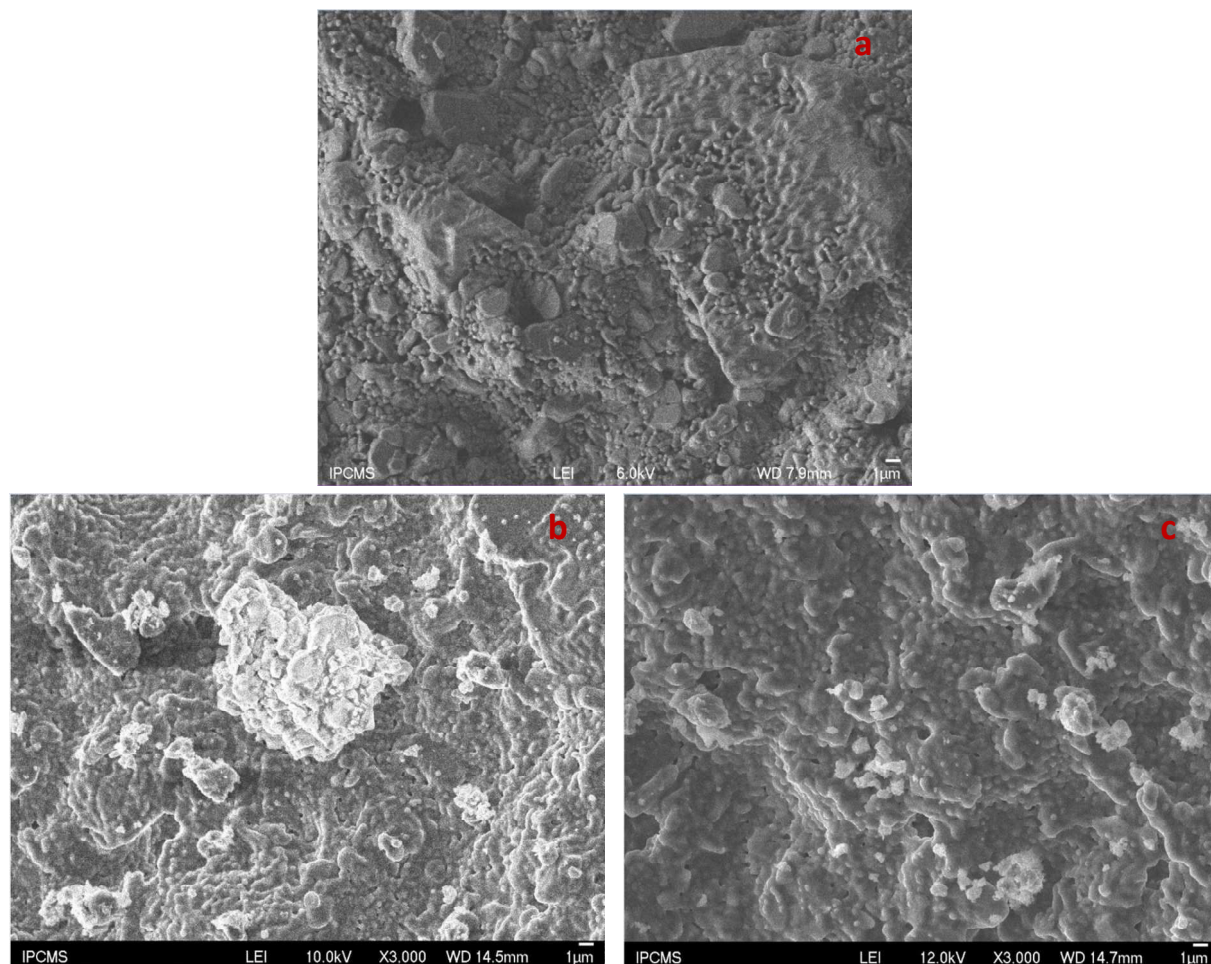


Figure 23 : Images de microscopie électronique à balayage d'une mousse nue (a) comparé à une mousse enduite de 9 % de cérine (b et c).

Malgré la mauvaise répartition de taille des particules de cérine celle-ci est présente sur tout l'échantillon (figure 23). La texture plus granuleuse de la cérine en comparaison à l'alumine explique l'augmentation de surface spécifique observée lors des analyses BET.

IV.4. Conclusion

Différentes méthodes de dépôt de la cérine ont été étudiées. Dans un premier temps, nous avons montré que l'imprégnation d'une solution sol-gel ne permettait pas d'obtenir un dépôt homogène.

Nous avons ensuite comparé les méthodes d'imprégnation par voie humide et à humidité naissante. L'homogénéité du dépôt ainsi que les quantités de cérine déposées étant très similaires nous avons retenu l'imprégnation par voie humide, plus facile à mettre en œuvre.

Lors de l'étude des différents paramètres d'imprégnation, la microscopie optique a permis de sélectionner les échantillons homogènes qui ont finalement été caractérisés par des tests d'accroche et des analyses DRX, BET, TPR et MEB.

Les analyses par DRX ont montré que la quantité de cérine n'influence pas la taille des cristallites compris entre 9 et 11 nm ni le paramètre de maille compris entre 5,40 et 5,41 Å.

Nous constatons aussi par analyse BET que le dépôt de cérine mène à l'augmentation de la surface spécifique et le dépôt d'une quantité plus importante de cérine en 1 étape conduit à une surface spécifique plus élevée.

La TPR a permis de déterminer que la cérine de surface se réduit autour de 350 °C et la cérine massique entre 550 °C et 600 °C. La réductibilité de la cérine est faible mais reste plus importante dans le cas des mousses 45 ppi que pour les mousses 30 ppi.

La MEB a montré une grande différence morphologique entre les particules de cérine et la surface d'alumine. La cérine est mal dispersée mais elle est présente sur l'ensemble de l'échantillon et sa texture granuleuse explique l'augmentation de la surface spécifique.

V. Imprégnation de la phase catalytique haute température : oxyde de fer et caractérisations

V.1. Introduction

L'oxyde de fer a été choisi en tant que catalyseur pour la réaction de conversion du gaz à l'eau à haute température comme reporté habituellement dans la littérature [23][24][25][26]. Cet oxyde présente l'avantage d'être facilement utilisable lors de synthèses à grande échelle du fait de son faible coût et de l'absence de toxicité.

Pour conserver cette propriété de non toxicité du catalyseur, nous n'avons pas ajouté de promoteur tel que l'oxyde de chrome. Il est d'ailleurs de plus en plus courant de remplacer

ce type de promoteur par d'autres oxydes moins toxiques tels que la cérine, l'oxyde de calcium, de zirconium, de cuivre ou d'aluminium,... [25][26][27][28].

La phase active dans la réaction de conversion du gaz à l'eau étant la magnétite (Fe₃O₄), il est d'autant plus intéressant d'utiliser le fer associé à un wash-coat de cérine dont la mobilité de l'oxygène aidera à maintenir l'oxyde de fer sous sa forme partiellement réduite et à éviter sa réduction en Fe⁰ lors de l'activité catalytique.

V.2. Méthode utilisée

La méthode choisie pour le dépôt de la phase catalytique est la méthode qui a permis d'obtenir les meilleurs résultats pour le dépôt de cérine : l'imprégnation par voie humide. Du nitrate de fer est dissous dans l'eau distillée à deux concentrations (C = 2,1 mol/L et C = 2,8 mol/L). La mousse enduite de cérine est imprégnée dans la solution pendant 1 h puis égouttée et séchée sur un bras rotatif sous flux d'air chaud (100 °C). La mousse est ensuite calcinée 4 h à 450 °C (rampe 3 °C/min) puis ré-imprégnée ou directement caractérisée et utilisée en test catalytique.

Le tableau 7 présente le % massique de fer obtenu en fonction des différents paramètres étudiés (% massique de cérine, concentration de la solution d'imprégnation, nombre d'étapes et porosité de la mousse).

Une augmentation du % massique de cérine ne permet pas un dépôt plus important de fer (Synthèses 1 et 2). Par contre, une augmentation de la concentration de la solution d'imprégnation (Synthèse 3) ou du nombre d'étapes (Synthèses 4 et 6) avec calcination entre chaque étape, amène à une augmentation du % de fer déposé.

Il est également possible d'obtenir un pourcentage massique de fer plus important sur les mousses 30 ppi qu'à 45 ppi (Synthèses 1 et 7). Cependant, dans le cas des mousses 30 ppi, il est plus difficile d'obtenir une constance dans les dépôts (moins bonne répétabilité) et la concentration de la solution d'imprégnation semble avoir beaucoup moins d'influence (Synthèses 7, 8 et 10) que le nombre d'étapes d'imprégnations (Synthèse 10) ou la quantité de cérine préalablement déposée (Synthèses 7 et 9).

Tableau 7 : Mousses imprégnées de Fe₂O₃.

Synthèse	Porosité (ppi)	Masse de cérine déposée (%)	Concentration solution de nitrate de fer (mol/L)	Nombre d'étapes d'imprégnation	Masse de Fe déposé (%)
1	45	4,8	2,1	1	5,7
2	45	8,8	2,1	1	5,2
3	45	8,8	2,8	1	6,2
4	45	10,0	2,1	2	10,0
5	45	16,8	2,1	2	7,5
6	45	15,5	2,1	3	10,6
7	30	4,9	2,1	1	7,4
8	30	6,8	2,8	1	4,4
9	30	14,7	2,1	1	6,6
10	30	17,1	1,5	3	10,1

V.3. Caractérisations

V.3.1. Microscopie optique

L'homogénéité du dépôt a été évaluée pour une mousse 45 ppi enduite de 4,5 % de cérine puis imprégnée d'une solution de nitrate de fer (C = 2,1 mol/L) en une étape.

Les images de microscopie optique permettent de visualiser le dépôt d'oxyde de fer de couleur rouge obtenu sur mousse.

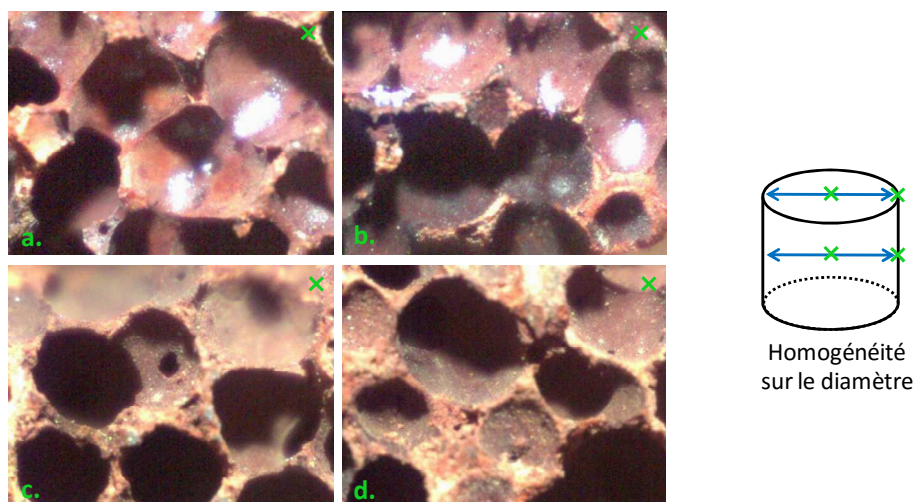


Figure 24 : Comparaison sur les diamètres externe (a et b) et interne (c et d).

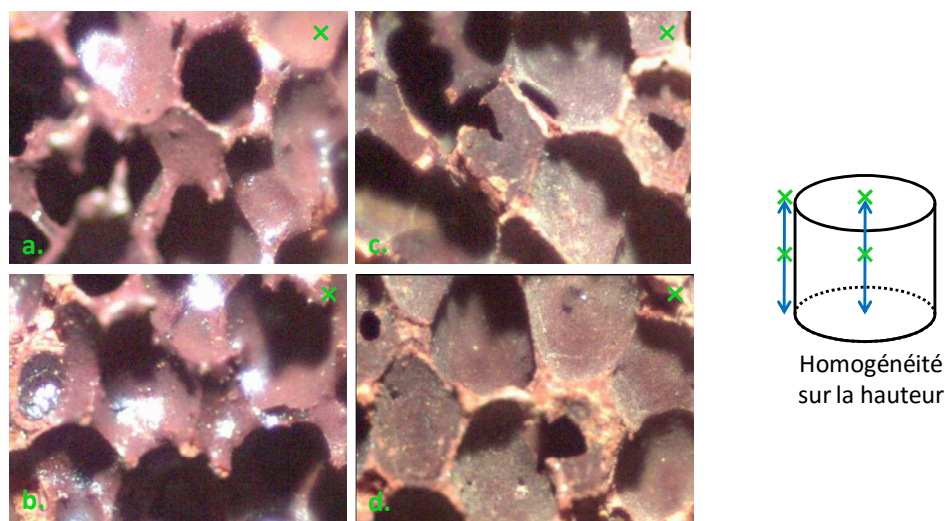


Figure 25 : Comparaison sur les hauteurs externe (a et b) et interne (c et d).

Le dépôt d'oxyde de fer couvre l'ensemble de la mousse de manière homogène tant sur le diamètre que sur la hauteur de la mousse (figures 24 et 25). Une imprégnation en une étape, avec une concentration de nitrate de fer de 2,1 mol/L sur une mousse 45ppi enduite de 4,5 % de cérine permet donc d'obtenir un dépôt d'oxyde de fer homogène.

Les images de microscopie obtenues pour une mousse 45 ppi préalablement enduite de 8,8 % de cérine puis ayant subi une imprégnation par voie humide avec une solution de nitrate de fer de concentration $C = 2,8$ mol/L (figures 26 et 27) indiquent que le dépôt est aussi présent sur l'ensemble de la mousse.

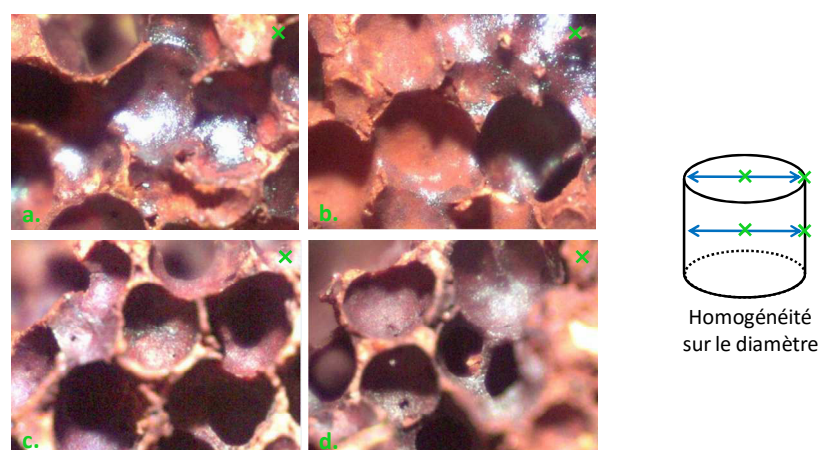


Figure 26 : Comparaison sur les diamètres externe (a et b) et interne (c et d).

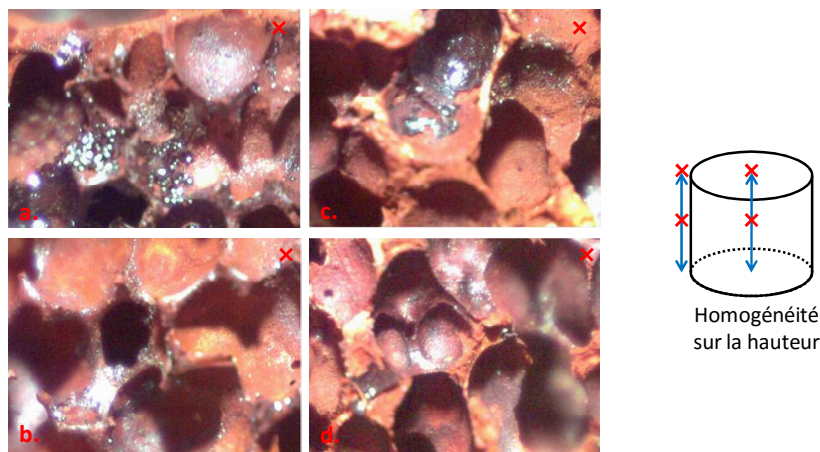


Figure 27 : Comparaison sur les hauteurs externe (a et b) et interne (c et d).

Par contre, la présence, tant à l'extérieur (figure 27 a) qu'à l'intérieur (figure 27 c) de la mousse, de zones riches en oxyde de fer indique que l'utilisation d'une solution de nitrate de fer plus concentrée implique la formation d'amas d'oxyde de fer rendant le catalyseur moins homogène.

Les images obtenues en microscopie optique sur une mousse enduite de 10% de cérine ayant subi deux imprégnations successives (calcination entre chaque imprégnation) d'une solution de nitrate de fer de concentration $C = 2,1 \text{ mol/L}$ permettent de conclure que le dépôt est beaucoup plus homogène. Pour augmenter la quantité d'oxyde de fer déposé, il est donc plus intéressant d'utiliser une solution d'imprégnation moins concentrée et de procéder à plusieurs imprégnations successives.

Nous avons également utilisé la microscopie optique pour observer le dépôt d'oxyde de fer sur les mousses 30 ppi. Les images obtenues pour une mousse 30 ppi enduite de 17,1 % de cérine après deux imprégnations par voie humide successives ($C = 1,5 \text{ mol/L}$) (figures 28 et 29) indiquent un dépôt d'oxyde de fer présent sur l'ensemble de la mousse.

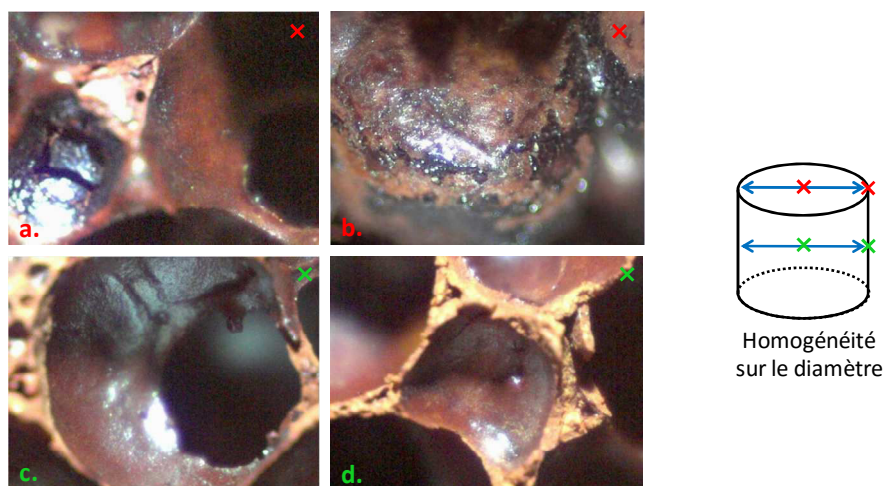


Figure 28 : Comparaison sur les diamètres externe (a et b) et interne (c et d).

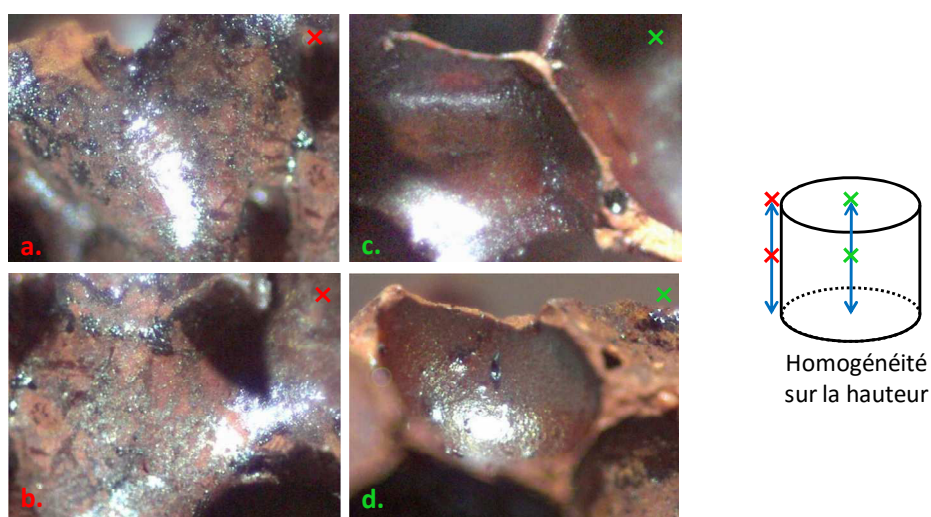


Figure 29 : Comparaison sur les hauteurs externe (a et b) et interne (c et d).

Cependant, les parties extérieures de la mousse (figure 28 a et b et figure 29 a et b) présentent des amas d'oxyde de fer. Les parties internes de la mousse quant à elles présentent un dépôt beaucoup plus homogène tant sur le diamètre (figure 28 c et d) que sur la hauteur (figure 29 c et d). L'inhomogénéité observée dans ce cas, est due à la taille plus importante des pores de la mousse, rendant l'imprégnation plus difficile à mettre en œuvre et le dépôt plus irrégulier.

V.3.2. Tests d'accroche

Des tests d'accroche par sonication dans l'eau et le n-heptane ont également été réalisés après le dépôt de phase catalytique. Les résultats sont présentés dans le tableau 8.

Tableau 8 : Tests d'accroche : sonication dans l'eau puis le n-heptane.

Porosité (ppi)	Masse de cérine déposée (%)	Masse de fer déposé (%)	Nombre d'étapes d'imprégnation	Perte de masse de fer (%)
45	4,5	6,0	1	6
45	10,0	5,0	1	5
45	10,0	10,0	2	5
45	16,8	7,5	2	6
45	15,5	10,6	3	5
30	4,9	7,4	1	14
30	14,8	6,6	1	16
30	17,2	10,1	2	3

Quel que soit le pourcentage massique de cérine ou de fer déposés sur la mousse, les pertes de masse de fer restent faibles pour les mousses 45 ppi. Il apparait cependant que, dans le cas des mousses 30 ppi, la perte de masse est plus importante ce qui peut s'expliquer par la taille des pores plus importante induisant une imprégnation plus difficile. Seule la mousse 30 ppi la plus chargée en cérine (17,2 %) et en fer (10,1 %) présente une perte de masse comparable à celle des mousses 45 ppi. Bien que la quantité de fer soit plus importante, le dépôt effectué en deux étapes, a permis une meilleure accroche de la phase catalytique sur la cérine.

V.3.3. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X a été effectuée sur les mousses après dépôt de la phase catalytique pour observer dans un premier temps les différentes phases de fer présentes. Ensuite, le paramètre de maille de la cérine a été calculé et comparé au paramètre de maille des mousses enduites uniquement de cérine et finalement, les tailles de particules de cérine et de fer ont été calculées.

Le diffractogramme d'une mousse 45 ppi enduite de 10 % de cérine et 5 % de fer est comparé au diffractogramme d'une mousse 45 ppi enduite uniquement de 9,2 % de cérine ainsi qu'aux références (figure 30).

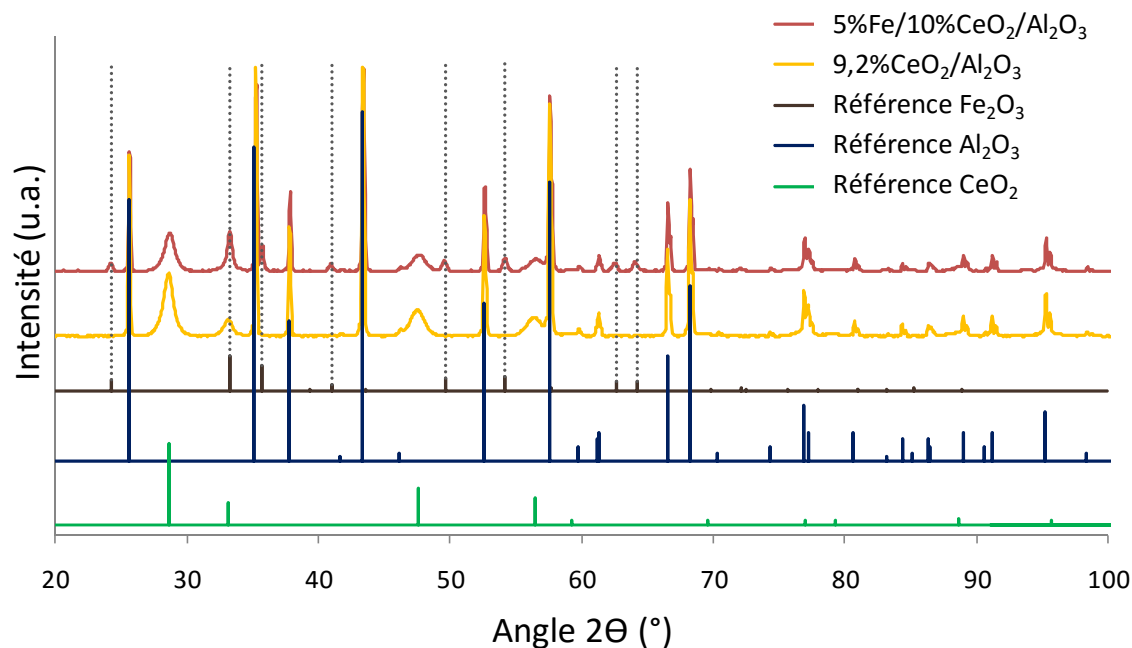


Figure 30 : Diffractogrammes comparés d'une mousse enduite de 9,2 % de cérine et d'une mousse enduite de 10 % de cérine et 5 % de fer avec les références Al₂O₃, CeO₂ et Fe₂O₃.

En plus des phases d'alumine et de cérine, nous n'observons le fer que sous la forme hématite.

Le tableau 9 présente le paramètre de maille et la taille des cristallites de cérine avant et après dépôt de l'oxyde de fer, ainsi que la taille des cristallites d'hématite en fonction de la porosité de la mousse et des quantités de cérine et de fer déposés.

Le paramètre de maille de la cérine après imprégnation de l'oxyde de fer comparé au paramètre de maille de la cérine avant dépôt de fer (tableau 9) indique, dans tous les cas, une légère diminution du paramètre de maille de la cérine généralement supérieure aux 0,2 % dus aux incertitudes de mesure. Le rayon ionique de Fe³⁺ (0,64 Å) étant plus petit que celui de Ce⁴⁺ (1,01 Å) [29], nous pouvons en déduire qu'une part de fer est intégrée dans la maille de la cérine, provoquant une contraction de celle-ci [29]. Cela nous incite à penser que l'ancrage de l'oxyde de fer sur la cérine se fait non seulement grâce à des forces électrostatiques mais aussi de manière chimique [30].

Tableau 9 : Taille des cristallites de cérine et d'hématite, paramètre de maille de la cérine.

Porosité (ppi)	Masse de cérine déposée (%)	Masse de fer déposé (%)	Rapport Fe/CeO ₂	Paramètre de maille de la cérine (Å)	Taille des cristallites de cérine (nm)	Taille des cristallites d'hématite (nm)
45	4,5	-	-	5,40	10	-
45	4,5	6,0	1,3	5,40	8	21
45	9,2	-	-	5,41	11	-
45	10,0	5,0	0,5	5,39	9	25
45	10,0	10,0	1,0	5,39	9	25
45	16,3	-	-	5,41	9	-
45	16,8	7,5	0,4	5,39	9	21
45	15,5	10,6	0,7	5,39	9	27
30	6,8	-	-	5,40	9	-
30	6,8	5,0	0,7	5,38	9	29
30	16,4	-	-	5,41	10	-
30	17,2	10,1	0,6	5,40	8	28

La comparaison des tailles de cristallites de cérine avant et après dépôt de l'oxyde de fer montrent une légère diminution de ce paramètre dans le cas des mousses 45 ppi enduites de faibles et moyennes quantités de cérine (respectivement 4,5 % et 9,2 %) et 30 ppi enduites de faibles et importantes quantités de cérine (respectivement 6,8 % et 16,4 %). Pour les 45 ppi enduites d'une importante quantité de cérine (16,3 %), la taille des cristallites ne varie pas après dépôt du fer.

Dans le cas des mousses 45 ppi faiblement et moyennement chargées en cérine (respectivement 4,5 % et 9,2 %), l'augmentation du rapport Fe/CeO₂ ne provoque pas d'augmentation de la taille des cristallites d'hématite qui reste comprise entre 21 nm et 25 nm. Pour les mousses 45 ppi fortement chargées en cérine (16,3 %), une augmentation du rapport Fe/CeO₂ de 0,4 à 0,7 conduit à une augmentation de la taille des cristallites d'hématite de 21 à 27 nm. Pour les mousses 30 ppi, les rapports Fe/CeO₂ sont proches (0,6 et 0,7) et les tailles de cristallites d'hématite sont similaires (respectivement 28 et 29 nm).

V.3.4. Analyse de surface par méthode Brunauer-Emmett-Teller (BET)

Des analyses de surface spécifique ont été conduites sur les mousses imprégnées d'oxyde de fer, de manière à vérifier que le dépôt de fer ne provoquait pas de diminution trop importante de la surface spécifique.

L'isotherme d'adsorption (figure 31) est de type II, indiquant, comme dans le cas précédent (enduction de cérine), la présence de macropores (500-75000 Å). L'hystérésis est faible mais sa forme nous indique la présence de pores tubulaires ouverts aux deux extrémités.

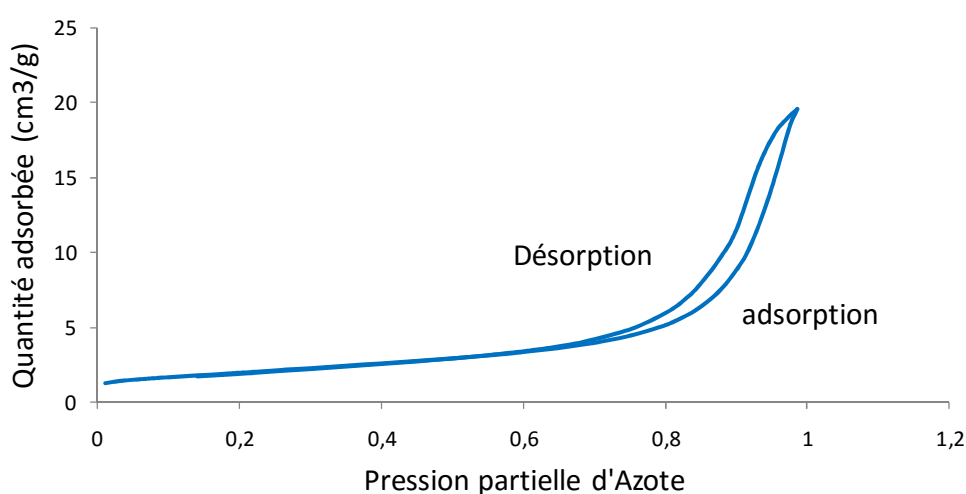


Figure 31 : Isotherme d'adsorption de l'azote sur une mousse 45 ppi enduite de 4,5 % de cérine et 6 % de fer.

Le tableau 10 présente les surfaces spécifiques observées dans le cas des mousses enduites de cérine puis d'oxyde de fer, comparées à celles des mousses enduites de cérine.

L'ajout d'oxyde de fer sur une mousse 45 ppi enduite de 4,5 % et 10 % de wash-coat entraîne une légèrement augmentation de la surface spécifique. L'augmentation de la quantité de fer mène aussi à une augmentation de la surface spécifique.

Le dépôt d'oxyde de fer sur une mousse 30 ppi en présence d'une importante quantité de wash-coat (environ 16,5 %) mène à une nette augmentation de la surface spécifique.

Tableau 10 : Surface spécifique déterminées par méthode BET.

Porosité (ppi)	Masse de cérine déposée (%)	Masse de fer déposé (%)	Nombre d'imprégnation (dépôt de fer)	Surface spécifique (m ² /g de mousse nue)
45	4,6	-	-	5
45	4,5	6,0	1	8
45	10,0	5,0	1	8
45	10,0	10,0	2	11
45	16,3	-	-	16
45	16,8	7,5	2	14
45	15,5	10,6	3	14
30	16,4	-	-	18
30	17,1	10,1	2	24

Le dépôt d'oxyde de fer sur une mousse 45 ppi enduite d'une grande quantité de cérine (environ 16 %) entraîne une diminution peu significative de la surface spécifique et l'augmentation de la quantité de fer déposée n'entraîne pas de diminution de la surface spécifique. Les pores des mousses 45 ppi sont petits et la charge déjà importante en cérine rend le dépôt de l'oxyde de fer plus difficile. De ce fait, nous n'observons pas d'augmentation de la surface spécifique.

V.3.5. Réduction en Température Programmée (TPR)

La réduction en température programmée a permis de déterminer la température de réduction de nos catalyseurs, de manière à connaître leur état d'oxydation dans les conditions associées aux tests catalytiques.

Les profils de réduction des mousses 5,7%Fe/4,5%CeO₂/45ppi et 5%Fe/10%CeO₂/45ppi sont comparés à ceux des mousses 7,5%Fe/16,8%CeO₂/45ppi et 10,6%Fe/15,5%CeO₂/45ppi et à celui d'une mousse 4,5%CeO₂/45ppi (figure 32).

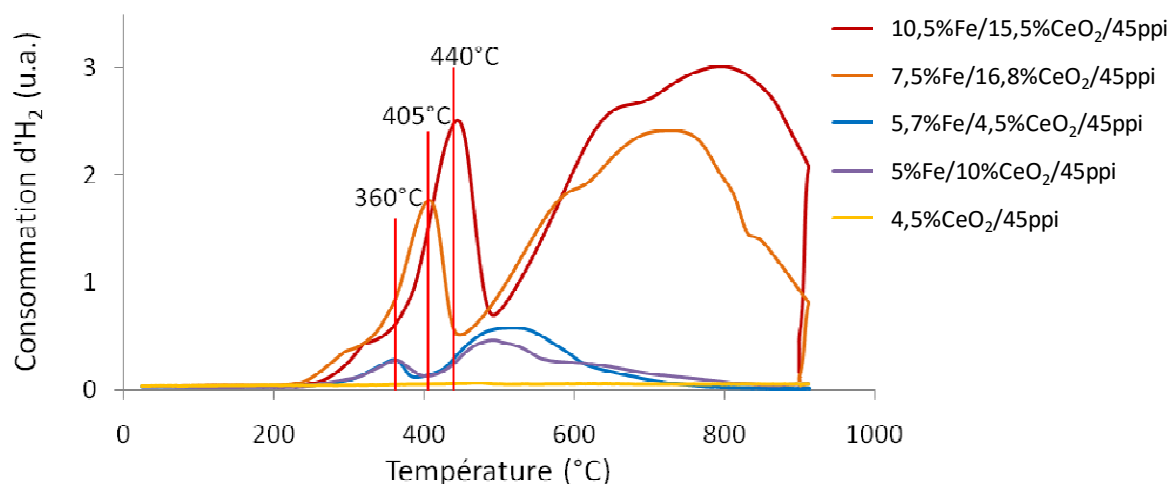


Figure 32 : Réduction en température programmée des mousses 45 ppi enduites de cérine et d'oxyde de fer.

Le premier pic de réduction dont le sommet est observé entre 360 et 440 °C correspond à la réduction de l'hématite en magnétite et pour une faible part, à la réduction de la cérine de surface. Cette étape de réduction de l'hématite a lieu à une température inférieure à celle observée dans la littérature [31] du fait de la mobilité des oxygènes de la cérine. Ce premier pic est identique (température et surface) pour les deux mousses les moins chargées malgré la différence de quantité de fer (6 ou 5 %) et la forte augmentation de la quantité de cérine (4,5 ou 10 %) et malgré l'augmentation de la taille des particules d'oxyde de fer (de 21 à 25 nm). Par contre, ce même pic de réduction a lieu à une température d'autant plus élevée (360 °C, 400 °C et 440 °C, respectivement) que la quantité de fer déposé est plus importante (6 %, 7,5 % et 10,6 %, respectivement) pour des teneurs en fer supérieures ou égales à 6 %. Cette augmentation de la température de réduction peut être corrélée à une augmentation de la taille des particules d'oxyde de fer (de 21 à 27 nm) et/ou à une augmentation de l'épaisseur de la couche d'oxyde de fer, limitant l'accessibilité du gaz réducteur aux sites oxydes et rendant la réduction plus difficile.

La magnétite étant la phase active pour la réaction de conversion du gaz à l'eau, celle-ci pourra être formée *in situ* lors des tests catalytiques réalisés à une température de 450 °C, si le milieu est suffisamment réducteur.

Les pics de réduction suivants (entre 400-500 °C et 800-900 °C) comprenant un épaulement (vers 650 °C) correspondent aux différentes étapes de réduction de Fe₃O₄ en FeO puis en Fe⁰

[31] et pour une faible part, à la réduction de la cérine massique. Ces pics sont d'autant plus intenses et larges que la quantité de fer déposé est importante.

Les mêmes conclusions ont pu être faites dans le cas des mousses 30 ppi (figure 33). En effet, la température de réduction de l'hématite en magnétite passe de 360 °C, dans le cas d'un catalyseur imprégné de 7,4 % de fer, à 400 °C pour un catalyseur imprégné de 10,1 % de fer.

Le pic de réduction de Fe₃O₄ en FeO puis Fe⁰ comprenant à nouveau un épaulement (vers 650 °C) est d'autant plus large et retardé en température que la quantité de fer déposé est importante.

Les pics de réduction de la cérine sont d'autant plus visibles que sa teneur est importante par rapport à celle du fer (10,1%Fe/17,1%CeO₂/30ppi) et peuvent être distingués autour de 300 °C pour la cérine de surface et autour de 550 °C pour la cérine massique. Ces réductions ont donc lieu à des températures inférieures à celles observées avec la cérine seule (figure 20) du fait d'une augmentation de la mobilité des oxygènes liée à l'insertion partielle de fer, de rayon ionique plus faible, dans la structure de la cérine.

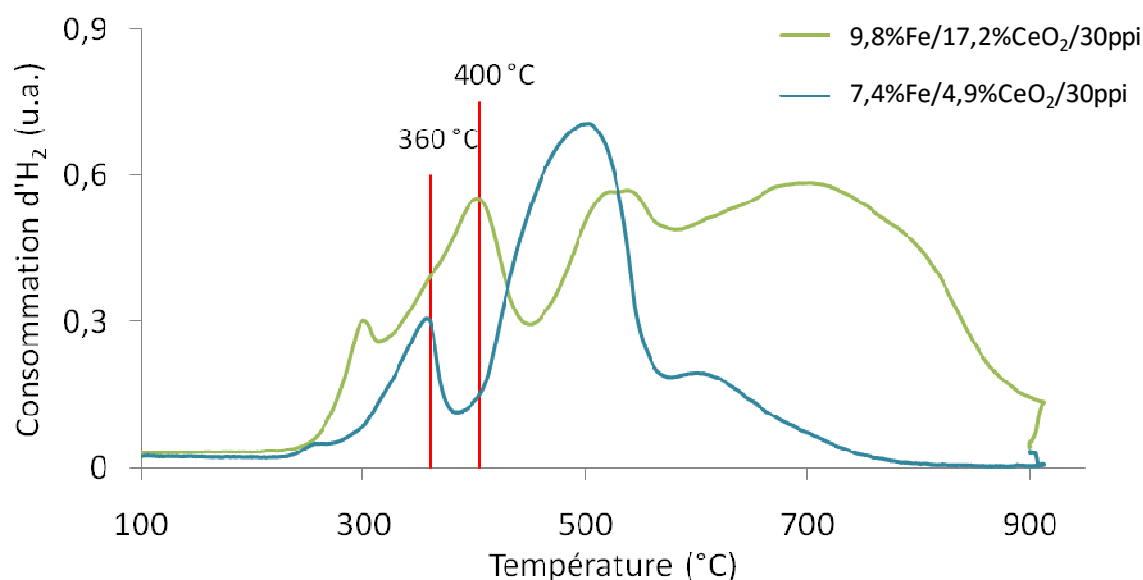


Figure 33 : Réduction en température programmée des mousses 30 ppi enduites de cérine et d'oxyde de fer.

La réductibilité de l'hématite en fer métallique des échantillons enduits de cérine et d'oxyde de fer a été calculée (tableau 11) en soustrayant la part de réductibilité induite par la cérine et mesurée par TPR (tableau 6) en fonction de sa teneur dans l'échantillon.

Tableau 11 : Réductibilité des échantillons enduits de cérine et d'oxyde de fer.

Porosité (ppi)	Masse de cérine déposée (%)	Masse de fer déposé (%)	Rapport massique Fe/CeO₂	Réductibilité (%)
45	4,5	6,0	1,3	62
45	10,0	5,0	0,5	76
45	16,8	7,5	0,4	> 100
45	15,5	10,6	0,7	> 100
30	4,9	7,4	1,5	77
30	17,1	10,1	0,6	77

Une diminution du rapport Fe/CeO₂ (c'est-à-dire une proportion de cérine plus importante par rapport à la proportion de fer) conduit à une meilleure réductibilité des échantillons. Pour des échantillons possédant de faibles rapports Fe/CeO₂ et donc de grandes quantités de cérine, des pourcentages de réductibilité supérieurs à 100 % sont obtenus. Cela peut s'expliquer par une réduction de l'oxyde de fer associée à la réduction d'une partie plus importante de la cérine que ce qui avait été considéré dans l'étude des mousses enduites de cérine seule. L'effet de la présence de fer dans la structure de la cérine peut expliquer cette réduction augmentée de la cérine.

L'augmentation de la réductibilité avec la diminution du rapport Fe/CeO₂ s'observe également dans le cas des mousses 30 ppi, bien que ce phénomène soit moins prononcé.

La réductibilité en phase active Fe₃O₄ a été calculée en considérant la quantité d'H₂ consommé pour la réduction en magnétite uniquement et en déduisant la part d'hydrogène consommé par la cérine aux mêmes températures. Un catalyseur enduit de 5,7%Fe/5%CeO₂/45ppi réduit jusqu'à 350 °C contient la magnétite comme phase unique de fer et la réductibilité de l'hématite en magnétite est supérieure à 100% indiquant une réduction proche de la totalité de l'hématite en magnétite ainsi qu'une réduction plus importante de la cérine.

V.3.6. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage permet d'observer la morphologie de la surface des échantillons enduits d'oxyde de fer.

La morphologie de surface des échantillons enduits d'oxyde de fer (figure 34 c) est très différente de celle des échantillons d'alumine nue (figure 34 a) ou enduit uniquement de cérine (figure 34 b). Nous observons sur la figure 34c la présence de nodules bien répartis sur la surface de l'échantillon.

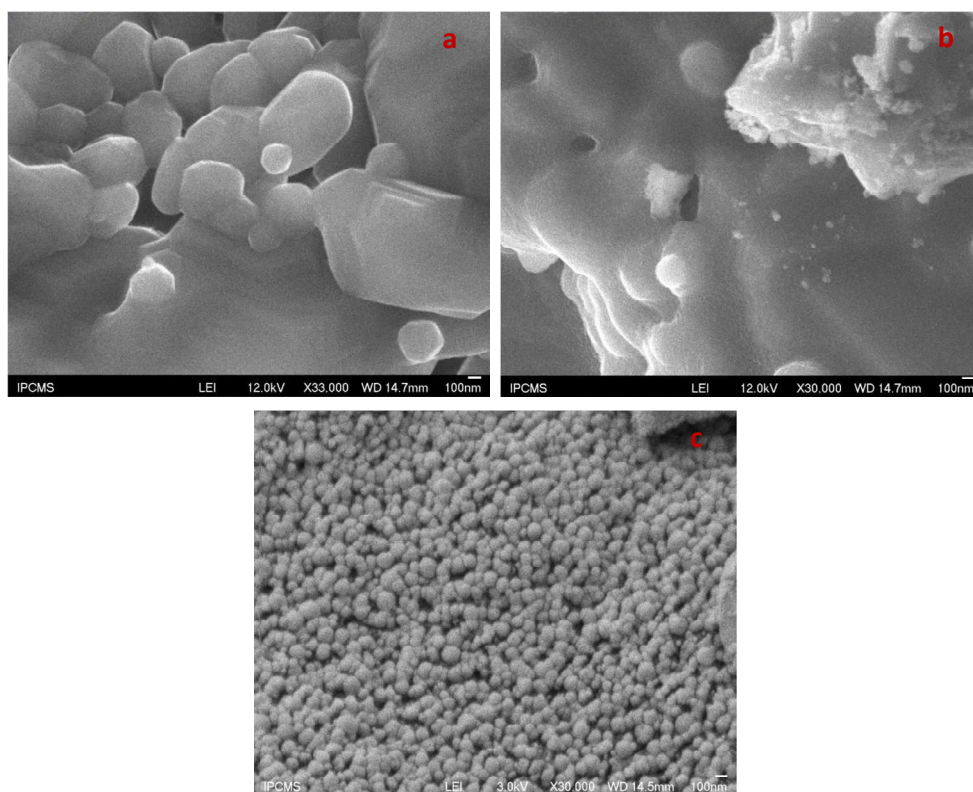


Figure 34 : Images de microscopie électronique à balayage d'une mousse nue (a), d'une mousse enduite de 9 % de cérine (b) et d'une mousse enduite de 5 % d'oxyde de fer et 9 % de cérine (c).

Il apparaît pourtant (figure 35) que la couche d'oxyde de fer est épaisse et présente des fissures qui peuvent provenir d'une cinétique de séchage mal adaptée [32]. Les fissures sont induites par le solvant qui s'échappe de la couche à sécher. De plus, le séchage peut provoquer une contraction du volume et des fissures sur la surface.

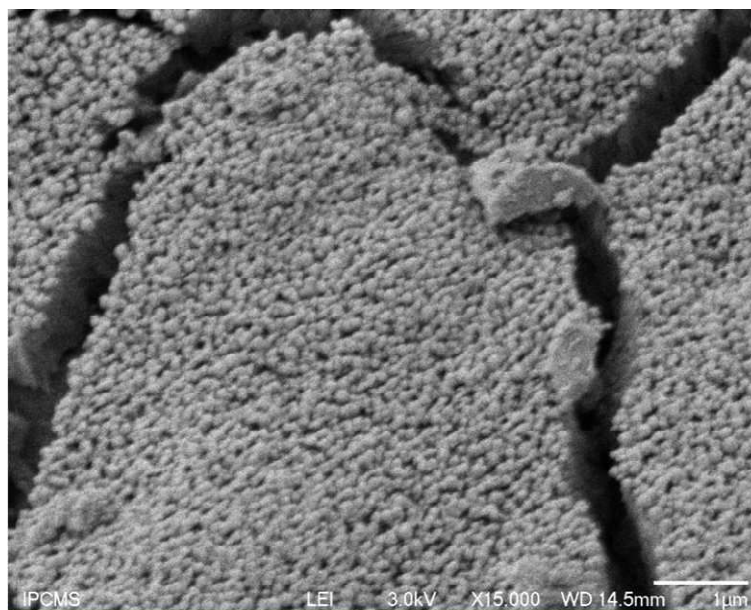


Figure 35 : Images de microscopie électronique à balayage d'une mousse enduite de 5 % d'oxyde de fer et 9 % de cérine.

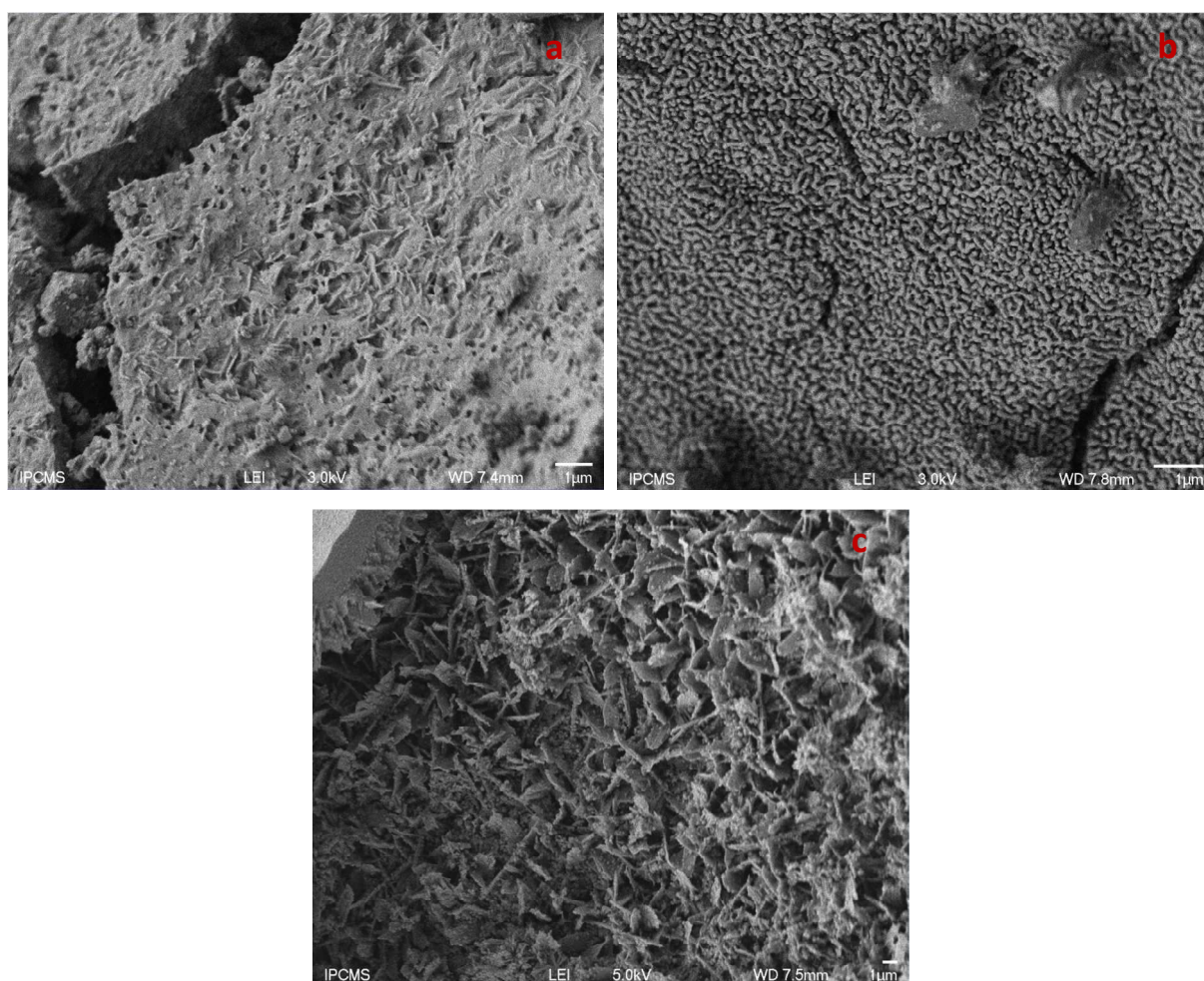


Figure 36 : Images de microscopie électronique à balayage d'une mousse enduite de 5 % d'oxyde de fer et 9 % de cérine.

Les catalyseurs présentant de faibles quantités de fer (5-6 % massiques) possèdent deux types de morphologies du fer : une en feuillets (figure 36 a et c) et une en nodules (figure 36 b), présents tous deux simultanément sur le même catalyseur. La présence des feuillets peut être associée à une cristallinité plus importante en comparaison des nodules [33]. Le nitrate de fer nonahydrate qui est le précurseur utilisé lors de la préparation des catalyseurs se décompose sous l'effet de la température lors d'un procédé endothermique [34]. Cela peut provoquer des différences locales de température. Lors de la calcination, l'inhomogénéité de la température mène à la formation de différentes morphologies de particules.

V.3.7. Spectrométrie photo-électronique X (XPS)

Les spectres de spectrométrie photo-électronique X sont difficiles à exploiter du fait de la présence d'alumine qui induit la formation de charges positives à la surface de l'échantillon et perturbe fortement l'analyse. Une analyse quantitative n'est donc pas possible ici. Dans le cas du spectre Fe2p, la position des pics observés peut apporter des informations quant aux phases présentes à la surface de l'échantillon (figure 37).

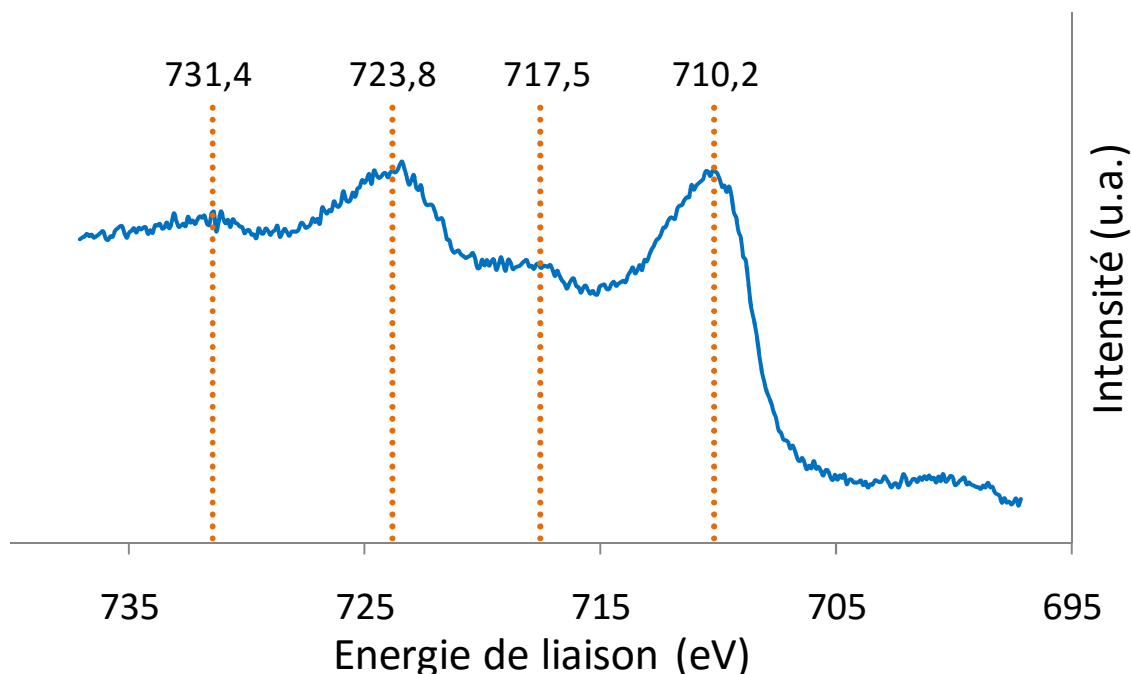


Figure 37 : Spectrométrie de photoélectrons X, Fe2p.

La forme générale du spectre correspond à celle de l'oxyde de fer hématite [35], les deux pics principaux sont visibles à 710,2 eV et 723,8 eV et leurs satellites à 717,5 eV et 731,4 eV. La position des pics correspond à ce qui est observé dans la littérature pour l'hématite (Fe³⁺) [36][37][38][39][40][41].

V.4. Conclusion

Nous avons réalisé les synthèses et caractérisations de catalyseurs à base de fer, sur cérine et sur mousse d'alumine. L'imprégnation par voie humide est la voie de préparation la plus adaptée puisqu'elle permet l'obtention de dépôts homogènes et de bons résultats en tests d'accroche et sera transposable à la préparation de mousses catalytiques à grande échelle. Les mousses enduites de cérine et de fer ont été caractérisées par différentes techniques.

La diffraction des rayons X a montré la présence d'alumine, de cérine et d'hématite. Les cristallites de cérine et d'hématite obtenues restent petites (environ 9 nm et environ 25 nm, respectivement). Lors de l'imprégnation du fer, le paramètre de maille de la cérine diminue légèrement, indiquant qu'une part de fer serait entrée dans la maille de la cérine. La taille des cristallites de cérine diminue légèrement.

Les analyses de spectrométrie photo-électronique X montrent également que le fer est présent sous forme d'hématite à la surface de l'échantillon.

Les mesures de surface spécifique ont montré que le dépôt de cérine permettait d'obtenir une nette augmentation de la surface spécifique et que le dépôt d'oxyde de fer n'a pas d'effet négatif sur cette valeur de surface spécifique.

Les analyses de réduction en température programmée ont mis en évidence que la température de réduction augmente lorsque le dépôt d'oxyde de fer est plus important. Cela pourrait indiquer qu'un dépôt de fer plus important implique une couche de fer plus épaisse rendant une partie de l'oxyde de fer plus difficilement accessible à la réduction.

La microscopie électronique à balayage montre une faible dispersion des particules de cérine et une large distribution de leur taille. Les particules de fer sont présentes sous deux morphologies différentes mais recouvrent la totalité de la surface de l'échantillon. La

microscopie montre aussi que l'épaisseur de la couche de fer est importante et que celle-ci comporte des fissures.

La température de réduction de l'hématite en magnétite (< 450 °C) semble compatible avec une réduction *in situ* de nos catalyseurs au fer. Ce point éviterait une réduction préalable des catalyseurs au fer lors des tests catalytiques mais reste à vérifier.

Références bibliographiques

- [1] C. Alié, F. Ferauche, A. Léonard, S. Lambert, N. Tcherkassova, B. Heinrichs, M. Crine, P. Marchot, E. Loukine, and J. P. Pirard, "Pd-Ag/SiO₂ xerogel catalyst forming by impregnation on alumina foams," *Chem. Eng. J.*, **2006**, vol. 117, 13.
- [2] V. Meille, "Review on methods to deposit catalysts on structured surfaces," *Appl. Catal. A Gen.*, **2006**, vol. 315, 1.
- [3] P. Taylor, T. A. Nijhuis, A. E. W. Beers, T. Vergunst, I. Hoek, and J. A. Moulijn, "Preparation of monolithic catalysts," *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **2001**, vol. 43:4, 345.
- [4] V. Meille, S. Pallier, G. Santacruz-bustamante, M. Roumanie, and J. Reymond, "Deposition of -AlO layers on structured supports for the design of new catalytic reactors," *Appl. Catal. A Gen.*, **2005**, vol. 286, 232.
- [5] S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, "Gases in Multimolecular Layers," *J. Am. Chem. Soc.*, **1938**, vol. 60, 309.
- [6] M. Virginie, J. Adánez, C. Courson, L. F. de Diego, F. García-Labiano, D. Niznansky, A. Kiennemann, P. Gayán, and A. Abad, "Effect of Fe-olivine on the tar content during biomass gasification in a dual fluidized bed," *Appl. Catal. B Environ.*, **2012**, vol. 121–122, 214.
- [7] M. Virginie, C. Courson, D. Niznansky, N. Chaoui, and A. Kiennemann, "Characterization and reactivity in toluene reforming of a Fe/olivine catalyst designed for gas cleanup in biomass gasification," *Appl. Catal. B Environ.*, **2010**, vol. 101, 90.
- [8] W. Nicholas Delgass, G. L. Haller, R. Kellerman, and J. H. Lunsford, *Spectroscopy in Heterogeneous Catalysis*, United Kin., **1979**. London.
- [9] H. C. Yao and Y. F. Yu Yao, "Ceria in Automotive Exhaust Catalysts," *J. Catal.*, **1984**, vol. 86, 254.
- [10] S. Letichevsky, C. A. Tellez, R. R. De Avillez, M. I. P. Da Silva, M. A. Fraga, and L. G. Appel, "Obtaining CeO₂-ZrO₂ mixed oxides by coprecipitation: role of preparation conditions," *Appl. Catal. B Environ.*, **2005**, vol. 58, 203.
- [11] G. Motors, "Interaction of Cerium Oxide with Noble Metals," **1979**, vol. 143, 131.
- [12] A. M. Duarte de Farias, D. Nguyen-Thanh, and M. A. Fraga, "Discussing the use of modified ceria as support for Pt catalysts on water-gas shift reaction," *Appl. Catal. B Environ.*, **2010**, vol. 93, 250.
- [13] K. Z. Li, H. Wang, Y. G. Wei, and D. X. Yan, "Selective Oxidation of Carbon Using Iron-Modified Cerium Oxide," *J. Phys. Chem. C*, **2009**, vol. 113, 15288.
- [14] L. Tang, D. Yamaguchi, N. Burke, D. Trimm, and K. Chiang, "Methane decomposition over ceria modified iron catalysts," *Catal. Commun.*, **2010**, vol. 11, 1215.
- [15] F. Ocampo, "Développement de catalyseurs pour la réaction de méthanation du dioxyde de carbone," Université de Strasbourg, **2011**.
- [16] C. Petit, A. Kaddouri, S. Libs, A. Kiennemann, J. L. Rehspringer, and P. Poix, "Bond Energy Effects in Methane Oxidative Coupling on Pyrochlore Structures," *Journal of Catalysis*, **1993**, vol. 140. 328, 1993.
- [17] B. Koubaisy, A. Pietraszek, A. C. Roger, and A. Kiennemann, "CO₂ reforming of methane over Ce-Zr-Ni-Me mixed catalysts," *Catal. Today*, **2010**, vol. 157, 436.
- [18] A. C. Roger, C. Petit, and A. Kiennemann, "Effect of Metallo-organic Precursors on the

- Synthesis of Sm–Sn Pyrochlore Catalysts: Application to the Oxidative Coupling of Methane,” *J. Catal.*, **1997**, vol. 167, 447.
- [19] F. Romero-Sarria, J. C. Vargas, A. C. Roger, and A. Kiennemann, “Hydrogen production by steam reforming of ethanol. Study of mixed oxide catalysts Ce₂Zr_{1.5}Me_{0.5}O₈: Comparison of Ni/Co and effect of Rh,” *Catal. Today*, **2008**, vol. 133–135, 149.
- [20] J. C. Vargas, S. Libs, A.-C. Roger, and A. Kiennemann, “Study of Ce-Zr-Co fluorite-type oxide as catalysts for hydrogen production by steam reforming of bioethanol,” *Catal. Today*, **2005**, vol. 107–108, 417.
- [21] G. Sinquin, C. Petit, J. P. Hindermann, and A. Kiennemann, “Study of the formation of LaMO₃ (M = Co, Mn) perovskites by propionates precursors : Application to the catalytic destruction of chlorinated VOCs,” *Catal. Today*, **2001**, vol. 70, 183.
- [22] J. Hayles and H. Bao, “The reduction and oxidation of ceria: A natural abundance triple oxygen isotope perspective,” *Geochim. Cosmochim. Acta*, **2015**, vol. 159, 220.
- [23] C. Ratnasamy and J. P. Wagner, “Water Gas Shift Catalysis,” *Catal. Rev.*, **2009**, vol. 51, 325.
- [24] C. Rhodes, G. J. Hutchings and A. M. Ward, “water gas shift reaction, finding the mechanistic boundary,” *Catal. Today*, **1995**, vol. 23, 43.
- [25] Q. Liu, W. Ma, R. He, and Z. Mu, “Reaction and characterization studies of an industrial Cr-free iron-based catalyst for high-temperature water gas shift reaction,” *Catal. Today*, **2005**, vol. 106, 52.
- [26] L. Zhang, X. Wang, J.-M. M. Millet, P. H. Matter, and U. S. Ozkan, “Investigation of highly active Fe-Al-Cu catalysts for water-gas shift reaction,” *Appl. Catal. A Gen.*, **2008**, vol. 351, 1.
- [27] S. Natesakhawat, X. Wang, L. Zhang, and U. S. Ozkan, “Development of chromium-free iron-based catalysts for high-temperature water-gas shift reaction,” *J. Mol. Catal. A Chem.*, **2006**, vol. 260, 82.
- [28] S. Hilaire, X. Wang, T. Luo, R. . Gorte, and J. Wagner, “A comparative study of water-gas-shift reaction over ceria supported metallic catalysts,” *Appl. Catal. A Gen.*, **2001**, vol. 215, 271.
- [29] F. J. Pérez-Alonso, M. Lopez Granados, M. Ojeda, P. Terreros, S. Rojas, T. Herranz, and J. L. G. Fierro, “Chemical Structures of Coprecipitated Fe - Ce Mixed Oxides,” *Chem. Mater.*, **2005**, vol. 17, 2329.
- [30] H. Bao, X. Chen, J. Fang, Z. Jiang, and W. Huang, “Structure-activity Relation of Fe₂O₃–CeO₂ Composite Catalysts in CO Oxidation,” *Catal. Letters*, **2008**, vol. 125, 160.
- [31] W. K. Jozwiak, E. Kaczmarek, T. P. Maniecki, W. Ignaczak, and W. Maniukiewicz, “Reduction behavior of iron oxides in hydrogen and carbon monoxide atmospheres,” *Appl. Catal. A Gen.*, **2007**, vol. 326, 17.
- [32] L. Villegas, F. Masset, and N. Guilhaume, “Wet impregnation of alumina-washcoated monoliths: Effect of the drying procedure on Ni distribution and on autothermal reforming activity,” *Appl. Catal. A Gen.*, **2007**, vol. 320, 43.
- [33] R. Al-Gaashani, S. Radiman, N. Tabet, and A. R. Daud, “Rapid synthesis and optical properties of hematite (α-Fe₂O₃) nanostructures using a simple thermal decomposition method,” *J. Alloys Compd.*, **2013**, vol. 550, 395.
- [34] P. Melnikov, V. A. Nascimento, I. V. Arkhangelsky, L. Z. Zanoni Consolo, and L. C. S. De Oliveira, “Thermal decomposition mechanism of iron(III) nitrate and characterization of intermediate products by the technique of computerized modeling,” *J. Therm. Anal. Calorim.*, **2014**, vol. 115, 145.

- [35] G. K. Reddy, P. Boolchand, and P. G. Smirniotis, "Sulfur tolerant metal doped Fe/Ce catalysts for high temperature WGS reaction at low steam to CO ratios - XPS and Mossbauer spectroscopic study," *J. Catal.*, **2011**, vol. 282, 258.
- [36] T. Fujii, F. M. F. De Groot, and G. a Sawatzky, "In situ XPS analysis of various iron oxide films grown by NO₂-assisted molecular-beam epitaxy," **1999**, vol. 59, 3195.
- [37] M. Aronniemi, J. Lahtinen, and P. Hautojärvi, "Characterization of iron oxide thin films," *Surf. Interface Anal.*, **2004**, vol. 36, 1004.
- [38] T. Yamashita and P. Hayes, "Analysis of XPS spectra of Fe²⁺ and Fe³⁺ ions in oxide materials," *Appl. Surf. Sci.*, **2008**, vol. 254, 2441.
- [39] R. M. Cornell and U. Schwertmann, *The Iron Oxides : Structure, Properties, Reaction, Occurrences and Uses*, **2003**.
- [40] E. Paparazzo, "XPS and AUGER spectroscopy studies on mixtures of the oxides SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ and Cr₂O₃" *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, **1987**, vol. 43, 97.
- [41] V. I. Nefedov, Y. V. Salyn, G. Leonhardt, and R. Scheibe, "A comparison of different spectrometers and charge corrections used in X-Ray photoelectron spectroscopy," *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, **1977**, vol. 10, 121.

Liste des figures et tableaux

• Figures

Figure 1 : sens de découpe des mousses.	56
Figure 2 : Emplacement des points de comparaison en microscopie optique.	56
Figure 3 : mousses d'alumine nues.	60
Figure 4 : Comparaison du diffractogramme de la mousse nue avec la référence alumine Corundum-syn Al ₂ O ₃ .	61
Figure 5 : Réduction en température programmée de la mousse nue d'alumine.	61
Figure 6 : Méthode pseudo sol-gel.	63
Figure 7 : Comparaison d'une mousse imprégnée de cérine par la méthode sol-gel et de la référence mousse nue.	64
Figure 8 : Comparaison sur les diamètres externe et interne.	65
Figure 9 : Comparaison sur les hauteurs externe (a et b) et interne (c et d).	65
Figure 10 : Imprégnation par voie humide.	66
Figure 11 : Imprégnation à humidité naissante.	67
Figure 12 : Comparaison d'une mousse imprégnée de cérine par imprégnation par voie humide en 3 étapes (tableau 2 synthèse 3) et de la référence mousse nue.	69
Figure 13 : Comparaison sur les diamètres externe (a et b) et interne (c et d).	69
Figure 14 : Comparaison sur les hauteurs externe (a et b) et interne (c et d).	69
Figure 15 : Comparaison d'une mousse imprégnée de cérine par imprégnation par voie humide en 1 étape (tableau 2 synthèse 1) et de la référence mousse nue.	70
Figure 16 : Comparaison sur les diamètres externe (a et b) et interne (c et d).	70
Figure 17 : Comparaison sur les hauteurs externe (a et b) et interne (c et d).	71
Figure 18 : Diffractogramme d'une mousse enduite de cérine comparé aux références Al ₂ O ₃ , et CeO ₂	74
Figure 19 : Isotherme d'adsorption de l'azote sur une mousse 30 ppi enduite de 16,4 % de cérine.	75
Figure 20 : Réduction en température programmée de mousses enduites de cérine.	77
Figure 21 : Images de microscopie électronique à balayage d'une mousse nue (a) comparé à une mousse enduite de 9 % de cérine (b).	78
Figure 22 : Images de microscopie électronique à balayage d'une mousse nue (a) comparé à une mousse enduite de 9 % de cérine (b).	78
Figure 23 : Images de microscopie électronique à balayage d'une mousse nue (a) comparé à une mousse enduite de 9 % de cérine (b et c).	79

Figure 24 : Comparaison sur les diamètres externe (a et b) et interne (c et d).	82
Figure 25 : Comparaison sur les hauteurs externe (a et b) et interne (c et d).	83
Figure 26 : Comparaison sur les diamètres externe (a et b) et interne (c et d).	83
Figure 27 : Comparaison sur les hauteurs externe (a et b) et interne (c et d).	84
Figure 28 : Comparaison sur les diamètres externe (a et b) et interne (c et d).	85
Figure 29 : Comparaison sur les hauteurs externe (a et b) et interne (c et d).	85
Figure 30 : Diffractogrammes comparés d'une mousse enduite de 9,2 % de cérine et d'une mousse enduite de 10 % de cérine et 5 % de fer avec les références Al ₂ O ₃ , CeO ₂ et Fe ₂ O ₃ .	87
Figure 31 : Isotherme d'adsorption de l'azote sur une mousse 45 ppi enduite de 4,5 % de cérine et 6 % de fer.	89
Figure 32 : Réduction en température programmée des mousses 45 ppi enduites de cérine et d'oxyde de fer.	91
Figure 33 : Réduction en température programmée des mousses 30 ppi enduites de cérine et d'oxyde de fer.	92
Figure 34 : Images de microscopie électronique à balayage d'une mousse nue (a), d'une mousse enduite de 9 % de cérine (b) et d'une mousse enduite de 5 % d'oxyde de fer et 9 % de cérine (c).	94
Figure 35 : Images de microscopie électronique à balayage d'une mousse enduite de 5 % d'oxyde de fer et 9 % de cérine.	95
Figure 36 : Images de microscopie électronique à balayage d'une mousse enduite de 5 % d'oxyde de fer et 9 % de cérine.	95
Figure 37 : Spectrométrie de photoélectrons X, Fe2p.	96

• Tableaux

Tableau 1 : Pourcentages massiques de CeO ₂ et Ce _x Zr _{1-x} O ₂ déposés	64
Tableau 2 : Mousses imprégnées de CeO ₂ .	67
Tableau 3 : tests d'accroche : sonication dans l'eau puis le n-heptane.	73
Tableau 4 : Paramètre de maille et taille des cristallites de cérine.	74
Tableau 5 : Surface spécifique déterminée par méthode BET.	76
Tableau 6 : Réductibilité des échantillons enduits de cérine.	77
Tableau 7 : Mousses imprégnées de Fe ₂ O ₃ .	82
Tableau 8 : Tests d'accroche : sonication dans l'eau puis le n-heptane.	86
Tableau 9 : Taille des cristallites de cérine et d'hématite, paramètre de maille de la cérine.	88
Tableau 10 : Surface spécifique déterminées par méthode BET.	90
Tableau 11 : Réductibilité des échantillons enduits de cérine et d'oxyde de fer.	93

Chapitre 3 : Tests catalytiques et caractérisations après-test : catalyseurs haute température Fe/CeO₂/Al₂O₃.

I. Introduction

I.1. Objectifs

L'objectif du projet Européen UNIfHY est de produire de l'hydrogène pur à partir de biomasse. Pour cela, un réacteur de vapogazéification est couplé à un système de purification des gaz (figure 1).

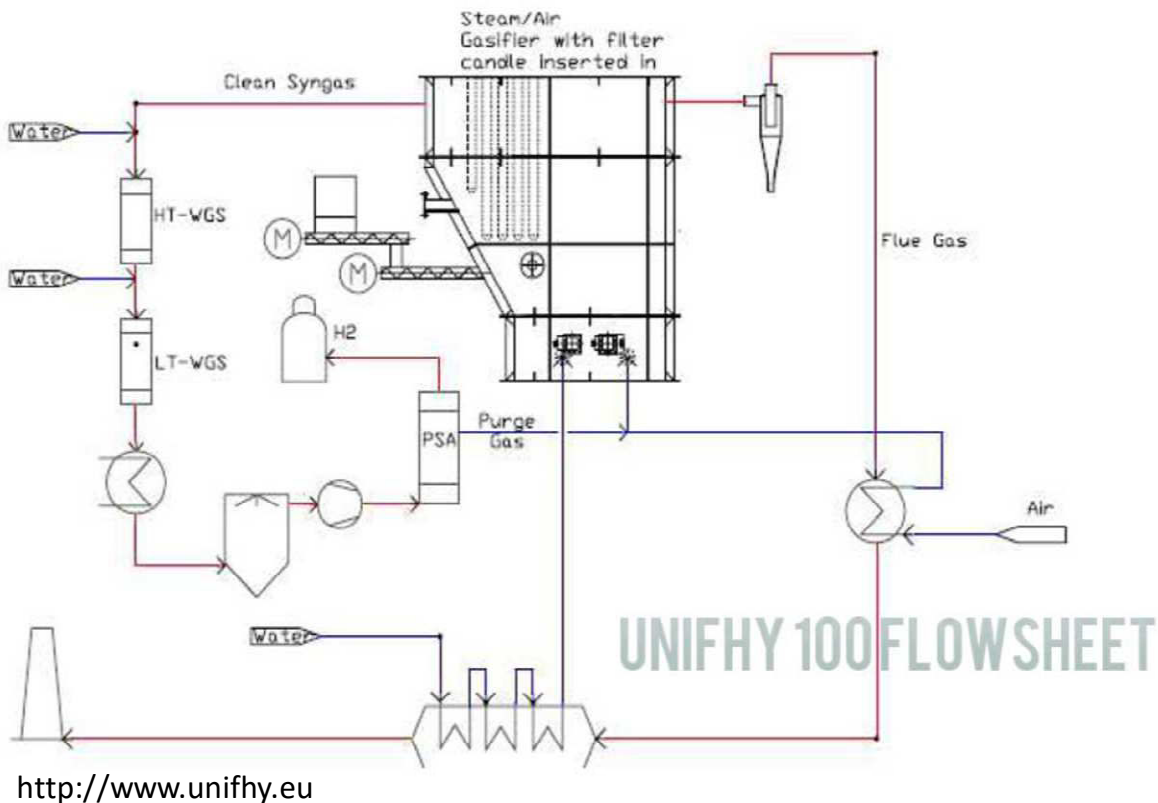


Figure 1 : Unité de vapogazéification couplée au système de purification des gaz.

L'unité de purification comprend les réacteurs pour la réaction de conversion du gaz à l'eau (équation 1) à haute température (HT-WGS) et à basse température (LT-WGS) ainsi qu'une unité d'adsorption modulée en pression (PSA).



Les catalyseurs pour la réaction de conversion du gaz à l'eau doivent permettre d'obtenir une quantité optimale d'hydrogène en sortie du procédé et convertir un maximum de CO afin d'obtenir de l'hydrogène pur après passage à travers l'unité d'adsorption modulée en pression (PSA). Cet hydrogène pur sera utilisé comme combustible dans des piles à combustible de type PEMFC et devra donc présenter des taux de polluants les plus faibles

possibles soit une concentration en CO inférieure à 100 ppm, une concentration en hydrocarbures lourds (goudrons) et produits sulfurés inférieure à 1 ppm [1][2].

I.2. Dispositif expérimental et conditions réactionnelles

I.2.1. Réacteur et mesures de distribution du temps de séjour (DTS)

Un réacteur en verre a été réalisé sur mesure pour contenir la mousse (figure 2).

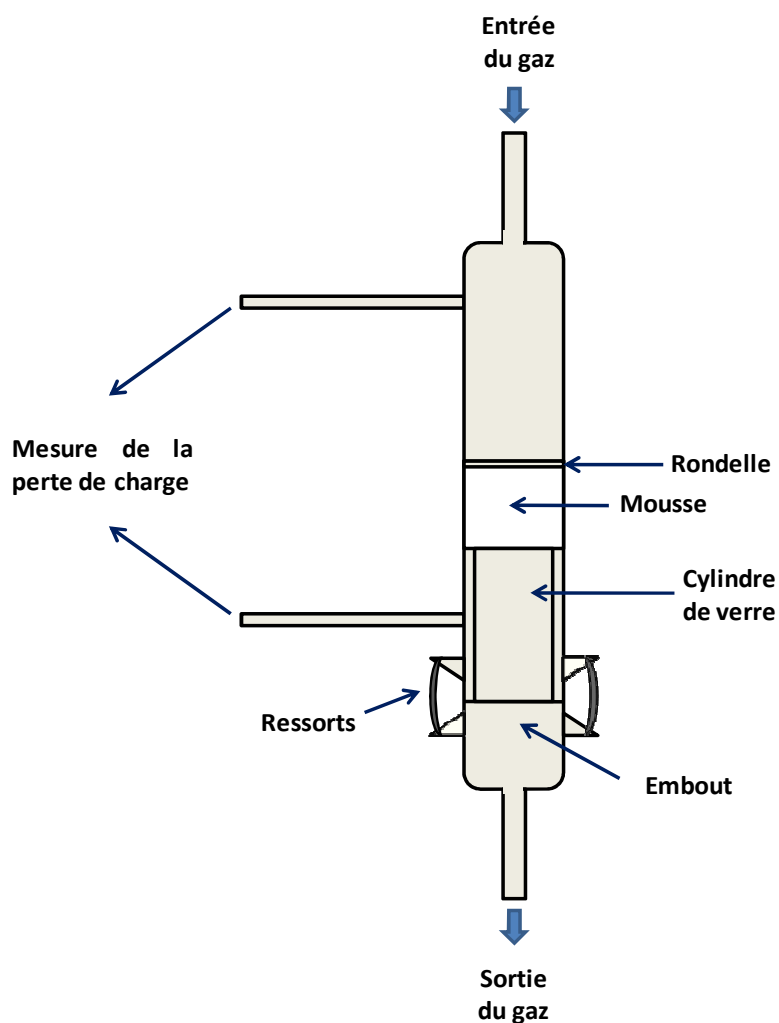


Figure 2 : Réacteur de WGS sur mousse.

La mousse est maintenue entre une rondelle et un cylindre en verre. Un embout maintenu par deux ressorts permet de placer ou de retirer la mousse du réacteur. Deux sorties, en aval et en amont de la mousse, sont connectées à l'appareillage de mesure de la perte de charge. Un second réacteur identique au premier mais ne comprenant pas les sorties pour les

mesures de pertes de charge a été réalisé en quartz pour permettre une utilisation à plus haute température.

Des mesures de distribution du temps de séjour ont été réalisées pour déterminer la présence ou l'absence de passages préférentiels et de volumes morts.

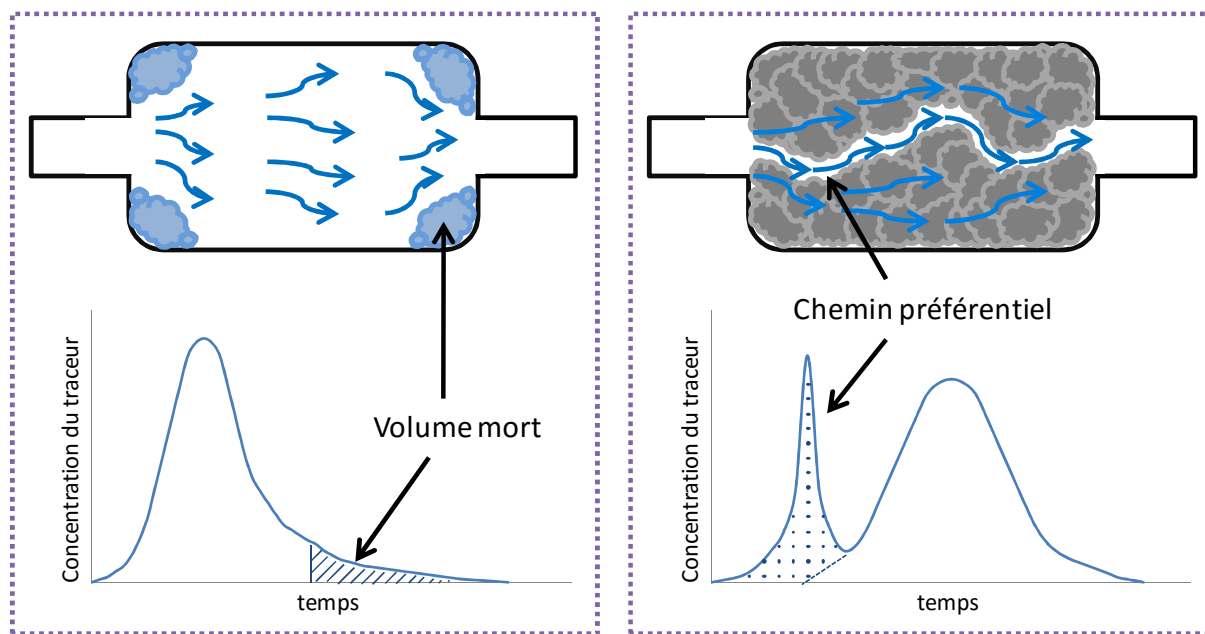


Figure 3 : Volume mort ou chemin préférentiel observables en distribution du temps de séjour.

Comme l'indique la figure 3, en cas de présence de volumes morts, une trainée en fin de courbe (concentration du traceur en fonction du temps) est observée et correspond à la sortie progressive du traceur contenu dans des zones de volumes morts. En cas de présence de passages préférentiels (figure 3), on observe un premier pic correspondant à la sortie plus rapide du traceur par des passages préférentiels, puis un deuxième pic correspondant à la sortie du traceur passé par le chemin désiré (au travers de la mousse par exemple). Une distribution de temps de séjour optimale, sans volume mort ni passage préférentiel, se traduit par une courbe présentant une distribution de type Dirac parfaite, sans trainée ni pré-pic.

Nous avons effectué les mesures de distribution du temps de séjour en envoyant des pulses d'argon (traceur) et en détectant le traceur par spectrométrie de masse avant (mesure en entrée) et après passage (mesure en sortie) sur la mousse (figure 4). Le système est prévu pour produire un signal de type Dirac.

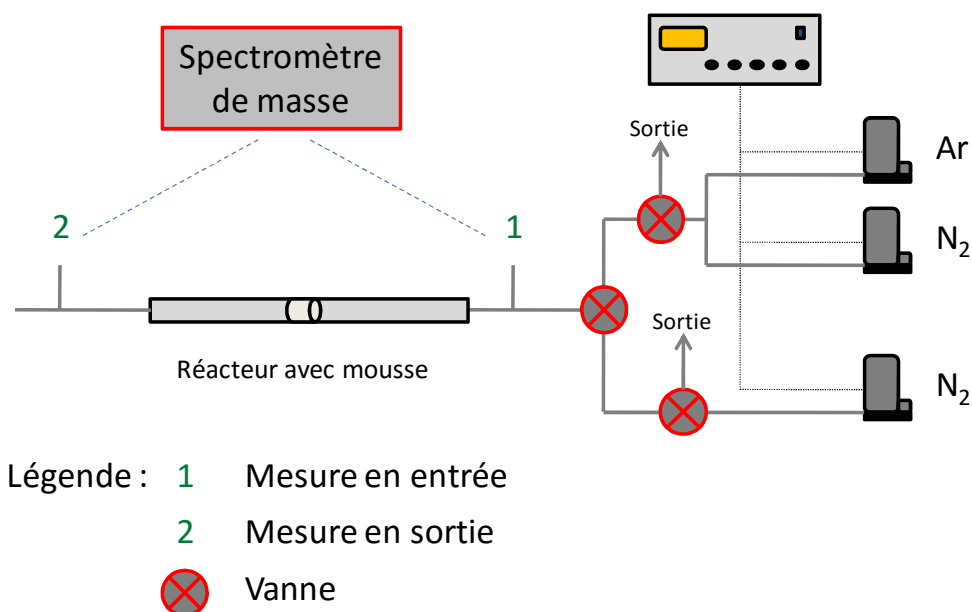


Figure 4 : Montage expérimental pour les mesures de distribution du temps de séjour.

Les mesures ont été effectuées pour deux débits différents : 210 mL/min et 550 mL/min, de manière à vérifier qu'il n'y ait pas d'anomalie sur toute la gamme de débits qui sera utilisée lors des tests catalytiques.

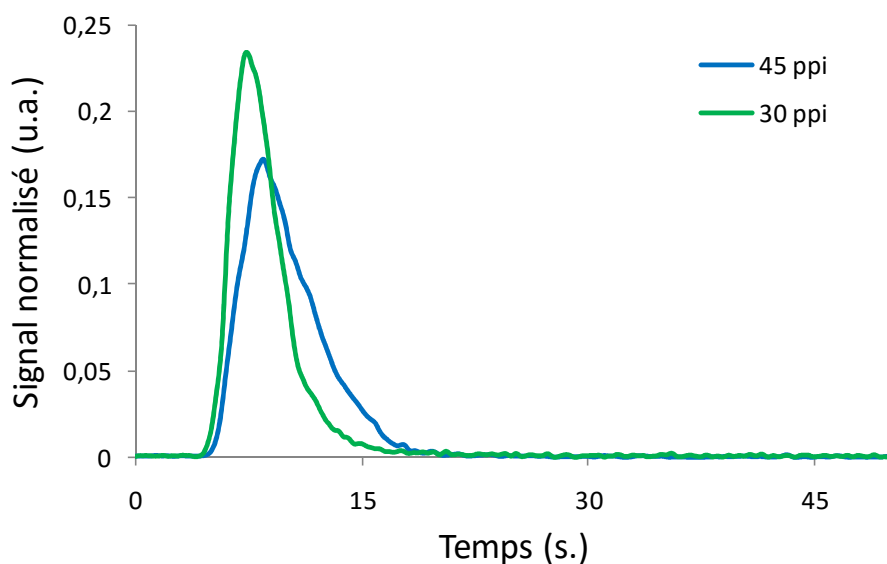


Figure 5 : Signal normalisé de distribution du temps de séjour, flux 550 mL/min.

Dans le cas d'une mousse 30 ppi, le traceur passe plus rapidement au travers de la mousse que dans le cas d'une mousse 45 ppi (figure 5). Le signal reste proche du type Dirac recherché et le pic traduisant un passage préférentiel n'est observé dans aucun des cas ce qui confirme que le réacteur a été correctement conçu pour que tout le flux gazeux traverse

la mousse. La légère trainée observée à la fin des pics peut être due aux deux sorties permettant la mesure de la perte de charge ou encore à la porosité des mousses.

Une meilleure précision peut être obtenue pour ces mesures par le calcul du temps de séjour expérimental que l'on peut comparer au temps de séjour théorique (tableau 1). La présence d'un volume mort se traduit alors par un temps de séjour expérimental supérieur au temps de séjour théorique. Inversement, un passage préférentiel se traduit par un temps de séjour expérimental inférieur au temps de séjour théorique [3].

Le temps de séjour théorique est calculé grâce au volume du réacteur et à la vitesse du flux de gaz le traversant : équation 2.

$$\tau_{th} = \frac{\varepsilon \times V}{Q} \quad \text{Equation 2}$$

Avec τ_{th} = temps de séjour théorique (s)

ε = porosité de la mousse

V = volume du réacteur (L)

Q = débit (L/s)

Le temps de séjour expérimental est déduit de l'équation de $E(t)$ (équation 3) fittée à la courbe expérimentale normalisée selon la méthode de Levenberg-Marquardt.

$$E(t) = \frac{1}{2\tau\sqrt{\pi D \frac{t}{\tau}}} e^{\left(1 - \frac{t}{\tau}\right)^2 / 4 D \frac{t}{\tau}} \quad \text{Equation 3}$$

Avec $D = D_{ax}/uL$, D_{ax} = dispersion axiale, u = vitesse du fluide et L = longueur du lit poreux.

Tableau 1 : Temps de séjour expérimental et théorique en fonction du débit et de la porosité de la mousse.

Porosité (ppi)	Débit (mL/min)	τ_{exp} (s)	τ_{th} (s)
45	210	26,9	24,7
	550	9,1	9,4
30	210	24,2	24,9
	550	7,8	9,5

Nous observons que les différences entre temps de séjour expérimental et théorique sont faibles et peuvent être due à l'erreur effectuée sur la mesure du volume du réacteur et sur l'erreur induite par les débitmètres fournissant les flux de gaz. Nous considérerons donc pour la suite des travaux que le réacteur contenant la mousse ne comporte pas de passage préférentiel ni de volume mort.

I.2.2. Schéma du banc catalytique

Le montage expérimental utilisé pour réaliser les tests de réactivité est présenté figure 6.

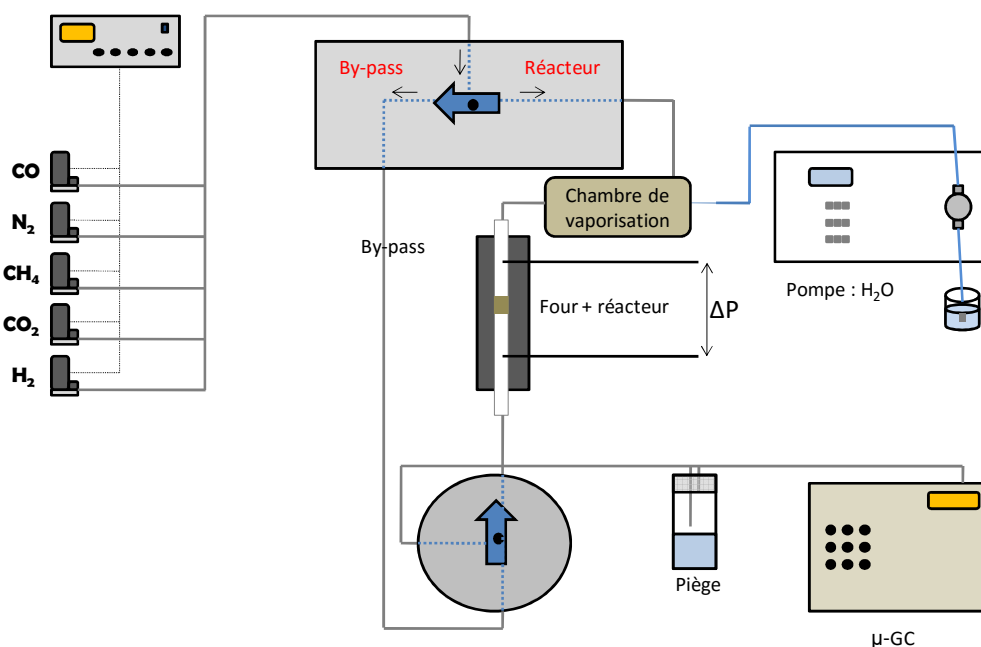


Figure 6 : Montage expérimental.

Une pompe péristaltique GILSON 303 délivre une quantité d'eau déterminée dans la chambre de vaporisation. Les débitmètres permettent de reproduire le mélange gazeux obtenu en sortie du réacteur de vapogazéification qui passe dans la chambre de vaporisation et entraînant l'eau à travers le réacteur et la mousse. La mousse est chauffée à la température désirée grâce à un four constitué d'une résistance chauffante enroulée autour du réacteur. Un piège permet de condenser l'eau restante à la sortie du réacteur avant

l'analyse du mélange gazeux à l'aide d'un micro-GC Hewlett Packard Quad Series G2891A de SRA instruments, équipé d'un détecteur à conductivité thermique. Les gaz N₂+CO, CH₄ et CO₂ sont séparés sur une colonne Paraplot U et les gaz H₂, N₂, CH₄ et CO sont séparés sur un tamis moléculaire MS5A.

I.2.3. Formules calculatoires

Les résultats des tests de réactivité sont donnés en conversion de CO (%C_{CO} équation 4), en gain d'hydrogène (%GH₂ équation 5), en bilan carbone (%BC équation 6) et en sélectivité en méthane (%SCH₄ équation 7).

$$\%C_{CO} = \frac{CO_{entrée} - CO_{sortie}}{CO_{entrée}} \times 100 \quad \text{Equation 4}$$

Avec %C_{CO} = conversion de CO en %

CO_{entrée} = moles de CO en entrée

CO_{sortie} = moles de CO en sortie

$$\%GH_2 = \frac{H_{2sortie} - H_{2entrée}}{H_{2entrée}} \times 100 \quad \text{Equation 5}$$

Avec %GH₂ = gain d'H₂ %

H_{2entrée} = moles de H₂ en entrée

H_{2sortie} = moles de H₂ en sortie

$$\%BC = \frac{CH_{4sortie} + CO_{2sortie} + CO_{sortie}}{CH_{4entrée} + CO_{2entrée} + CO_{entrée}} \times 100 \quad \text{Equation 6}$$

Avec %BC = Bilan carbone en %

CH_{4sortie} = moles de CH₄ en sortie

CH_{4entrée} = moles de CH₄ en entrée

CO_{2sortie} = moles de CO₂ en sortie

*Chapitre 3 : Tests catalytiques et caractérisations après-test : catalyseurs haute température
Fe/CeO₂/Al₂O₃*

$CO_{2_{entrée}}$ = moles de CO₂ en entrée

CO_{sortie} = moles de CO en sortie

$CO_{entrée}$ = moles de CO en entrée

$$\%SCH_4 = \frac{100 \times CH_{4f}}{CO_c + CO_{2c}} \quad \text{Equation 7}$$

Avec $\%SCH_4$ = Sélectivité en CH₄ en %

CH_{4f} = moles de CH₄ formées

CO_c = moles de CO consommées

CO_{2c} = moles de CO₂ consommées

I.2.4. Conditions réactionnelles

Le mélange réactionnel utilisé correspond au mélange gazeux obtenu en sortie du réacteur de vapogazéification (tableau 2). La quantité d'eau disponible en sortie du réacteur de gazéification correspond à un rapport H₂O/CO = 0,65 mais celui-ci pourra être modulé.

Tableau 2 : Composition du mélange gazeux obtenu en sortie du réacteur de vapogazéification avant et après ajout d'eau.

Rapport H ₂ O/CO 0,65		Rapport H ₂ O/CO 1,45		Rapport H ₂ O/CO 2,00		Rapport H ₂ O/CO 3,00	
Gaz	%	Gaz	%	Gaz	%	Gaz	%
H ₂	40	H ₂	34	H ₂	30	H ₂	26
CO	23	CO	19	CO	18	CO	15
CO ₂	16	CO ₂	14	CO ₂	12	CO ₂	10
CH ₄	2	CH ₄	2	CH ₄	2	CH ₄	1
N ₂	4	N ₂	3	N ₂	3	N ₂	3
H ₂ O	15	H ₂ O	28	H ₂ O	35	H ₂ O	45
Total	100	Total	100	Total	100	Total	100

Dans le projet UNIfHY, les conditions initialement déterminées pour l'utilisation du catalyseur à base de fer sont :

- Une température comprise entre 300 et 450 °C ;
- Un ajout d'eau avant le réacteur haute température de manière à ajuster le rapport H₂O/CO ;
- Un temps de résidence de 0,40 à 0,50 seconde.

Pour avoir une meilleure idée de l'influence de ces paramètres opératoires (température, rapport H₂O/CO et temps de résidence) sur l'activité de nos catalyseurs, nous les avons fait varier dans des gammes plus larges que celles définies initialement par le projet.

L'influence de la température a été étudiée sur une gamme de 300 à 600 °C. Le rapport H₂O/CO a été étudié entre 0,65 (correspondant au rapport en sortie de réacteur de gazéification) et 3,00 et ajusté à partir du mélange gazeux dit initial (rapport H₂O/CO = 0,65 dans le tableau 2), en ajoutant la quantité d'eau nécessaire à l'obtention du rapport H₂O/CO désiré. Le temps de résidence a été étudié entre 0,32 et 2,00 secondes.

Une augmentation de la température doit permettre d'augmenter la cinétique de la réaction de conversion du gaz à l'eau et donc d'obtenir des conversions de CO plus importantes, jusqu'à être limité par la thermodynamique de la réaction [4].

La littérature nous indique qu'une augmentation du rapport H₂O/CO conduit également à une augmentation de la conversion de CO [5][6].

Au cours de la réaction de conversion du gaz à l'eau, des réactions secondaires provoquant un dépôt de carbone peuvent entrer en jeu (Equations 8 à 10)[5][7][8][9][10][11].



Une augmentation du rapport H₂O/CO permet de limiter la formation de carbone (déplacement de l'équilibre, équations 8 et 9) et également d'oxyder le carbone formé.

De plus, nos catalyseurs à base de fer contiennent un wash-coat de cérine qui permet une mobilité et une disponibilité de l'oxygène et aide à conserver le catalyseur sous sa forme active oxydée qu'est la magnétite. Grâce à ses capacités de stockage de l'oxygène, le wash-coat de cérine aide aussi à limiter la formation de carbone. Il est décrit dans la littérature que l'utilisation de catalyseurs haute température combinant oxyde de fer et cérine nécessitent d'importants rapports H₂O/CO car ces catalyseurs deviennent moins actifs à faibles rapports H₂O/CO [12].

Enfin, une augmentation du temps de résidence doit permettre une augmentation de la conversion de CO.

Dans le cadre du projet UNIfHY, nous avons comme objectif de développer des catalyseurs déposés sur mousses 30 ppi et 45 ppi contenant 5 à 10 % de fer. Nous avons donc mené une étude sur l'influence des paramètres de préparation qui complète l'étude menée sur les paramètres opératoires. Nous avons étudié l'influence de la porosité de la mousse (30 ppi ou 45 ppi) ainsi que l'influence des quantités de cérine et de fer déposés.

I.3. Mesures de perte de charge

La perte de charge est un paramètre important dans ce projet. En effet, l'utilisation de mousses doit permettre de limiter la perte de charge par rapport à un lit de catalyseur classique (pellets ou poudre)[13]. Cela permet d'éviter l'apparition de phénomènes de surpression en aval des réacteurs de la réaction de conversion du gaz à l'eau. Les surpressions pourraient altérer le bon fonctionnement de l'unité de vapogazéification tout en perturbant l'activité catalytique des catalyseurs.

La perte de charge a été mesurée à 25 °C sous un débit d'air de 450 mL/min à l'aide d'un appareil transmetteur de pression PD-41X (KELLER instrument, 0-30 mbar). Nous avons évalué les pertes de charge de mousses 45 ppi et 30 ppi enduites de cérine et d'oxyde de fer et les avons comparées à la perte de charge de référence d'une mousse nue (tableau 3).

Tableau 3 : Valeurs de pertes de charge mesurées pour des mousses nues (45 ppi et 30 ppi) et pour des mousses enduites de cérine et d'oxyde de fer (45 ppi et 30 ppi).

Synthèse	Porosité (ppi)	Masse de cérine (%)	Masse de fer (%)	ΔP (mbar)
1	45	-	-	0,040
2	45	4,5	6,0	0,040
3	45	17,0	7,5	0,080
4	45	16,3	10,6	0,080
5	30	-	-	0,005
6	30	4,9	7,4	0,009
7	30	7,2	6,9	0,010

La perte de charge observée dans le cas des mousses 30 ppi (synthèses 5 à 7) est plus faible que celle des mousses 45 ppi (synthèses 1 à 4). La perte de charge des mousses 45 ppi reste cependant très faible même après dépôt de quantités importantes de cérine et d'oxyde de fer (synthèse 4), elle atteint une valeur maximale de 0,080 mbar. La perte de charge des mousses 30 ppi atteint une valeur maximale de 0,010 mbar (synthèse 7), soit environ 8 fois moins que celle des mousses 45 ppi.

Ces très faibles pertes de charge ne devraient pas perturber le bon fonctionnement du procédé.

II. Réaction de gaz à l'eau haute température

II.1. Valeurs thermodynamiques

Les limitations thermodynamiques relatives aux différentes conditions ont été calculées à l'aide du logiciel de simulation Prosim Plus. Le réacteur choisi est un réacteur équilibré et les calculs sont faits par minimisation de l'Energie de Gibbs. Les composés N₂ et CH₄ sont intégrés au modèle en tant qu'inertes. En effet, la réaction de méthanation est thermodynamiquement plus favorable que la réaction de conversion du gaz à l'eau. Grâce

aux débits obtenus en sortie, il est possible de calculer les conversions de CO pouvant être thermodynamiquement atteintes pour chaque composition du mélange réactionnel.

Une augmentation du rapport H₂O/CO à une température constante de 450 °C (tableau 4) conduit à une augmentation de la conversion thermodynamique de CO.

Tableau 4 : Valeurs de conversions thermodynamiques de CO calculées à 450 °C pour différents rapports H₂O/CO en entrée.

Rapport H₂O/CO	Conversion thermodynamique de CO (%)	Gain thermodynamique d'H₂ (%)
0,65	28,8	29,6
1,45	57,0	32,8
2,00	67,5	38,8
3,00	78,2	44,9

Une augmentation de la température de 300 à 600 °C pour un rapport H₂O/CO fixe de 2,00 (tableau 5) conduit à une diminution de la conversion thermodynamique de CO.

Tableau 5 : Valeurs de conversions thermodynamiques de CO calculées pour différentes températures avec un rapport H₂O/CO = 2,00.

Température (°C)	Conversion thermodynamique de CO (%)	Gain thermodynamique d'H₂ (%)
300	90,5	52,1
400	76,1	43,7
450	67,5	38,8
500	58,8	33,8
550	50,4	29,0
600	42,5	24,0

Ces calculs confirment que la réaction de conversion du gaz à l'eau est de moins en moins favorable avec l'élévation de la température.

II.2. Influence des paramètres réactionnels

La mousse nue et la mousse CeO₂/Al₂O₃ ont d'abord été étudiées et ne présentent pas d'activité catalytique à 450 °C.

Le catalyseur pour la réaction de WGS à haute température est composé d'hématite. Une étape d'activation est nécessaire pour former la magnétite qui est la phase active.

Le facteur de réduction R [14], décrit par l'équation 11, permet de juger de la nature réductrice du mélange de gaz réactionnels dans le cadre de la réaction de conversion du gaz à l'eau pour des catalyseurs à base de Fe-Cr et de prédire une éventuelle sur-réduction du catalyseur.

$$R = \frac{P_{CO} + P_{H_2}}{P_{CO_2} + P_{H_2O}} \quad \text{Equation 11}$$

Un facteur de réduction R inférieur à 1,2 indique qu'il ne peut y avoir de sur-réduction alors qu'un facteur de réduction R supérieur à 1,6 mène, de manière certaine, à une sur-réduction du catalyseur [14].

Khan et al. [15] décrivent un facteur de réduction optimisé (R = 1,4) qui permet une conversion importante de CO (79 %) à 550 °C (conversion thermodynamique de CO = 93 %).

Dans notre cas, R est compris entre 2,03 et 0,75 dépendant de la quantité d'eau ajoutée au mélange réactionnel (tableau 6).

Tableau 6 : Facteur de réduction R en fonction du rapport H₂O/CO.

Rapport H ₂ O/CO	0,65	1,45	2,00	3,00
Facteur de réduction R	2,03	1,26	1,02	0,75

Pour le rapport H₂O/CO = 0,65, le facteur de réduction (R = 2,03) est largement supérieur à 1,60 indiquant que le catalyseur subira certainement une sur-réduction au cours du test catalytique.

L'ajout d'eau jusqu'à un rapport H₂O/CO = 1,45 mène à la diminution de R jusqu'à 1,26, une sur-réduction du catalyseur est toujours possible mais peu probable. Les rapports H₂O/CO de

2,00 et 3,00 mènent respectivement à des valeurs de R de 1,02 et 0,75 indiquant qu'une sur-réduction du catalyseur n'est pas possible dans ces cas-là.

Le facteur de réduction est ajusté à une valeur proche de 1,00 dans de nombreuses études [4][14][16] et permet ainsi l'activation in-situ du catalyseur. Nous pouvons donc espérer que l'équilibre entre les constituants réducteurs et oxydants du mélange réactionnel permettra, dans notre cas aussi, l'activation *in situ* du catalyseur (réduction de Fe^{III} en Fe^{II-III}).

II.2.1. Réaction en présence du mélange gazeux de base

La réaction a tout d'abord été conduite en présence du mélange réactionnel dit de base, correspondant au mélange gazeux obtenu en sortie de réacteur de gazéification (rapport H₂O/CO = 0,65, tableau 2).

Une température intermédiaire de 450 °C et un temps de résidence initialement faible de 0,38 seconde ont été choisis. Le catalyseur 6,0%Fe/4,5%CeO₂/45ppi a été utilisé sans pré-réduction.

La composition gazeuse a été suivie en fonction du temps (figure 7) faisant apparaître deux phases lors de la réaction.

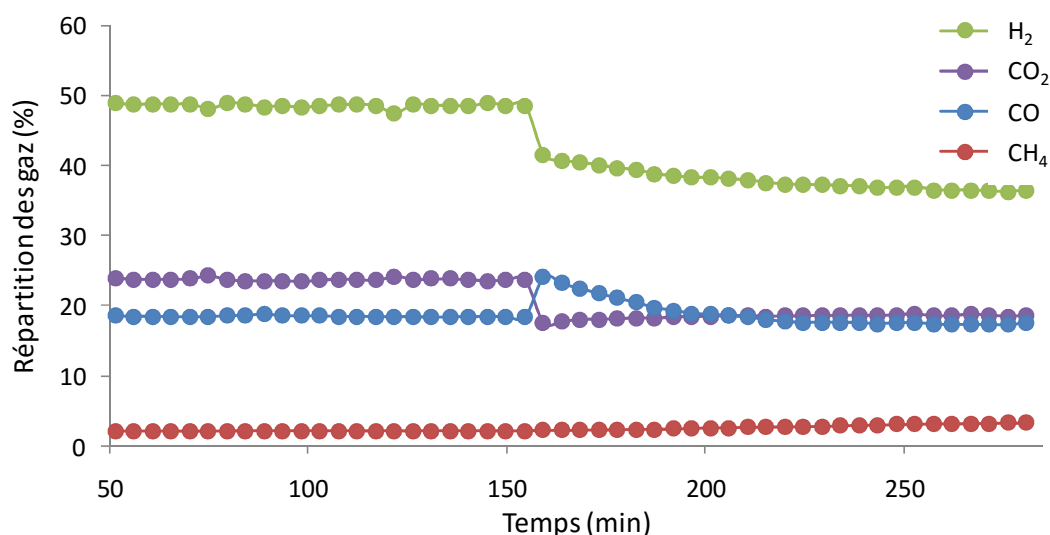


Figure 7 : Distribution des gaz en fonction du temps, mousse 6,0%Fe/4,5%CeO₂/45ppi, 450 °C, TR = 0,38 s, H₂O/CO = 0,65.

Jusqu'à $t = 154$ minutes, il y a consommation de CO ($\%C_{CO} = 22,4 \%$) et production d' H_2 ($\%GH_2 = 7,5 \%$) sans production de méthane et pour un bilan carbone de 98,3 %.

À partir de $t = 154$ minutes, nous observons une consommation de CO ($\%C_{CO} = 21,8 \%$) associée à une consommation d'hydrogène (conversion d' H_2 après stabilisation = 19,5 %) et à une production de CH_4 ($\%SCH_4 = 10,0 \%$). Dans ce cas, le bilan carbone est fortement réduit ($\%BC = 88,3 \%$). Nous constatons donc que la réaction de conversion du gaz à l'eau a lieu, dans un premier temps mais qu'elle est vite remplacée par la réaction de méthanation.

Lorsque la mousse est retirée du réacteur, nous observons la présence de carbone qui remplit totalement les pores de la mousse. Le catalyseur a été réduit en poudre aux endroits où la quantité de carbone trop importante a provoqué une surpression dans les pores.

L'utilisation d'un rapport H_2O/CO faible conduit à une formation trop importante de carbone, remettant en cause le bon fonctionnement de la réaction catalytique et pouvant conduire à une sur-réduction du catalyseur et à des réactions secondaires [6][5][14]. En effet, il est bien connu, dans la littérature, que l'ajout d'eau en quantité supérieure à la stœchiométrie aide à maintenir le catalyseur sous sa forme oxydée active Fe_3O_4 et limite l'apparition de Fe^0 qui peut catalyser des réactions secondaires comme la méthanation. La présence d'eau en excès permet aussi de limiter la formation de carbone aussi appelé cokage [6]. Le facteur de réduction utilisé ($R = 2,03$) laissait prévoir la sur-réduction du catalyseur qui sera vérifiée lors des caractérisations après test.

Dans l'ensemble des cas étudiés par la suite, **la sélectivité vis-à-vis du méthane est nulle et le bilan carbone proche de 100 %** (il sera discuté pour le bilan carbone le plus faible de 97 %).

II.2.2. Influence du rapport H_2O/CO

L'influence du rapport H_2O/CO a été étudiée pour des valeurs de 1,45, 2,00 et 3,00. Un rapport H_2O/CO supérieur ou égal à 2,00 est conseillé dans la littérature pour limiter le cokage et les réactions secondaires et éviter la sur-réduction du catalyseur [6][14]. De plus,

le rapport H₂O/CO de 2,00 est équivalent à un facteur de réduction R proche de 1,00 qui devrait permettre la réduction in-situ du catalyseur en sa phase active.

Ces tests de réactivité ont été réalisés en présence d'un catalyseur 6,0%Fe/4,5%CeO₂/45ppi à une température de 450 °C. Les conversions expérimentales de CO et les gains d'H₂ sont comparés aux valeurs thermodynamiques de conversions de CO et gains d'H₂ (figure 8) indiquant que l'écart entre valeurs expérimentales et thermodynamiques augmente avec le rapport H₂O/CO.

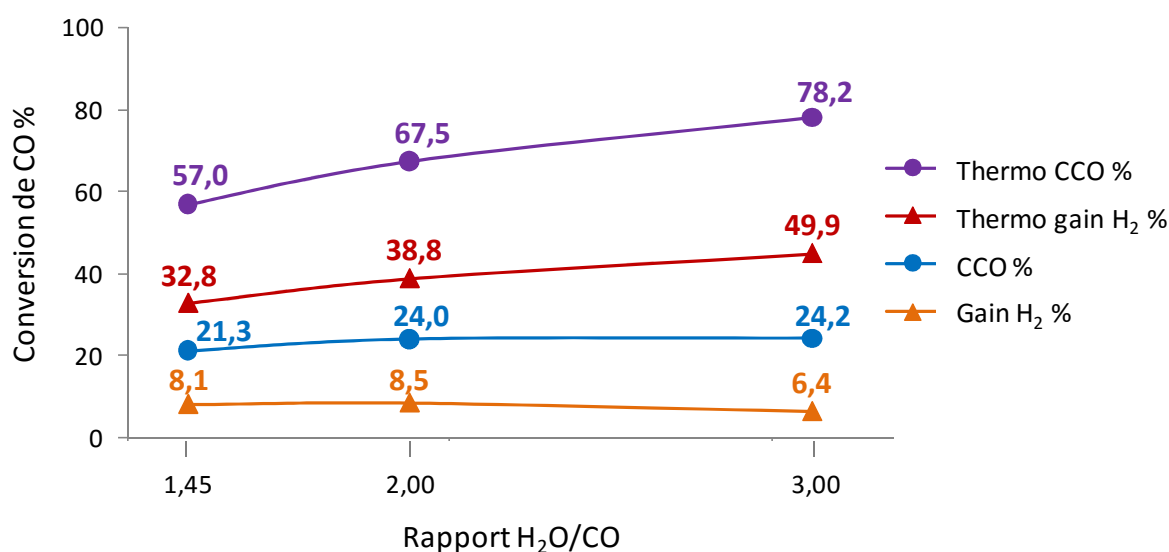


Figure 8 : Influence du rapport H₂O/CO sur la conversion de CO et le gain d'H₂ et comparaison aux valeurs thermodynamiques. T = 450 °C, TR = 0,38 s.

Le gain d'H₂ est faible par rapport aux valeurs thermodynamiques. L'augmentation du rapport H₂O/CO devrait mener à une augmentation du gain en hydrogène mais la valeur la plus faible est obtenue en présence du rapport H₂O/CO = 3,00.

Une augmentation du rapport H₂O/CO jusqu'à 2,00 amène à une augmentation de la conversion de CO. Le rapport H₂O/CO de 3,00 conduit à une conversion de CO similaire à celle obtenue avec un rapport H₂O/CO de 2,00. Cela reste en accord avec ce qui est observé dans la littérature, indiquant un rapport optimal d'H₂O/CO $\geq 2,00$ [6][14]. Les paramètres opératoires (température de réaction et temps de résidence) seront donc étudiés en présence d'un rapport H₂O/CO de 2,00.

II.2.3. Influence de la température de réaction

Nous avons étudié l'influence de la température sur une gamme de 300 à 600 °C. Ces tests de réactivité ont été réalisés en présence d'un catalyseur 6,0%Fe/4,5%CeO₂/45ppi, avec un rapport H₂O/CO de 2,00 et un temps de résidence TR de 0,38 seconde.

Les résultats de conversion de CO obtenus en fonction de la température (figure 9) sont comparés aux valeurs thermodynamiques.

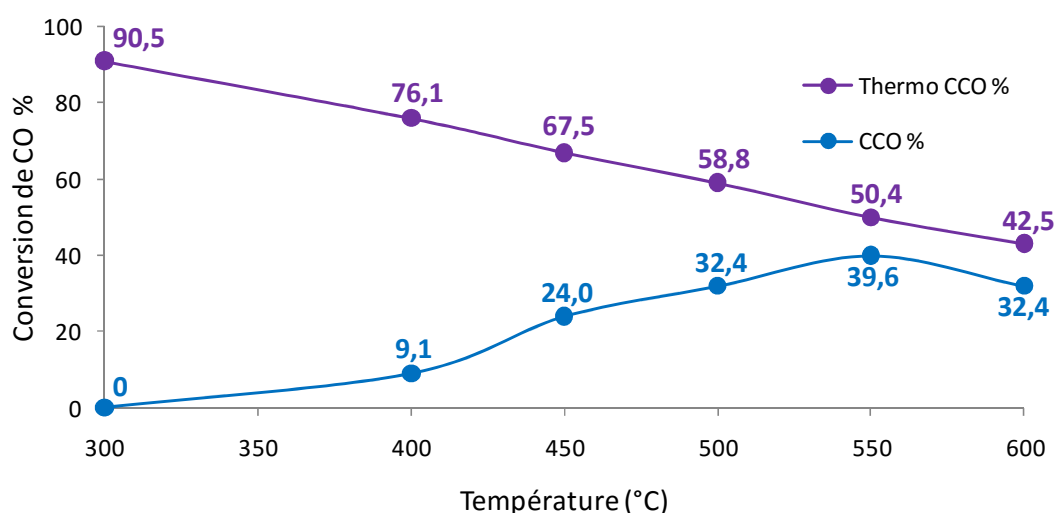


Figure 9 : Influence de la température de réaction sur la conversion de CO, comparé aux valeurs thermodynamiques. TR = 0,38 s, H₂O/CO = 2.

Une augmentation de la température provoque une augmentation de la conversion de CO expérimentale. Ce phénomène s'explique car l'augmentation de la température mène à une cinétique plus rapide de la réaction sur le catalyseur. À partir de 550 °C, la conversion de CO est limitée par la thermodynamique de la réaction. Les valeurs de conversion de CO expérimentales rejoignent les valeurs thermodynamiques lorsque la température utilisée induit une limitation thermodynamique assez importante et une cinétique suffisamment rapide sur le catalyseur.

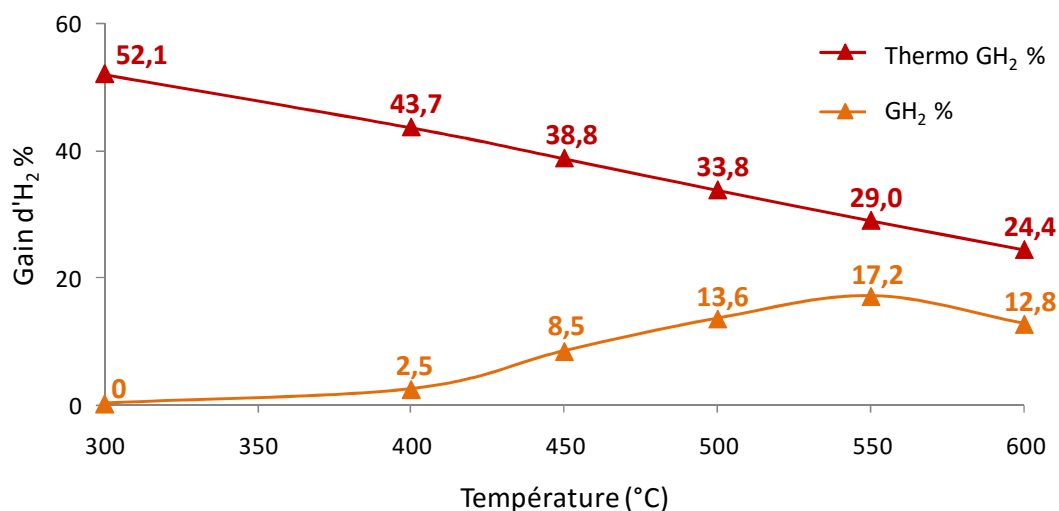


Figure 10 : Influence de la température de réaction sur le gain d'H₂, comparé aux valeurs thermodynamiques. TR = 0,38 s, H₂O/CO = 2.

Les résultats de gain d'hydrogène obtenus en fonction de la température (figure 10) sont comparés aux valeurs thermodynamiques.

Les tendances sont les mêmes que celles observées dans le cas de la conversion de CO. Le gain d'hydrogène augmente avec la température jusqu'à un optimum à 550 °C mais il n'atteint pas la valeur thermodynamique même à 550 °C.

II.2.4. Influence du temps de résidence

L'influence du temps de résidence a été étudiée en présence des catalyseurs 30 ppi (5%Fe/8%CeO₂/30ppi) et 45 ppi (5,0%Fe/9,0%CeO₂/45ppi), sur une gamme de temps de résidence comprise entre 0,38 et 2,00 secondes. La température utilisée est de 450 °C et le rapport H₂O/CO est de 2,00. Les résultats de conversion de CO (figure 11) et de gain d'H₂ (figure 12) sont comparés aux valeurs thermodynamiques.

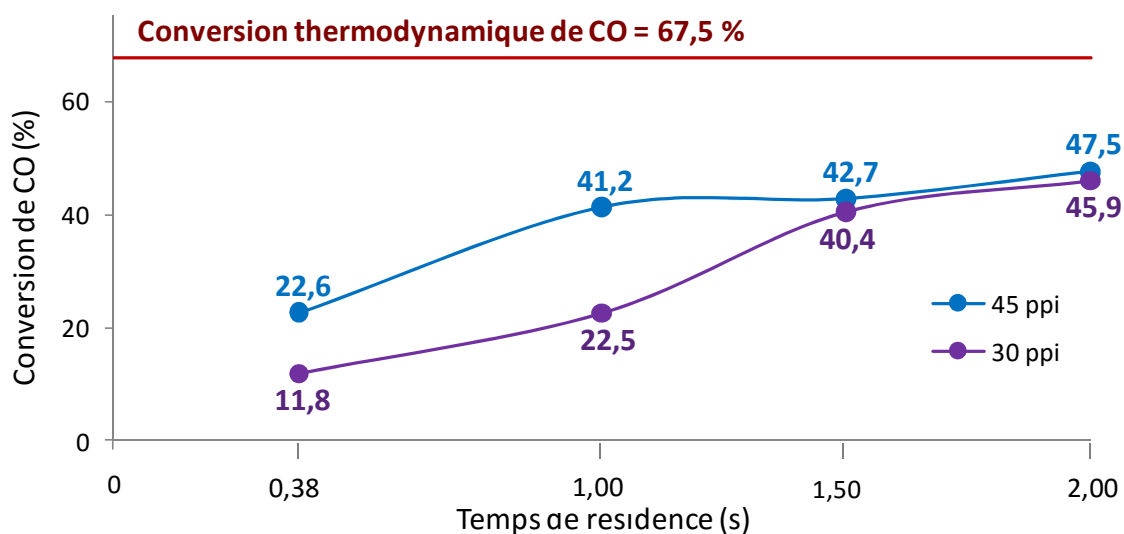


Figure 11 : Influence du temps de résidence sur la conversion de CO pour les catalyseurs 45 et 30 ppi, comparé à la conversion thermodynamique de CO. $T = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$, $H_2O/CO = 2$.

Une augmentation du temps de résidence conduit à une augmentation de la conversion expérimentale de CO pour les catalyseurs 45 ppi comme pour les catalyseurs 30 ppi. Les valeurs tendent vers l'équilibre thermodynamique sans toutefois l'atteindre. Dans le cas de temps de résidence importants ($TR \geq 1,50$ secondes), la conversion de CO obtenue pour les catalyseurs 30 ppi atteint celle des catalyseurs 45 ppi. Cela peut s'expliquer par une limitation thermodynamique ou par des limitations diffusionnelles externes à grands temps de résidence.

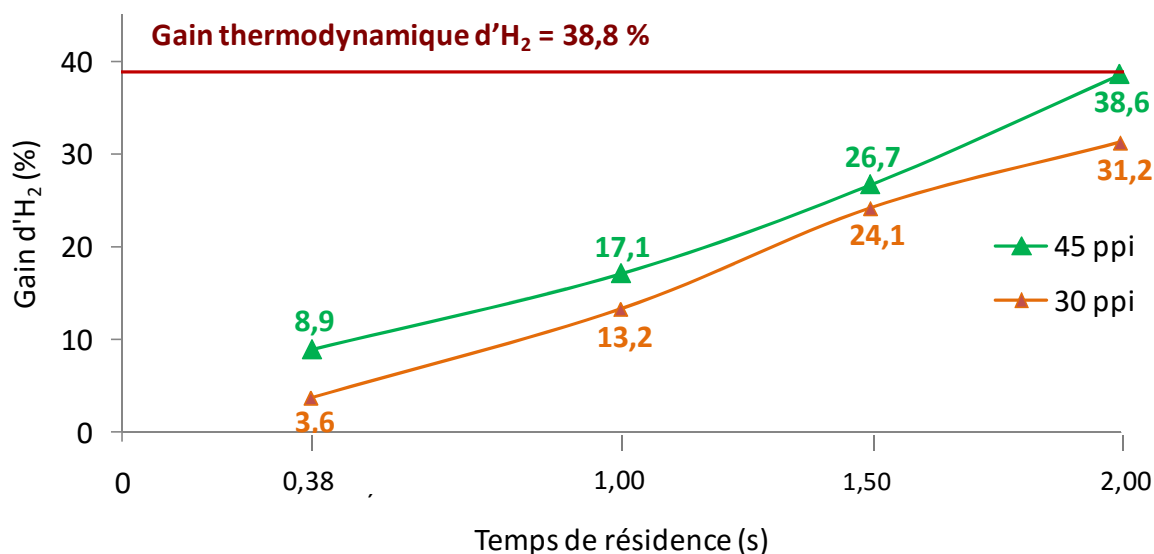


Figure 12 : Influence du temps de résidence sur le gain d'H₂ pour les catalyseurs 45 et 30 ppi, comparé au gain thermodynamique d'H₂. T = 450 °C, H₂O/CO = 2.

Un faible temps de résidence mène à un faible gain d'H₂. Une augmentation du temps de résidence conduit à une augmentation du gain d'H₂ pour les catalyseurs 45 ppi comme pour les catalyseurs 30 ppi. Le gain d'H₂ atteint la valeur thermodynamique en présence du catalyseur 45 ppi pour un temps de résidence de 2,00 secondes. Dans les mêmes conditions, le catalyseur 30 ppi mène à un gain d'H₂, lui aussi, proche de la valeur thermodynamique.

II.3. Influence des paramètres de préparation des catalyseurs

II.3.1. Influence de la porosité du support

Nous avons tout d'abord comparé (tableau 7) les catalyseurs 4,4%Fe/8,4%CeO₂/45ppi et 4,5%Fe/6,8%CeO₂/30ppi (catalyseurs 1 et 2) qui se différencient par leur porosité.

En présence de pourcentages massiques équivalents en cérine et en fer, le catalyseur 45 ppi (catalyseur 1) permet d'atteindre une conversion de CO bien supérieure à celle du catalyseur 30 ppi (catalyseur 2) (respectivement 22,6% et 11,8%) et un gain d'H₂ plus de deux fois supérieur (respectivement 8,9% et 3,6%).

Tableau 7 : Influence de la porosité du support : 30 ppi ou 45 ppi. (Conversion thermodynamique de CO = 67,5%, gain thermodynamique d'H₂ = 38,8%). T = 450 °C, RT = 0,38 s, H₂O/CO = 2.

Catalyseur	Porosité (ppi)	Masse de cérine (%)	Masse de fer (%)	Masse d'hématite (g)	Conversion de CO (%)	Gain d'H ₂ (%)
1	45	8,4	4,4	0,5	22,6	8,9
2	30	6,8	4,5	0,1	11,8	3,6
3	30	16,3	14,1	0,4	14,6	5,4

La masse d'oxyde de fer déposé sur le catalyseur 45 ppi (0,5 g, catalyseur 1) est cependant très supérieure à la masse d'oxyde de fer déposé sur le catalyseur 30 ppi (0,1 g, catalyseur 2). Nous avons donc décidé de comparer les porosités (45 et 30 ppi) en présence de masses d'oxyde de fer équivalentes.

Même en présence de masses comparables d'oxyde de fer (catalyseurs 1 et 3), la conversion de CO et le gain d'H₂ obtenus pour le catalyseur 45 ppi restent très supérieurs à ceux obtenus pour le catalyseur 30 ppi (respectivement 22,6 % et 14,6 % pour la conversion de CO et 8,9 % et 5,4 % pour le gain d'H₂).

Le calcul de la conversion de CO et du gain d'H₂ par gramme de phase active (tableau 8) est effectué en tenant compte de la réductibilité des catalyseurs précédemment déterminée par réduction en température programmée. La conversion de CO par gramme de phase active indique une meilleure activité pour la mousse 30 ppi faiblement chargée en fer. Le gain d'H₂ par gramme de phase active indique que le catalyseur 30 ppi fortement chargé en fer (catalyseur 3) possède une activité très inférieure aux deux autres catalyseurs. L'activité réduite de ce catalyseur peut être liée à la couche de fer plus épaisse déduite des caractérisations (chapitre 2). De plus, la température de réduction en phase active observée par réduction en température programmée est plus élevée dans le cas des catalyseurs plus fortement chargés en fer. Il est donc nécessaire de confirmer lors des caractérisations après test l'activation du catalyseur.

Tableau 8 : Conversion de CO par masse de Fe₂O₃ et de Fe₃O₄ réductible et gain d'H₂ par masse de Fe₃O₄ réductible en fonction de la porosité du support. T = 450 °C, RT = 0,38 s, H₂O/CO = 2.

Catalyseur	Porosité (ppi)	Masse de cérine (%)	Masse de fer (%)	Conversion de CO/g de Fe ₃ O ₄ réductible	Gain d'H ₂ /g de Fe ₃ O ₄ réductible
1	45	8,4	4,4	67,3	33,2
2	30	6,8	4,5	84,9	27,9
3	30	16,3	14,1	25,0	9,9

L'utilisation du catalyseur 30 ppi faiblement chargé en fer (catalyseur 2) amène à de très faibles pertes de charge dans le système (< 0,010 mbar). De plus, nous avons montré que ces catalyseurs présentent l'activité la plus importante par masse de phase active en terme de conversion de CO et qu'il est possible d'atteindre des conversions de CO similaires à celles des catalyseurs 45 ppi par augmentation du temps de résidence. Le gain d'hydrogène atteint des valeurs proches des valeurs thermodynamiques et de celles obtenues en présence de catalyseurs 45 ppi par augmentation du temps de résidence.

II.3.2. Influence de la quantité de cérine

Les conditions utilisées pour étudier l'influence de la quantité de cérine sont : température de 450 °C, temps de résidence de 0,38 seconde et rapport H₂O/CO de 2,00.

Les différentes quantités de cérine étudiées sont comparées en présence de quantités de fer équivalentes (tableau 9).

Tableau 9 : Influence de la quantité de cérine sur l'activité du catalyseur pour les mousses 45 ppi. (Conversion thermodynamique de CO = 67,5 %, gain thermodynamique d'H₂ = 38,8 %). T = 450 °C, RT = 0,38 s, H₂O/CO = 2.

Catalyseur	Masse de cérine (%)	Masse de fer (%)	Rapport CeO ₂ /Fe	Conversion de CO (%)	Gain d'H ₂ (%)	ΔP (mbar)
4	4,6	6,0	0,8	24,0	8,9	0,040
5	8,4	5,0	1,7	22,6	8,5	0,050
6	8,6	10,0	0,9	20,5	8,7	0,050
7	16,6	10,6	1,6	16,8	7,5	0,080

Une augmentation de la quantité de cérine de 4,6 à 8,4 % (catalyseurs 4 et 5) n'induit pas de nette différence vis-à-vis de la conversion de CO (respectivement 24,0 % et 22,6 %). De la même manière, le gain d'H₂ ne subit pas d'évolution marquée (respectivement 8,9 % et 8,5 %). La perte de charge reste très faible dans les deux cas et n'augmente que très légèrement avec l'augmentation de la charge en cérine (de 0,040 à 0,050 mbar). Lorsque la charge en cérine augmente de 8,6 à 10,6 % (catalyseurs 6 et 7), nous observons une diminution de la conversion de CO (respectivement 20,5 % et 16,8 %) et une diminution du gain d'H₂ (respectivement 8,7 % et 7,5 %). Dans ce cas, l'augmentation de la perte de charge est légèrement plus importante (de 0,050 à 0,080 mbar) même si la perte de charge reste très faible.

Il semble exister un lien entre la conversion de CO ou le gain d'H₂ et le rapport CeO₂/Fe d'autant plus marqué que la teneur en fer est importante. Nous pouvons aussi attribuer la diminution progressive de la conversion de CO et du gain d'H₂ à une légère augmentation de la perte de charge associée à l'augmentation de la quantité de cérine.

II.3.3. Influence de la quantité de fer

L'influence de la quantité de fer a été étudiée en présence de quantités de cérine équivalentes. La température utilisée est de 450 °C, le temps de résidence de 0,38 seconde et le rapport H₂O/CO de 2,00. La conversion expérimentale de CO et le gain d'H₂ sont comparés aux valeurs thermodynamiques (tableau 10).

Tableau 10 : Influence de la quantité de fer sur l'activité du catalyseur pour les mousses 45 ppi. (Conversion thermodynamique de CO = 67,5 %, gain thermodynamique d'H₂ = 38,8 %). T = 450 °C, RT = 0,38 s, H₂O/CO = 2.

Catalyseur	Masse de cérine (%)	Masse de fer (%)	Rapport CeO ₂ /Fe	Conversion de CO (%)	Gain d'H ₂ (%)	ΔP (mbar)
5	8,4	5,0	1,7	22,6	8,5	0,050
6	8,6	10,0	0,8	20,5	8,7	0,050
8	17,0	7,5	2,3	16,1	7,5	0,080
7	16,6	10,6	1,6	16,8	7,5	0,080

Contrairement à ce que nous pouvions attendre, une augmentation de la quantité de fer (catalyseurs 5 et 6 ou catalyseurs 8 et 7) n'amène pas à une augmentation de la conversion de CO ou du gain d' H_2 . Il n'apparaît pas de lien entre la conversion de CO ou le gain d' H_2 et le rapport CeO_2/Fe car les variations sont très faibles. De plus, l'augmentation de la charge en fer ne provoque pas d'évolution de la perte de charge. Nous suggérons, lors de l'étude de la réduction par TPR (chapitre 2), que le fer se dépose en une couche qui recouvre la cérine et que le dépôt d'une quantité plus importante de fer induit une épaisseur plus importante de la couche de fer. Une partie du fer serait plus difficilement accessible lorsque la couche de fer est plus épaisse. Cela concorde bien avec la conversion de CO et le gain d' H_2 qui n'augmentent pas alors que la quantité d'oxyde de fer et donc de phase catalytique augmente.

II.4. Etude du vieillissement

Lors d'un test de réactivité, nous observons toujours une désactivation du catalyseur entre le début du test et 4h de réactivité. De manière à définir les propriétés catalytiques de nos catalyseurs à l'état stationnaire, nous avons répété le test de réactivité dans les mêmes conditions en présence du même catalyseur jusqu'à obtenir la stabilisation de la conversion de CO et du gain d' H_2 en fonction du temps.

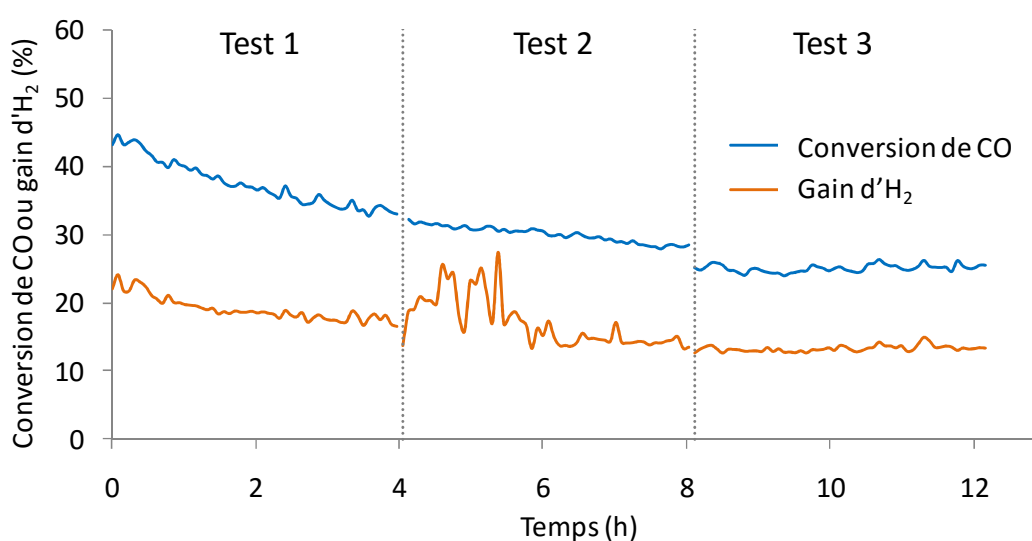


Figure 13 : Conversion de CO en fonction du temps, tests de réactivité longue durée. $T = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$, $RT = 0,38\text{ s}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{CO} = 2$.

Les tests de longue durée sont réalisés en présence du catalyseur 4 (6%Fe/4,5%CeO₂/45ppi). La température utilisée est de 450 °C, le temps de résidence de 1,00 seconde et le rapport H₂O/CO est ajusté à 2,00.

Nous observons (figure 13) que deux tests (soit 8 heures de réaction) sont suffisants pour observer la stabilisation de l'activité catalytique. La conversion de CO et le gain d'H₂ sont totalement stables en fonction du temps lors du troisième test de réactivité. La décroissance observée en début de réactivité peut être due à une stabilisation de la taille des cristallites de la phase catalytique ainsi qu'à un léger dépôt de carbone qui aurait lieu lors des premières heures de la réaction. Ces hypothèses seront étudiées plus en détails à l'aide des caractérisations après tests.

II.5. Conclusion sur la réactivité

Nous avons étudié différents paramètres opératoires et différents paramètres de préparation des catalyseurs de manière à comprendre l'influence de ces divers paramètres sur le comportement de nos catalyseurs lors de la réaction de conversion du gaz à l'eau. Cela nous a permis de déterminer quelles étaient les conditions permettant d'obtenir la conversion de CO la plus élevée et un gain d'H₂ optimal en l'absence de réactions secondaires telle que la méthanation ou en l'absence de phénomènes de désactivation tels que le frittage des particules de catalyseur et le dépôt de carbone.

Nous avons déterminé que le rapport H₂O/CO optimal est d'au moins deux car c'est celui qui permet d'obtenir la conversion de CO et le gain d'H₂ les plus importants.

Nous avons également montré que plus la température est importante plus la conversion et le gain d'H₂ obtenus se rapprochent des valeurs thermodynamiques. La température optimale dans les conditions utilisées se situe autour de 550 °C.

L'étude du temps de résidence a montré que plus celui-ci est élevé sur la gamme étudiée, plus la conversion de CO et le gain d'hydrogène se rapprochent des valeurs thermodynamiques. Les temps de résidence les plus élevés ont montré des limitations vis-à-

vis de la conversion de CO dues à une proximité de la thermodynamique ($RT = 1,00$ s pour les 45 ppi et $RT = 1,50$ s pour les 30 ppi).

Lors de l'étude des paramètres de préparation, nous avons constaté que l'utilisation de mousses 30 ppi amenait à des conversions de CO et des gains d'H₂ plus faibles qu'avec les mousses 45 ppi mais qu'il était toutefois possible d'obtenir des valeurs équivalentes à celles obtenues pour des mousses 45 ppi en ajustant les paramètres opératoires. De plus, la conversion de CO par gramme de phase active est plus intéressante en présence des catalyseurs 30 ppi.

Un dépôt de cérine trop important porte préjudice à une bonne activité catalytique. Cela est associé à une augmentation de la perte de charge. Dans le cas d'un dépôt de fer plus important, nous observons que cela n'améliore pas l'activité du catalyseur et associons cela à une augmentation de l'épaisseur de la couche de fer provoquant des difficultés d'accessibilité du gaz réactionnel à certaines parties de la phase catalytique.

Finalement, nous avons étudié le comportement des catalyseurs lors d'une utilisation prolongée, de manière à connaître le temps nécessaire à la stabilisation de l'activité catalytique. Nous avons observé que 8 heures sous flux réactionnel à 450 °C permettaient d'obtenir une activité catalytique stable.

Les caractérisations après test pourront infirmer ou confirmer certaines hypothèses et conclusions formulées dans la partie réactivité catalytique.

- Le rapport H₂O/CO de 0,65 équivalent à un facteur de réduction R de 2,03 mène à une sur-réduction du catalyseur.
- L'activation in-situ du catalyseur est possible en présence d'un rapport H₂O/CO supérieur à 1,45.
- Un dépôt de fer plus important conduit à une couche de fer plus épaisse et rend une partie du catalyseur plus difficile d'accès.
- La stabilisation de l'activité catalytique est atteinte après stabilisation de la taille des cristallites du catalyseur et lorsque un équilibre est atteint entre la formation et l'oxydation du carbone formé à la surface du catalyseur.

III. Caractérisations après test

III.1. Diffraction des rayons X (DRX)

Lors de caractérisations par diffraction des rayons X des catalyseurs après test (figure 14), la seule phase d'oxyde de fer présente est la magnétite, phase active dans la réaction de conversion du gaz à l'eau, quelles que soient les conditions opératoires ou les paramètres de préparation étudiés. Cela traduit une activation in-situ du catalyseur, comme prévu lors du calcul des facteurs de réduction R en présence des différents rapports $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}$. Nous avons également observé la présence de cérine et d'alumine (figure 14).

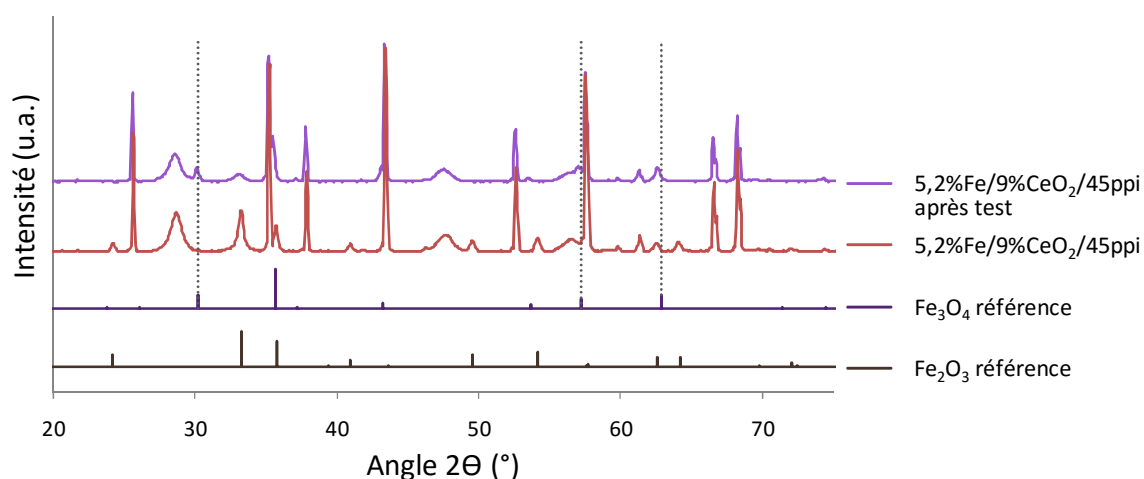


Figure 14 : Diffractogramme du catalyseur 5,2%Fe/9%CeO₂/45ppi après test catalytique, comparé au catalyseur frais et aux références hématite (33-0664) et magnétite (65-3107).

Seule l'utilisation d'un rapport $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}$ de 0,65 a conduit à la formation de carbure de fer suite à l'important dépôt de carbone provoqué par le manque d'eau (figure 15).

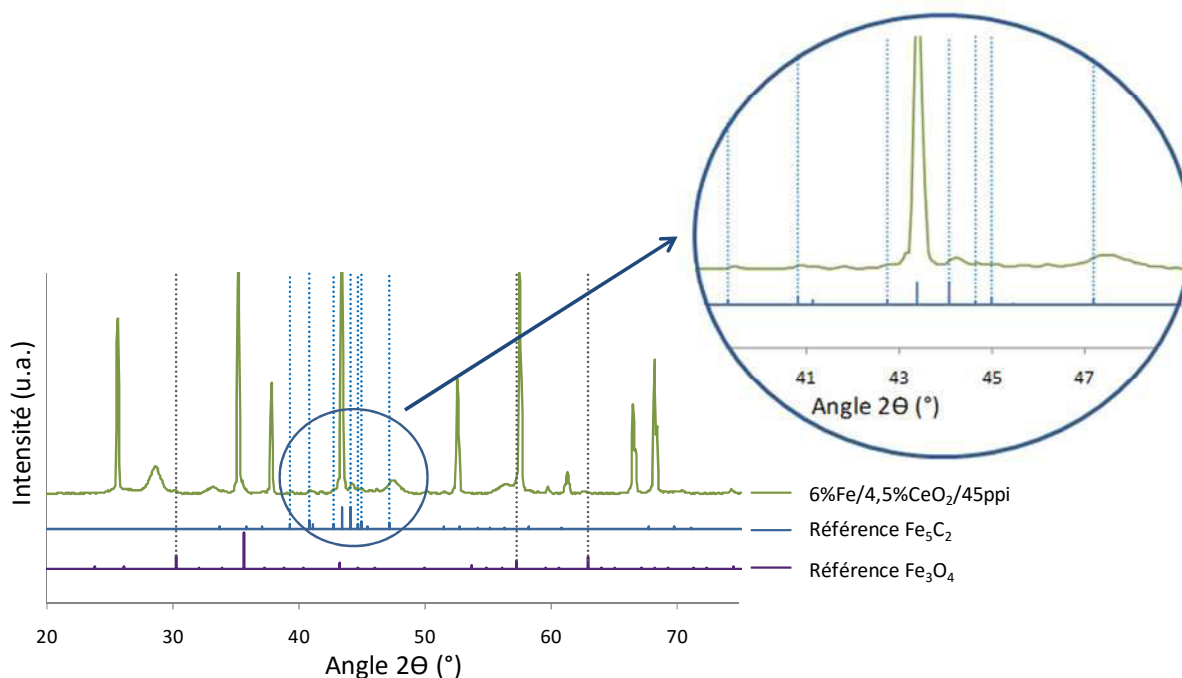


Figure 15 : Diffractogramme du catalyseur 6%Fe/4,5%CeO₂/45ppi après test en présence du rapport H₂O/CO 0,65, comparé aux références magnétite (65-3107) et carbure de fer (51-0997).

Nous avons étudié l'influence des paramètres opératoires sur la taille des cristallites de cérine et de magnétite et sur le paramètre de maille de la cérine. La taille des cristallites de cérine est légèrement plus importante après réactivité et le paramètre de maille tend à augmenter en fonction des conditions de réactivité utilisées (tableau 11).

L'évolution du paramètre de maille de la cérine et de la taille des cristallites de cérine et de magnétite est étudiée en fonction du rapport H₂O/CO utilisé (tableau 11).

Les rapports H₂O/CO de 1,45 et 3,00 conduisent à une augmentation du paramètre de maille. Cela peut s'expliquer par une augmentation de la part de Ce³⁺ dans la maille de la cérine (rayon ionique Ce⁴⁺ 0,0970 nm, rayon ionique Ce³⁺ 0,1143 nm). En effet, il est montré dans la littérature qu'une solution solide Ce_{1-x}Fe_xO_{2-δ} après réduction présente une augmentation de la part des ions Ce³⁺ dans sa structure [17], reliée à la propriété de stockage d'oxygène. Un rapport H₂O/CO de 2,00, associé aux meilleurs résultats de conversion de CO et de gain d'H₂, n'induit pas de variation du paramètre de maille.

Les rapports H₂O/CO de 1,45 et 2,00 conduisent à la taille de cristallites de cérine la plus importante (13 nm). Le rapport H₂O/CO de 3,00 ne conduit qu'à une faible augmentation de la taille des cristallites de cérine par rapport au catalyseur frais.

La taille des cristallites de magnétite est similaire pour l'utilisation des rapports H₂O/CO de 1,45 et 3,00 (26 nm) et très légèrement supérieure pour le rapport H₂O/CO de 2,00 (27 nm).

Tableau 11 : Paramètre de maille de la cérine et taille des cristallites de cérine et de magnétite après test catalytique, en fonction du rapport H₂O/CO.

Rapport H ₂ O/CO	Paramètre de maille de CeO ₂ (Å)	Taille des cristallites de CeO ₂ (nm)	Taille des cristallites de Fe ₃ O ₄ (nm)
-	5,40	8	-
1,45	5,43	13	26
2,00	5,40	13	27
3,00	5,42	11	26

L'évolution du paramètre de maille de la cérine et de la taille des cristallites de cérine et de magnétite est étudiée en fonction de la température utilisée (tableau 12).

La température de 450 °C n'induit pas de variation du paramètre de maille de la cérine (5,40 Å) par rapport au catalyseur frais. La taille des cristallites de cérine est intermédiaire (13 nm) et la taille des cristallites de magnétite est la plus élevée (27 nm).

Les températures de 400 °C, 500 °C et 600 °C conduisent à un paramètre de maille intermédiaire (5,41 Å) légèrement supérieur au paramètre de maille de la cérine du catalyseur frais et que l'on peut associer à une faible augmentation de la part de Ce³⁺ dans la maille. À 400°C et 500°C, la taille des cristallites de cérine est faible (11 nm) et les cristallites de magnétite sont d'une taille intermédiaire (25 nm). A 600 °C, les cristallites de cérine sont de taille intermédiaire (13 nm) mais la taille des cristallites de magnétite est plus élevée (27 nm). La taille plus importante des cristallites de magnétite peut être reliée à la température plus élevée du test de réactivité qui provoquerait un léger frittage des particules de magnétite.

Le paramètre de maille de la cérine le plus important (5,43 Å) est observé pour une température de 550 °C, associée aux meilleurs résultats de conversion de CO et de gain d'H₂. L'augmentation du paramètre de maille peut être associée à une augmentation de la part de Ce³⁺ dans la maille soit une augmentation de l'aptitude à stocker l'oxygène. Cette température conduit aussi à la taille de cristallites de cérine et de magnétite les plus faibles

(respectivement 11 nm et 22 nm) indiquant que la température de 550 °C ne conduit pas à un frittage des particules de cérine ou de magnétite.

Tableau 12 : Paramètre de maille de la cérine et taille des cristallites de cérine et de magnétite après test catalytique, en fonction de la température du test de réactivité.

Température du test catalytique (°C)	Paramètre de maille de CeO ₂ (Å)	Taille des cristallites de CeO ₂ (nm)	Taille des cristallites de Fe ₃ O ₄ (nm)
400	5,41	15	25
450	5,40	13	27
500	5,41	11	25
550	5,43	11	22
600	5,41	13	27

Le paramètre de maille de la cérine augmente au cours des 12 premières heures de réaction, traduisant une part plus importante de Ce³⁺ dans la maille, puis se stabilise (tableau 13). La taille des cristallites de cérine augmente avec le temps de réaction (tableau 13). La taille des cristallites de magnétite tend à augmenter au cours des premières heures de réaction puis se stabilise. Ces résultats concordent avec la désactivation observée lors des premières heures de réaction. Les cristallites se réarrangent en présence du flux réactionnel provoquant une diminution de l'activité du catalyseur. La stabilisation de la taille des cristallites aboutit à une stabilisation de l'activité catalytique.

Tableau 13 : Paramètre de maille de la cérine et taille des cristallites de cérine et de magnétite après test catalytique, en fonction du temps de réaction pour le catalyseur 6,0%Fe/4,6%CeO₂/45ppi.

Temps de réaction (h)	Paramètre de maille de CeO ₂ (Å)	Taille des cristallites de CeO ₂ (nm)	Taille des cristallites de Fe ₃ O ₄ (nm)
4	5,40	11	25
8	5,41	13	26
12	5,42	13	27
16	5,42	16	26

III.2. Oxydation en température programmée (TPO)

L'oxydation en température programmée permet de quantifier le carbone déposé au cours d'un test catalytique par le suivi du CO et du CO₂ formés. Le profil observé (température d'oxydation du carbone) indique aussi le type de carbone présent sur l'échantillon. La désorption des carbonates est décrite entre 100 et 150 °C [18]. Le carbone de surface s'oxyde entre 350 et 450 °C [19][20][21][22][23] et les carbures entre 480 °C et 490 °C [19][24]. Les carbones de type graphitique s'oxydent à plus haute température : autour de 590 °C pour les filaments de carbone [19][20][24] et entre 630 °C et 680 °C pour les nanotubes de carbone [19][22][23][24].

L'oxydation en température programmée est réalisée sur un appareil Micromeritics Autochem II couplé à un spectromètre de masse. Une masse connue d'échantillon (150 à 500 mg), récupérée après test catalytique, est chauffée à 15 °C/min jusqu'à 950 °C, sous flux oxydant (1%O₂ dans He, 5 ml/min). La production de CO₂ (fragment 44) est suivie grâce à un spectromètre de masse Quadrupole Pfeiffer Omnistar.

L'erreur réalisée sur la quantification du carbone est inférieure à $6,2 \cdot 10^{-6}$ mole.

La quantité de carbone formé ainsi que sa nature sont étudiées en fonction du rapport H₂O/CO et en fonction du temps de réaction.

Plus le rapport H₂O/CO est faible, plus le carbone formé est stable (figure 16). Le rapport H₂O/CO = 0,65 conduit à la formation de nanotubes (680 °C) et de filaments de carbone (590 °C), de carbure de fer (490 °C) également observé par diffraction des rayons X et de peu de carbone de surface (autour de 350 °C) mais ne permet pas la formation de carbonates. Le carbone ainsi formé est très stable et nécessite de fortes températures pour être oxydé.

Le rapport H₂O/CO = 1,45 conduit à la formation de carbure de fer (490 °C), de carbone de surface (350 °C) et de carbonates (100-150 °C). Le carbure de fer produit n'est pas observé par diffraction des rayons X probablement à cause d'une quantité inférieure au seuil de détection du diffractomètre. Dans ces conditions, il n'y a pas de formation de filaments ni de nanotubes de carbone.

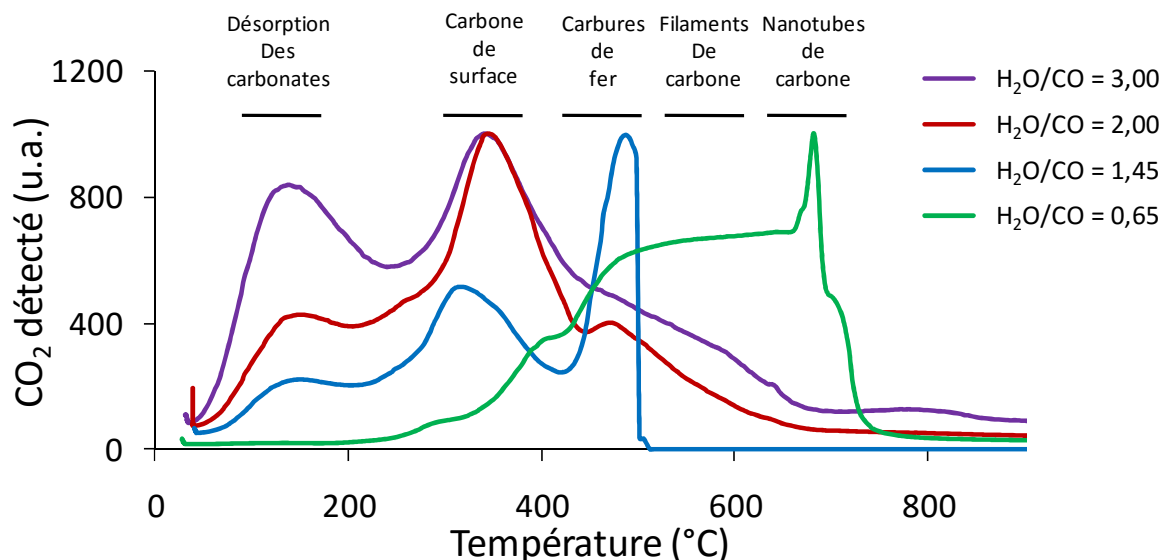


Figure 16 : Profils d'oxydation en température programmée après réactivité en fonction du rapport H₂O/CO.

Le rapport H₂O/CO = 2,00 conduit à la formation majoritaire de carbone de surface (350-450 °C). Du carbure de fer (480 °C) et des carbonates (100-160 °C) sont également formés en quantité moins importante et la formation de filaments et de nanotubes de carbone reste très faible.

Le rapport H₂O/CO = 3,00 conduit à la formation majoritaire de carbonates (100-160 °C) et de carbone de surface (350-450 °C). La formation de carbure de fer (480 °C) est plus faible et les filaments et nanotubes de carbones sont très minoritaires ou inexistant.

La quantité de carbone formé en mole de carbone par heure et par mole de CO converti est d'autant plus faible que le rapport H₂O/CO est élevé (tableau 14).

Tableau 14 : Quantité de carbone produit par heure et par mole de CO converti en fonction du rapport H₂O/CO.

Catalyseur	Rapport H ₂ O/CO	Carbone/h et /mole de CO converti
5,8%Fe/4,5%CeO ₂ /45ppi	0,65	0,5261
5,7%Fe/4,7%CeO ₂ /45ppi	1,45	0,0035
6,0%Fe/4,6%CeO ₂ /45ppi	2,00	0,0025
6,0%Fe/4,6%CeO ₂ /45ppi	3,00	0,0007

Une augmentation du rapport H_2O/CO permet donc de réduire la formation de carbone stable et de se limiter à la formation de carbonates voire de carbone de surface facilement oxydables et éliminables. Cela permet aussi de limiter très fortement la quantité de carbone formé. Ces résultats sont en concordance avec les résultats des tests de réactivité qui montraient qu'une augmentation du rapport H_2O/CO conduisait à une augmentation de la conversion de CO. Dans le cas de rapports H_2O/CO plus importants, la quantité de carbone déposé est plus faible et le carbone est moins stable, permettant de limiter la désactivation du catalyseur par cokage.

Les profils d'oxydation en température programmée en fonction du temps de réaction pour un rapport H_2O/CO de 2,00 (figure 17) sont très similaires entre eux après 4h, 8h et 16h sous flux réactionnel et montrent la formation majoritaire de carbonates (100-160 °C) et de carbone de surface (350-450 °C). Nous observons tout de même la formation d'une petite part de carbure de fer (480 °C) au cours des premières heures de réaction (4h). Ces carbures semblent donc être éliminés au cours du deuxième cycle de réactivité probablement grâce aux conditions oxydantes utilisées ($H_2O/CO = 2,00$).

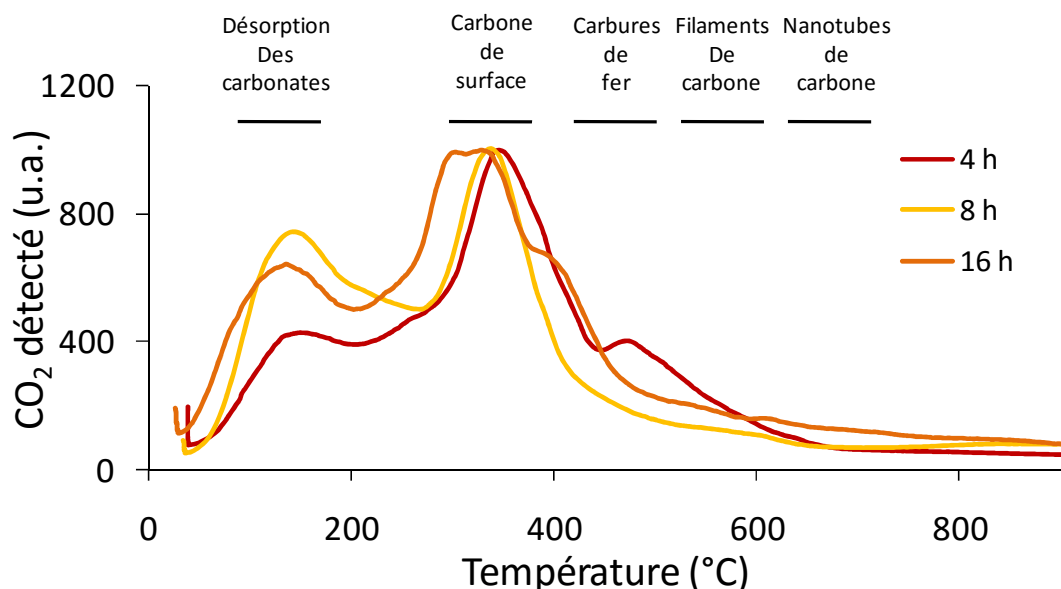


Figure 17 : Profils d'oxydation en température programmée après réactivité en fonction du temps de réaction pour un rapport H_2O/CO de 2,00.

Plus le temps de réaction est important, plus la quantité de carbone déposé par heure devient faible (tableau 15). Le dépôt de carbone a donc lieu essentiellement au cours des premières heures du test de réactivité.

Tableau 15 : Quantité de carbone produit par heure et par mole de CO converti en fonction du temps de réaction pour un rapport H₂O/CO de 2,00.

Catalyseur	Temps de réaction (h)	Carbone/h et / mole de CO converti
6,0%Fe/4,6%CeO ₂ /45ppi	4	0,00250
6,0%Fe/4,5%CeO ₂ /45ppi	8	0,00010
5,4%Fe/4,7%CeO ₂ /45ppi	16	0,00004

Ces résultats sont cohérents avec les résultats des tests de réactivité qui montrent une stabilisation de l'activité catalytique après quelques heures de réaction. Un état stationnaire est atteint entre la formation et l'oxydation du carbone et l'activité catalytique se stabilise.

III.3. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Les particules de magnétite obtenues après test de réactivité ont une taille beaucoup plus importante (figure 18 d) que les particules d'hématite du catalyseur frais (figure 18 c). De plus, elles ne recouvrent plus totalement la surface de la mousse car on distingue le support d'alumine (figure 18 a et d) suite à leur frittage.

La formation de ces agglomérats de particules de magnétite est liée à la désactivation du catalyseur lors des premières heures de réactivité.

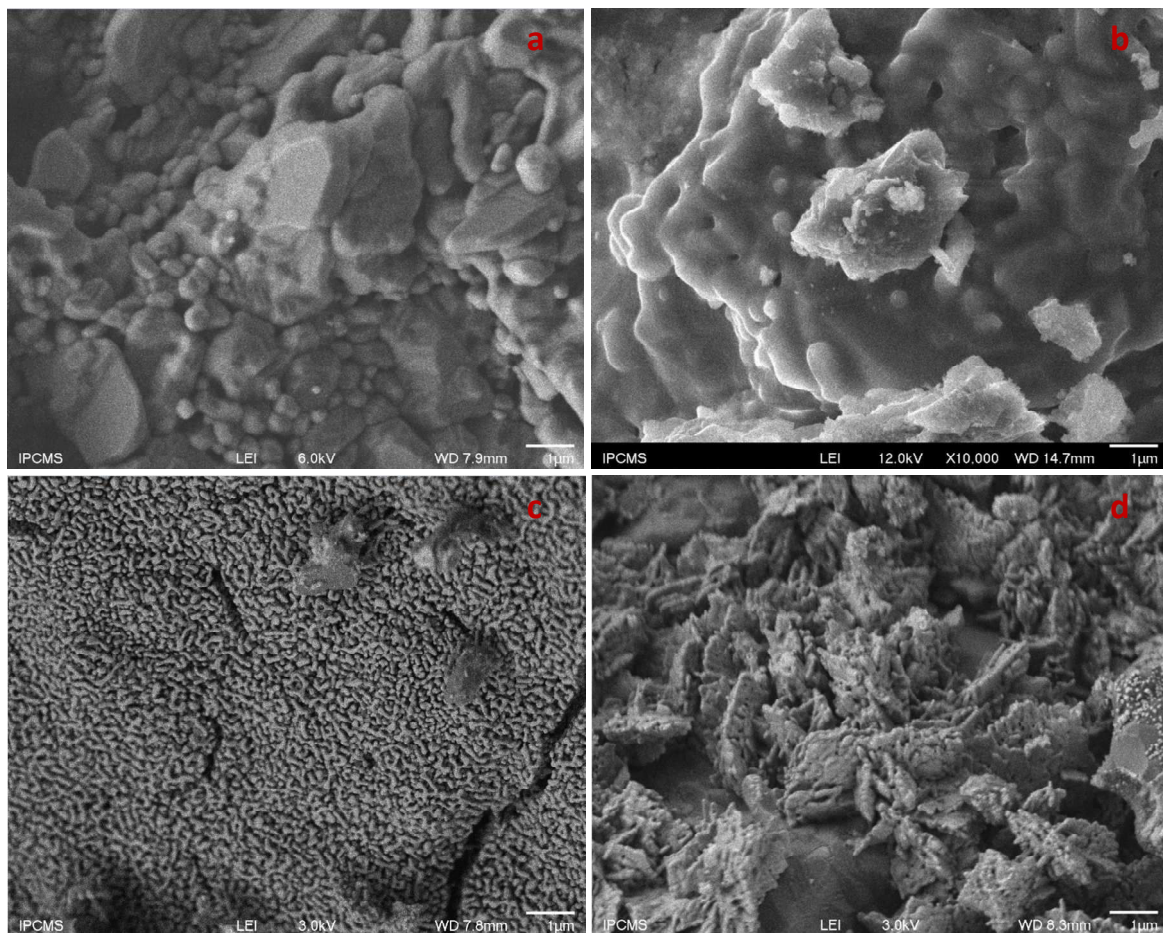


Figure 18 : Images de microscopie électronique à balayage (a) d'une mousse d'alumine nue, (b) d'une mousse enduite de CeO_2 , (c) d'un catalyseur frais 6,0%Fe/4,5% CeO_2 /45ppi et (d) d'un catalyseur après test 6,0%Fe/4,5% CeO_2 /45ppi.

III.4. Spectrométrie photo-électronique X (XPS)

Les spectres photo-électroniques X Fe2p des échantillons après test sont comparés aux spectres avant test afin d'observer l'apparition de nouvelles phases (figure 19).

Le spectre résultant de la différence entre les analyses avant et après test possède un profil Fe2p d'oxyde de fer. La présence du pic à 709,4 eV correspond au pic $\text{Fe}^{2+}2p_{3/2}$ identifié, dans la littérature, à 709,0 eV [25]. Le pic à 711,6 eV correspond au pic $\text{Fe}^{3+}2p_{3/2}$ identifié, dans la littérature, à 711,4 eV [25]. La présence de ces pics Fe^{2+} et Fe^{3+} confirme la présence de magnétite. Le spectre n'a pas le profil de la magnétite pure car la présence marquée du satellite à 717,4 eV confirme également la présence d'hématite [26][27][28]. La surface de l'échantillon après test ne comporte pas de fer réduit [29] du fait de l'absence du pic de fer métallique vers 706,8 eV.

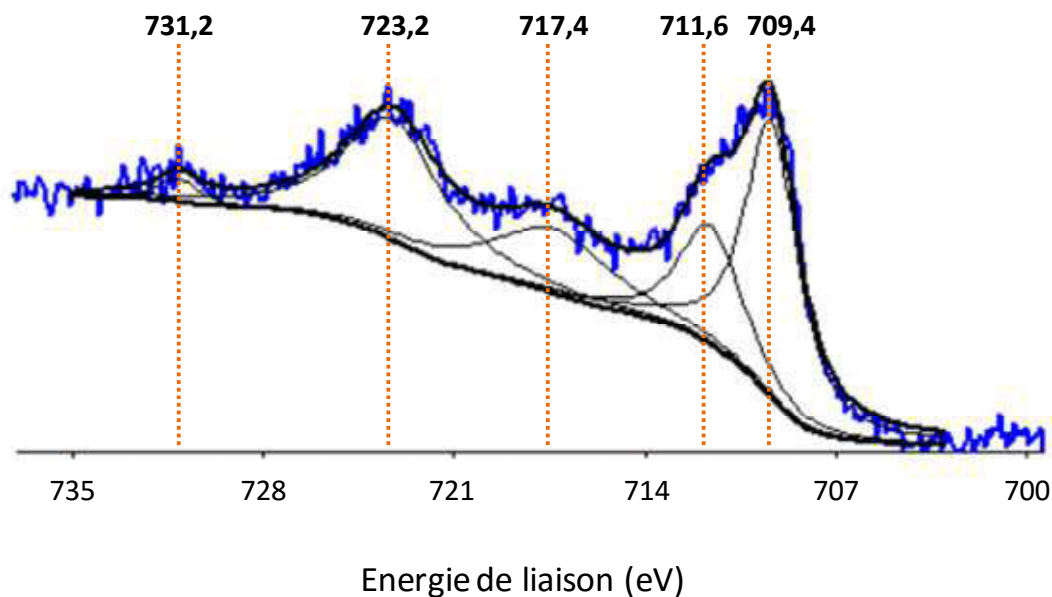


Figure 19 : Différence entre les spectres XPS avant et après test.

Après test, la diffraction des rayons X a montré la présence d'une phase unique de fer, la magnétite. Les échantillons ayant été broyés, cette analyse offrait une vue globale de l'échantillon. La spectrométrie photo-électronique X, quant à elle, fournit des informations sur la surface de l'échantillon après test qui comporte de la magnétite et de l'hématite. Une réaction d'oxydation de la magnétite en hématite a pu se produire en présence de l'oxygène de l'air pour conduire à un mélange de ces deux phases à la surface de l'échantillon.

III.5. Conclusion sur les caractérisations après test

Les caractérisations après test par diffraction des rayons X ont montré la présence d'une phase de fer unique, la magnétite, formée par activation *in-situ* de nos catalyseurs. Nous observons une légère augmentation de la taille des cristallites de cérine par rapport à un catalyseur frais.

Le rapport H₂O/CO de 2,00 qui permet les meilleurs résultats de conversion de CO et gain d'H₂ n'induit pas de variation du paramètre de maille de la cérine mais présente les tailles de cristallites de cérine et de magnétite les plus élevés.

Une température de 550 °C, associée aux meilleurs résultats de conversion de CO et gain d'H₂, induit une augmentation du paramètre de maille de la cérine reliée à une augmentation de la part de Ce³⁺ dans la maille. Les tailles des cristallites de cérine et de magnétite sont les plus faibles.

Une augmentation du rapport H₂O/CO permet de limiter la formation de carbone. Nous avons montré, à l'aide de l'oxydation en température programmée, que le carbone formé en présence de faibles rapports H₂O/CO est beaucoup plus stable et difficile à oxyder que celui formé en présence de rapports H₂O/CO plus importants. Enfin, le dépôt de carbone a lieu essentiellement au cours des premières heures de réaction ce qui concorde avec la désactivation observée au cours des premières heures de réactivité suivie d'une stabilisation de l'activité catalytique.

IV. Conclusion

L'utilisation de catalyseurs à base de fer déposés sur des mousses d'alumine de porosité 30 ppi ou 45 ppi permet de limiter fortement la perte de charge. Nous avons montré que bien que les catalyseurs 30 ppi permettent des conversions de CO plus faibles que les catalyseurs 45 ppi, ils possèdent une activité par gramme de phase active au moins équivalente. De plus, il est possible d'améliorer la conversion de CO et le gain d'H₂ en augmentant le temps de résidence afin d'obtenir des résultats similaires pour les deux porosités et plus proches des valeurs thermodynamiques.

Les résultats de réactivité ont montré qu'une élévation de la température à 550 °C permettait d'atteindre une conversion de CO proche de la thermodynamique et le gain d'H₂ le plus intéressant sans pour autant provoquer d'augmentation de la taille des cristallites de cérine ou de magnétite. L'augmentation du rapport H₂O/CO permet également une amélioration de la conversion de CO et du gain d'H₂ et conduit à une forte diminution de la

quantité de carbone formé au cours de la réaction et à une réduction de sa stabilité thermique.

L'activité catalytique dépend peu de la charge en cérine tant que celle-ci n'influe pas sur la perte de charge. Une charge en fer de 5-6 % massiques est suffisante pour obtenir une bonne activité du catalyseur et une augmentation de cette charge en fer ne permet pas d'obtenir de meilleurs résultats.

Références bibliographiques

- [1] Y. Wang, K. S. Chen, J. Mishler, S. C. Cho, and X. C. Adroher, "A review of polymer electrolyte membrane fuel cells : Technology, applications, and needs on fundamental research," *Appl. Energy*, **2011**, vol. 88, 981.
- [2] X. Cheng, Z. Shi, N. Glass, L. Zhang, J. Zhang, D. Song, Z. S. Liu, H. Wang, and J. Shen, "A review of PEM hydrogen fuel cell contamination : Impacts, mechanisms, and mitigation," *J. Power Sources*, **2007**, vol. 165, 739.
- [3] M. Saber, C. Pham-Huu, and D. Edouard, "Axial dispersion based on the residence time distribution curves in a millireactor filled with beta-SiC foam catalyst," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2012**, vol. 51, 15011.
- [4] C. Rhodes, B. P. Williams, F. King, and G. J. Hutchings, "Promotion of Fe₃O₄/Cr₂O₃ high temperature water gas shift catalyst," *Catal. Commun.*, **2002**, vol. 3, 381.
- [5] E. Xue, M. O'Keeffe, and J. R. H. Ross, "Water-gas shift conversion using a feed with a low steam to carbon monoxide ratio and containing sulphur," *Catal. Today*, **1996**, vol. 30, 107.
- [6] M. P. Aznar, M. A. Caballero, and G. Molina, "Hydrogen Production by Biomass Gasification with Steam-O₂ Mixtures Followed by a Catalytic Steam Reformer and a CO-Shift System," *Energy & Fuels*, **2006**, vol. 20, 1305.
- [7] D. Swierczynski, "Elaboration et développement d'un catalyseur Ni/Olivine pour la production d'hydrogène par gazéification de la biomasse en lit fluidisé," Université de Strasbourg, **2004**.
- [8] M. W. Balakos and S. S. C. Chuang, "CO Disproportionation on Ni-based Catalysts," *React. Kinet. Catal. Lett.*, **1993**, vol. 49, 7.
- [9] C. H. Bartholomew, "Mechanisms of catalyst deactivation," *Appl. Catal. A Gen.*, **2001**, vol. 212, 17.
- [10] J. Rostrup-Nielsen and D. L. Trimm, "Mechanisms of Carbon Formation," *J. Catal.*, **1977**, vol. 48, 155.
- [11] D. Świerczyński, S. Libs, C. Courson, and A. Kiennemann, "Steam reforming of tar from a biomass gasification process over Ni/olivine catalyst using toluene as a model compound," *Appl. Catal. B Environ.*, **2007**, vol. 74, 211.
- [12] G. K. Reddy, P. Boolchand, and P. G. Smirniotis, "Sulfur tolerant metal doped Fe/Ce catalysts for high temperature WGS reaction at low steam to CO ratios – XPS and Mössbauer spectroscopic study," *J. Catal.*, **2011**, vol. 282, 258.
- [13] M. Lacroix, P. Nguyen, D. Schweich, C. Pham Huu, S. Savin-Poncet, and D. Edouard, "Pressure drop measurements and modeling on SiC foams," *Chem. Eng. Sci.*, **2007**, vol. 62, 3259.
- [14] D. W. Lee, M. S. Lee, J. Y. Lee, S. Kim, H. J. Eom, D. J. Moon, K. Y. Lee, J. M. Campos-Martin, and S. Rojas, "The review of Cr-free Fe-based catalysts for high-temperature water-gas shift reactions," *Catal. Today*, **2013**, vol. 210, 2.
- [15] A. Khan, P. Chen, P. Boolchand, and P. Smirniotis, "Modified nano-crystalline ferrites for high-temperature WGS membrane reactor applications," *J. Catal.*, **2008**, vol. 253, 91.
- [16] J. S. Lee, W. Choi, J. Y. Lee, D. W. Lee, K. Y. Lee, and Y. Wang, "Cr-free Fe-based metal oxide catalysts for high temperature water gas shift reaction of fuel processor using LPG," *Catal. Today*, **2009**, vol. 146, 260.

*Chapitre 3 : Tests catalytiques et caractérisations après-test : catalyseurs haute température
Fe/CeO₂/Al₂O₃*

- [17] P. Singh and M. S. Hegde, "Controlled synthesis of nanocrystalline CeO₂ and Ce_{1-x}M_xO_{2-δ} (M=Zr, Y, Ti, Pr and Fe) solid solutions by the hydrothermal method : Structure and oxygen storage capacity," *J. Solid State Chem.*, **2008**, vol. 181, 3248.
- [18] M. Daturi, C. Binet, J. C. Lavalley, H. Vidal, J. Kaspar, M. Graziani, and G. Blanchard, "Influence of the activation conditions on the elimination of residual impurities on ceria-zirconia mixed oxides," *J. Chim. Phys.*, **1998**, vol. 95, 2048.
- [19] M. Virginie, J. Adánez, C. Courson, L. F. de Diego, F. García-Labiano, D. Niznansky, a. Kiennemann, P. Gayán, and a. Abad, "Effect of Fe-olivine on the tar content during biomass gasification in a dual fluidized bed," *Appl. Catal. B Environ.*, **2012**, vol. 121–122, 214.
- [20] X. Chen, E. Yik, J. Butler, and J. W. Schwank, "Gasification characteristics of carbon species derived from model reforming compound over Ni/Ce-Zr-O catalysts," *Catal. Today*, **2014**, vol. 233, 14.
- [21] K. Chen, Z. Xue, H. Liu, A. Guo, and Z. Wang, "A temperature-programmed oxidation method for quantitative characterization of the thermal cokes morphology," *Fuel*, **2013**, vol. 113, 274.
- [22] J. Bartholdy, P. Zeuthen, and F. E. Massoth, "Temperature-programmed oxidation studies of aged hydroprocessing catalysts," *Appl. Catal. A Gen.*, **1995**, vol. 129, 33.
- [23] J. E. Herrera and D. E. Resasco, "In situ TPO/Raman to characterize single-walled carbon nanotubes," *Chem. Phys. Lett.*, **2003**, vol. 376, 302.
- [24] M. A. Goula, A. A. Lemonidou, and A. M. Efstathiou, "Characterization of Carbonaceous Species Formed during Reforming of CH₄ with CO₂ over Ni/CaO–Al₂O₃ Catalysts Studied by Various Transient Techniques," *J. Catal.*, **1996**, vol. 161, 626.
- [25] A. P. Grosvenor, B. A. Kobe, M. C. Biesinger, and N. S. McIntyre, "Investigation of multiplet splitting of Fe 2p XPS spectra and bonding in iron compounds," *Surf. Interface Anal.*, **2004**, vol. 36, 1564.
- [26] T. Yamashita and P. Hayes, "Analysis of XPS spectra of Fe²⁺ and Fe³⁺ ions in oxide materials," *Appl. Surf. Sci.*, **2008**, vol. 254, 2441.
- [27] M. Aronniemi, J. Lahtinen, and P. Hautojärvi, "Characterization of iron oxide thin films," *Surf. Interface Anal.*, **2004**, vol. 36, 1004.
- [28] T. Fujii, F. M. F. De Groot, and G. a Sawatzky, "In situ XPS analysis of various iron oxide films grown by NO₂-assisted molecular-beam epitaxy," **1999**, vol. 59, 3195.
- [29] P. Guardia, J. Pérez-Juste, A. Labarta, X. Batlle, and L. M. Liz-Marzán, "Heating rate influence on the synthesis of iron oxide nanoparticles : the case of decanoic acid," *Chem. Commun.*, **2010**, vol. 46, 6108.

Liste des figures et tableaux

• Figures

Figure 1 : Unité de vapogazéification couplée au système de purification des gaz.	107
Figure 2 : Réacteur de WGS sur mousse.	108
Figure 3 : Volume mort ou chemin préférentiel observables en distribution du temps de séjour.	109
Figure 4 : Montage expérimental pour les mesures de distribution du temps de séjour.	110
Figure 5 : Signal normalisé de distribution du temps de séjour, flux 550 mL/min.	110
Figure 6 : Montage expérimental.	112
Figure 7 : Distribution des gaz en fonction du temps, mousse 6,0%Fe/4,5%CeO ₂ /45ppi, 450 °C, TR = 0,38 s, H ₂ O/CO = 0,65.	120
Figure 8 : Influence du rapport H ₂ O/CO sur la conversion de CO et le gain d'H ₂ et comparaison aux valeurs thermodynamiques. T = 450 °C, TR = 0,38 s.	122
Figure 9 : Influence de la température de réaction sur la conversion de CO, comparé aux valeurs thermodynamiques. TR = 0,38 s, H ₂ O/CO = 2.	123
Figure 10 : Influence de la température de réaction sur le gain d'H ₂ , comparé aux valeurs thermodynamiques. TR = 0,38 s, H ₂ O/CO = 2.	124
Figure 11 : Influence du temps de résidence sur la conversion de CO pour les catalyseurs 45 et 30 ppi, comparé à la conversion thermodynamique de CO. T = 450 °C, H ₂ O/CO = 2.	125
Figure 12 : Influence du temps de résidence sur le gain d'H ₂ pour les catalyseurs 45 et 30 ppi, comparé au gain thermodynamique d'H ₂ . T = 450 °C, H ₂ O/CO = 2.	126
Figure 13 : Conversion de CO en fonction du temps, tests de réactivité longue durée. T = 450 °C, RT = 0,38 s, H ₂ O/CO = 2.	130
Figure 14 : Diffractogramme du catalyseur 5,2%Fe/9%CeO ₂ /45ppi après test catalytique, comparé au catalyseur frais et aux références hématite (33-0664) et magnétite (65-3107).	133
Figure 15 : Diffractogramme du catalyseur 6%Fe/4,5%CeO ₂ /45ppi après test en présence du rapport H ₂ O/CO 0,65, comparé aux références magnétite (65-3107) et carbure de fer (51-0997).	134
Figure 16 : Profils d'oxydation en température programmée après réactivité en fonction du rapport H ₂ O/CO.	138
Figure 17 : Profils d'oxydation en température programmée après réactivité en fonction du temps de réaction pour un rapport H ₂ O/CO de 2,00.	139
Figure 18 : Images de microscopie électronique à balayage (a) d'une mousse d'alumine nue, (b) d'une mousse enduite de CeO ₂ , (c) d'un catalyseur frais 6,0%Fe/4,5%CeO ₂ /45ppi et (d) d'un catalyseur après test 6,0%Fe/4,5%CeO ₂ /45ppi.	141

Figure 19 : Différence entre les spectres XPS avant et après test. 142

• **Tableaux**

Tableau 1 : Temps de séjour expérimental et théorique en fonction du débit et de la porosité de la mousse. 111

Tableau 2 : Composition du mélange gazeux obtenu en sortie du réacteur de vapogazéification avant et après ajout d'eau. 114

Tableau 3 : Valeurs de pertes de charge mesurées pour des mousses nues (45 ppi et 30 ppi) et pour des mousses enduites de cérine et d'oxyde de fer (45 ppi et 30 ppi). 117

Tableau 4 : Valeurs de conversions thermodynamiques de CO calculées à 450 °C pour différents rapports H₂O/CO en entrée. 118

Tableau 5 : Valeurs de conversions thermodynamiques de CO calculées pour différentes températures avec un rapport H₂O/CO = 2,00. 118

Tableau 6 : Facteur de réduction R en fonction du rapport H₂O/CO. 119

Tableau 7 : Influence de la porosité du support : 30 ppi ou 45 ppi. (Conversion thermodynamique de CO = 67,5%, gain thermodynamique d'H₂ = 38,8%). T = 450 °C, RT = 0,38 s, H₂O/CO = 2. 127

Tableau 8 : Conversion de CO par masse de Fe₂O₃ et de Fe₃O₄ réductible et gain d'H₂ par masse de Fe₃O₄ réductible en fonction de la porosité du support. T = 450 °C, RT = 0,38 s, H₂O/CO = 2. 128

Tableau 9 : Influence de la quantité de cérine sur l'activité du catalyseur pour les mousses 45 ppi. (Conversion thermodynamique de CO = 67,5 %, gain thermodynamique d'H₂ = 38,8 %). T = 450 °C, RT = 0,38 s, H₂O/CO = 2. 128

Tableau 10 : Influence de la quantité de fer sur l'activité du catalyseur pour les mousses 45 ppi. (Conversion thermodynamique de CO = 67,5 %, gain thermodynamique d'H₂ = 38,8 %). T = 450 °C, RT = 0,38 s, H₂O/CO = 2. 129

Tableau 11 : Paramètre de maille de la cérine et taille des cristallites de cérine et de magnétite après test catalytique, en fonction du rapport H₂O/CO. 135

Tableau 12 : Paramètre de maille de la cérine et taille des cristallites de cérine et de magnétite après test catalytique, en fonction de la température du test de réactivité. 136

Tableau 13 : Paramètre de maille de la cérine et taille des cristallites de cérine et de magnétite après test catalytique, en fonction du temps de réaction pour le catalyseur 6,0%Fe/4,6%CeO₂/45ppi. 136

Tableau 14 : Quantité de carbone produit par heure et par mole de CO converti en fonction du rapport H₂O/CO. 138

Tableau 15 : Quantité de carbone produit par heure et par mole de CO converti en fonction du temps de réaction pour un rapport H₂O/CO de 2,00. 140

Chapitre 4 : Etude des catalyseurs basse température Cu/CeO₂/Al₂O₃.

I. Introduction

Les catalyseurs pour la réaction de conversion du gaz à l'eau basse température que nous avons choisi de développer sont à base de cuivre, avec un wash-coat de cérine, déposés sur un support en mousse d'alumine.

Le dépôt par imprégnation par voie humide déjà utilisé pour la préparation des catalyseurs haute température est comparé, dans ce chapitre, à la méthode de synthèse et dépôt par combustion de nitrate et urée [1][2]. Ces méthodes de dépôt peuvent être adaptées à des synthèses à grande échelle.

La caractérisation des catalyseurs est réalisée par différentes méthodes telles que la diffraction des rayons X, l'analyse Brunauer-Emmett-Teller et la réduction en température programmée, pour étudier et prédire le comportement des catalyseurs lors de la réaction de conversion du gaz à l'eau.

II. Préparation et caractérisation des catalyseurs basse température

II.1. Méthodes de synthèse et dépôt utilisées

Pour tous les catalyseurs présentés ici, le wash-coat de cérine a été déposé par imprégnation par voie humide. Les méthodes de préparation décrites dans ce chapitre concernent uniquement le dépôt de cuivre.

II.1.1. Imprégnation par voie humide

L'imprégnation par voie humide est réalisée selon la même méthode que celle décrite dans le chapitre 2. Le solvant utilisé dans ce cas est l'eau et le sel est le nitrate de cuivre. La concentration de la solution de nitrate de cuivre est ajustée de manière à obtenir diverses charges en cuivre (tableau 1).

Une augmentation de la concentration de la solution de nitrate de cuivre (synthèses 1 à 5 et synthèses 10 et 11) amène à une augmentation du pourcentage massique de cuivre déposé sur les mousses 45 ppi et 30 ppi contenant des teneurs similaires de cérine.

Tableau 1 : Mousses imprégnées de CuO par imprégnation par voie humide.

Synthèse	Porosité (ppi)	Masse de cérine déposée (%)	Concentration de la solution de nitrate de cuivre (mol/L)	Masse de cuivre déposée (%)
1	45	9,0	0,48	1,7
2	45	9,9	0,91	3,0
3	45	9,6	1,35	4,7
4	45	8,3	1,65	4,8
5	45	9,3	2,83	8,3
6	45	15,9	1,35	3,1
7	30	9,6	1,65	5,5
8	30	7,3	1,65	4,8
9	30	8,4	2,1	6,0
10	30	10,3	2,83	6,9
11	30	10,9	3,41	8,1

La présence d'une plus grande quantité de cérine (synthèses 3 et 6) ne permet pas le dépôt d'une quantité plus importante de cuivre pour les mousses 45 ppi. Comme dans le cas des catalyseurs à base de fer, la présence d'une quantité importante de cérine rend le dépôt de catalyseur plus difficile.

Pour les mousses 30 ppi, la présence d'une quantité plus faible de cérine (synthèses 7 et 8) mène à un dépôt de cuivre plus faible.

L'utilisation d'une mousse 30 ppi plutôt qu'une mousse 45 ppi (synthèses 4 et 7) mène à un dépôt légèrement plus important de cuivre.

Afin d'assurer une efficacité suffisante en réaction de conversion du gaz à l'eau, les catalyseurs contenant une quantité de cuivre inférieure à 4,5 % massique n'ont pas été retenus pour la suite de l'étude.

II.1.2. Combustion de nitrate et urée (UNC)

La méthode UNC [1][2] sur laquelle s'appuie notre étude a été développée pour produire un dépôt de cérine et de cuivre en une seule étape. Toutefois, celle-ci n'ayant pas permis

d'obtenir une accroche satisfaisante du dépôt, nous avons procédé à un dépôt de cérine par imprégnation par voie humide suivi d'un dépôt de cuivre par la méthode UNC (figure 1).

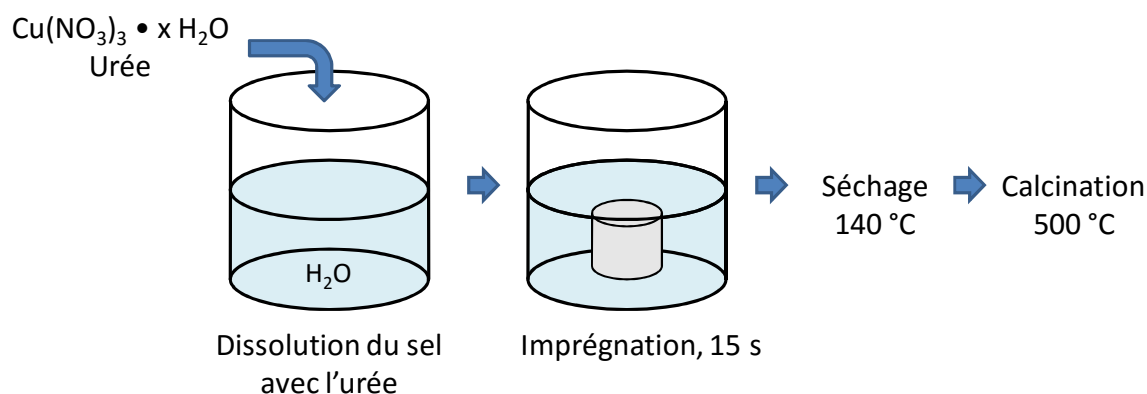


Figure 1 : Méthode par combustion de nitrate et urée

Cette méthode a été étudiée sur une mousse 30 ppi sur laquelle était déposée 7,2% massique de CeO₂ afin de la comparer à une synthèse par imprégnation par voie humide (synthèse 9 tableau 1). Le sel de nitrate de cuivre hydraté ($C = 1,21 \text{ mol/L}$) et l'urée sont mélangés à l'eau distillée avec un ratio urée/nitrate de 4,17. La mousse est trempée dans cette solution pendant 15 secondes et séchée à 140 °C sous flux d'air chaud sur un bras rotatif pendant 8h pour éliminer l'eau et permettre la formation d'un gel dans les pores de la mousse (figure 1). La mousse est ensuite placée dans un four préchauffé à 140 °C où elle est calcinée à 500 °C (1h, rampe 3 °C/min). La calcination provoque la combustion du gel avec une forte émission de gaz et conduit à la formation de l'oxyde de cuivre sur la mousse et au catalyseur 6,5%Cu/7,2%CeO₂/30 ppi.

II.2. Caractérisations

II.2.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X a été effectuée sur les mousses après dépôt de la phase catalytique pour observer les différentes phases de cuivre présentes.

Pour exemple, le diffractogramme d'une mousse 30 ppi enduite de 9,6% de cérine et 4,5% de cuivre est comparé au diffractogramme d'une mousse 30 ppi enduite uniquement de 8,5% de cérine ainsi qu'aux références (figure 2).

Le cuivre n'est observé que dans la phase CuO. La taille des cristallites de CuO n'a pas pu être calculée à cause de la superposition des raies de diffraction avec celles de la cérine ou de l'alumine (figure 2). Par contre, le paramètre de maille de la cérine a été calculé et comparé au paramètre de maille des mousses enduites uniquement de cérine et la taille des cristallites de cérine a été calculée.

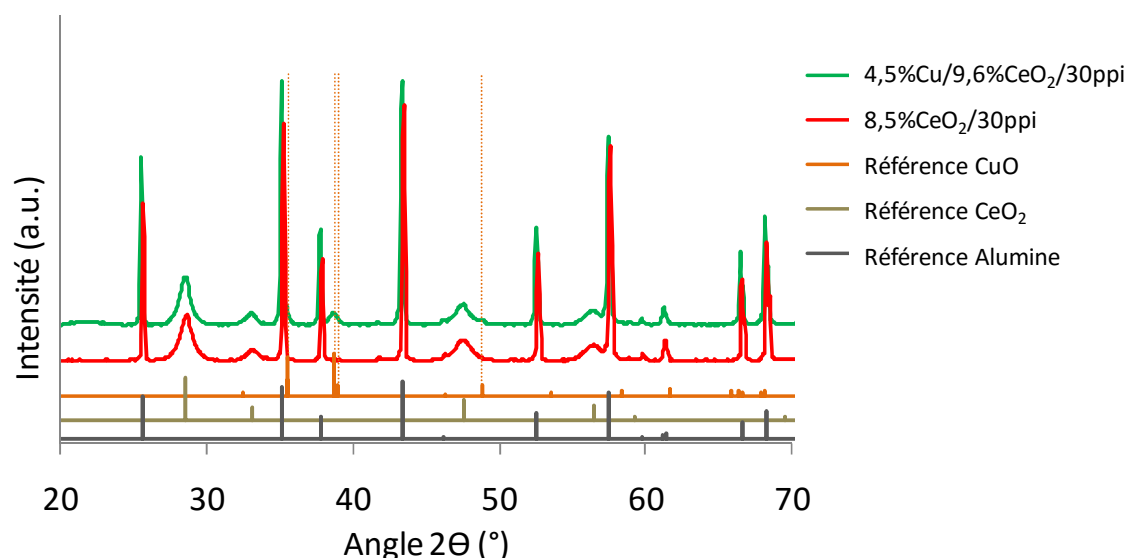


Figure 2 : Diffractogrammes comparés d'une mousse enduite de 8,5% de cérine, d'une mousse enduite de 9,6% de cérine et 4,5% de cuivre avec les références Al₂O₃ (10-0173), CeO₂ (65-5923) et CuO (89-5895).

Le tableau 2 présente la taille des cristallites de cérine et les paramètres de maille de la cérine avant et après le dépôt de cuivre en fonction de la méthode de dépôt utilisée (Imprégnation par voie humide = W.I, combustion de nitrate et urée = UNC), de la porosité du support et de la quantité massique de cuivre déposé.

Tableau 2 : Taille des cristallites de cérine et paramètre de maille de la cérine avant et après dépôt d'oxyde de cuivre.

Synthèse	Porosité (ppi)	Méthode de dépôt	Masse de cérine déposée (%)	Masse de cuivre déposée (%)	Paramètre de maille de la cérine (Å)	Taille des cristallites de cérine (nm)
Ref 1	45	W.I.	9,2	-	5,41	11
4	45	W.I.	8,3	4,8	5,40	9
5	45	W.I.	9,3	8,3	5,40	10
Ref 2	30	W.I.	7,4	-	5,41	11
7	30	W.I.	9,6	5,5	5,42	10
12	30	W.I.- U.N.C.	7,2	6,5	5,40	8

Le paramètre de maille de la cérine varie légèrement après dépôt du cuivre. Le rayon ionique de Cu²⁺ (0,0720 nm) est plus faible que celui de Ce⁴⁺ (0,0970 nm)[3] et son intégration dans la maille devrait induire une diminution du paramètre de maille. Cependant, la présence du cuivre dans la maille de cérine induit la formation spontanée de lacunes d'oxygènes et d'ions Ce³⁺ possédant un rayon ionique supérieur (0,1143 nm) qui provoquerait une expansion du paramètre de maille[3][4]. Le paramètre de maille des synthèses 4 et 5 est légèrement plus faible que celui de la référence 1, indiquant une possible intégration du cuivre dans la maille. Le même phénomène est observé pour la synthèse 12 comparée à la référence 2. Le paramètre de maille de la synthèse 7 est légèrement supérieur au paramètre de maille de la référence 2 indiquant la présence probable d'ions Ce³⁺ dans la maille suite à l'intégration du cuivre.

Le dépôt de cuivre ne provoque pas d'augmentation de la taille des cristallites de cérine (au-delà de l'erreur de mesure) quelle que soit la quantité de cuivre déposée par imprégnation par voie humide sur les mousses 45 ppi (Ref 1, synthèses 4 et 5) ou 30 ppi (Ref 2 et synthèse 7) ou quelle que soit la méthode de dépôt (synthèses 7 et 12).

II.2.2. Analyse de surface par méthode Brunauer-Emmett-Teller (BET)

Des analyses de surface spécifique ont été conduites sur les mousses enduites de cérine puis de cuivre et l'évolution de la surface spécifique est observée après dépôt de cuivre (tableau 3).

Tableau 3 : Surface spécifique déterminée par méthode BET.

Porosité (ppi)	Masse de cérine déposée (%)	Masse de cuivre déposée (%)	Surface spécifique (m ² /g)
45 ou 30	-	-	< 1
45	8,5	-	9
45	8,3	4,2	7
45	8,4	7,6	8
30	8,5	-	10
30	9,6	4,5	8

Une légère diminution de la surface spécifique est observée après le dépôt de cuivre sur les mousses 45 ppi comme sur les 30 ppi mais la surface reste bien supérieure à celle de la mousse nue. De plus, une augmentation de la masse de cuivre mène à une augmentation de la surface spécifique. Ce phénomène était déjà observé dans le cas des catalyseurs à base de fer.

II.2.3. Réduction en température programmée (TPR)

La réduction en température programmée a permis de déterminer les températures de réduction de nos catalyseurs de manière à connaître leur état d'oxydation dans les conditions associées à la réaction de conversion du gaz à l'eau.

Le profil de réduction du catalyseur 4,5%CuWI/9,6%CeO₂/30ppi (dépôt du cuivre par imprégnation par voie humide) a été comparé à celui des catalyseurs 4,3%CuUNC/7,5%CeO₂/30ppi (dépôt du cuivre par UNC), 4,2%CuWI/8,3%CeO₂/45ppi et 5,7%CuWI/4,7%CeO₂/45ppi et à celui d'une mousse 8,5%CeO₂/45ppi (figure 3).

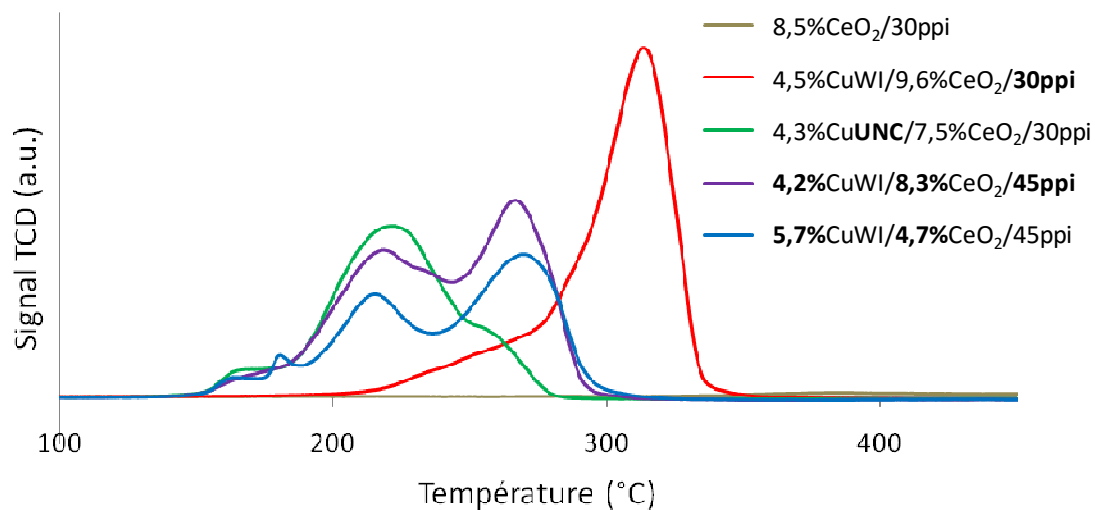


Figure 3 : Réduction en température programmée des mousses 45 ppi et 30 ppi enduites de cérine et d'oxyde de cuivre.

La présence de cérine permet la réduction de CuO en Cu⁰ à plus faible température (150-350 °C) que dans le cas d'oxyde de cuivre non supporté (150-450 °C) [5][6]. La présence de

lacunes d'oxygène provoque la diminution de la température de réduction de l'oxyde cuivrique en cuivre métallique.

Une température de réduction d'environ 300 °C est intéressante car elle permettrait l'utilisation du catalyseur sans étape de pré-réduction (réduction possible *in-situ*). La nécessité d'une étape de pré-réduction devra toutefois être étudiée durant les tests d'activité catalytique.

L'utilisation d'un support 45 ppi permet une réduction de l'oxyde de cuivre imprégné par voie humide (4,2%CuWI/8,3%CeO₂/45ppi et 5,7%CuWI/4,7%CeO₂/45ppi) à plus basse température (145-300 °C) que l'utilisation d'un support 30 ppi (200-350 °C) pour les mêmes conditions de synthèse (4,5%CuWI/9,6%CeO₂/30ppi). En effet, avec l'utilisation du support 45 ppi, la réduction a lieu en deux étapes principales (centrées sur 210 °C et 260 °C). La première étape de réduction est associée à la réduction de Cu²⁺ en Cu⁺ alors que la seconde étape est associée à la réduction de Cu⁺ en Cu⁰ [3]. Les pics de réduction présents à plus basse température (entre 145 °C et 200 °C) correspondent à la réduction de particules de CuO très dispersées selon les étapes Cu²⁺→Cu⁺→Cu⁰, ainsi qu'à la réduction de la CeO₂ de surface [3][6]. Avec l'utilisation du support 30 ppi, la réduction débute vers 200 °C mais le maximum de réduction a lieu à plus haute température (310 °C). Il est plus difficile de différencier les étapes de réduction du cuivre.

Les deux catalyseurs 45 ppi (4,2%CuWI/8,3%CeO₂/45ppi et 5,7%CuWI/4,7%CeO₂/45ppi) présentent le même profil de réduction. L'intensité des pics de réduction est légèrement plus faible dans le cas du catalyseur 5,7%CuWI/4,7%CeO₂/45ppi, traduisant une consommation légèrement plus faible d'hydrogène. La présence d'une quantité de cérine plus importante dans le catalyseur 4,2%CuWI/8,3%CeO₂/45ppi pourrait expliquer la consommation plus importante d'hydrogène.

La méthode de dépôt de l'oxyde de cuivre par la méthode UNC (4,3%CuUNC/7,5%CeO₂/30ppi) permet d'atteindre des températures de réduction plus basses (150-300 °C) que l'imprégnation par voie humide (4,5%CuWI/9,6%CeO₂/30ppi) avec l'utilisation d'un support 30 ppi (200-350 °C). De plus, le profil de réduction se compose de deux zones principales comme dans le cas des catalyseurs 45 ppi. La première zone associée à la réduction de Cu²⁺ en Cu⁺ (centrée sur 215 °C) représente la majeure partie de

l'hydrogène consommé. La seconde zone associée à la réduction de Cu⁺ en Cu⁰ (centrée sur 230 °C) se produit à plus faible température que dans le cas des catalyseurs 45 ppi, indiquant une participation plus importante de la mobilité d'oxygène de la cérine. Comme dans le cas des catalyseurs 45 ppi préparés par imprégnation par voie humide, la méthode UNC conduit à la formation de particules de CuO très dispersées et se réduisant à très faible température (145-200 °C).

La réductibilité des échantillons est calculée (tableau 4) en soustrayant la réductibilité de la cérine en fonction de sa teneur dans l'échantillon.

Tableau 4 : Réductibilité des échantillons enduits de cérine et d'oxyde de cuivre.

Porosité (ppi)	Masse de cérine déposée (%)	Méthode de dépôt du cuivre	Masse de cuivre déposée (%)	Rapport massique Cu/CeO ₂	Réductibilité (%)
30	9,6	W.I.	4,5	0,5	>100
30	7,5	U.N.C.	4,3	0,6	86
45	8,3	W.I.	4,2	0,5	98
45	4,7	W.I.	5,7	1,2	82

Le catalyseur 4,5%Cu/9,6%CeO₂/30ppi préparé par imprégnation par voie humide possède la réductibilité la plus élevée (>100 %). Le dépôt de cuivre par UNC permet une réductibilité plus faible (86 %) que le dépôt par imprégnation par voie humide. La réductibilité du catalyseur déposé sur un support 45 ppi et possédant un rapport massique Cu/CeO₂ équivalent à celui du support 30 ppi est très élevée (98 %) et proche de la réductibilité du catalyseur 30 ppi. L'augmentation du rapport Cu/CeO₂ provoque une forte diminution de la réductibilité jusqu'à 82 %.

II.3. Conclusion

Nous avons réalisé les synthèses et caractérisations de catalyseurs à base de cuivre, sur cérine et sur mousse d'alumine. Deux méthodes de dépôt du cuivre ont été étudiées : l'imprégnation par voie humide et la méthode par combustion de nitrate et urée. Les catalyseurs préparés ont été caractérisés par différentes techniques.

La diffraction des rayons X a montré la présence d'alumine, de cérine et d'oxyde cuivrique. Les particules de cérine restent petites (entre 8 et 10 nm) même après le dépôt de l'oxyde de cuivre. Une légère augmentation du paramètre de maille de la cérine après dépôt du cuivre suggère la présence plus importante d'ions Ce³⁺ et de lacunes d'oxygène dans la maille.

Les mesures de surface spécifique ont montré que le dépôt de l'oxyde de cuivre ne provoquait qu'une légère diminution de la surface spécifique et que celle-ci restait très supérieure à celle du support nue.

Les analyses de réduction en température programmée ont montré que la présence de cérine permettait une diminution de la température de réduction de l'oxyde cuivrique en cuivre métallique par rapport à des échantillons non supportés. Cette caractéristique est intéressante car elle permettrait la réduction *in-situ* de nos catalyseurs, à vérifier lors des tests catalytiques. La méthode de dépôt du cuivre par UNC conduit à une réduction à plus basse température due aux particules de CuO bien dispersées (215 °C) mais la réductibilité du catalyseur est plus faible que celle d'un catalyseur préparé par imprégnation par voie humide.

Les caractérisations du catalyseur 30 ppi préparé avec la méthode UNC en font un candidat très intéressant bien que cette méthode de préparation soit plus difficile à mettre en œuvre à grande échelle. Son activité sera comparée à celle des catalyseurs préparés par imprégnation par voie humide, méthode plus aisément adaptable à une échelle industrielle.

III. Réaction de conversion du gaz à l'eau basse température

III.1. Objectifs

Dans le cadre de la purification des gaz de synthèse, une étape de réaction de conversion du gaz à l'eau à basse température fera suite à l'étape haute température. Elle permettra d'améliorer encore la conversion de CO et d'augmenter la part d'hydrogène dans le mélange gazeux. Cette étape sera faite en présence d'un catalyseur à base de cuivre, déposé sur un support de mousse d'alumine permettant la diminution de la perte de charge dans le système. Un wash-coat de cérine permet d'augmenter la surface spécifique du support et de

mieux disperser le catalyseur. De plus, la mobilité de l'oxygène apportée par la cérine jouerait un rôle important dans l'activation des espèces adsorbées lors de la réaction de conversion du gaz à l'eau [6]. Ce catalyseur devra être actif entre 150 et 300 °C à de faibles temps de résidence (entre 0,40 et 0,50 seconde).

III.2. Dispositif expérimental et conditions réactionnelles

Le dispositif expérimental utilisé pour les tests de réactivité des catalyseurs basse température est le même que celui présenté dans le chapitre 3 (réacteur et banc catalytique).

Le mélange réactionnel utilisé correspond au mélange gazeux obtenu en sortie du réacteur de vapogazéification avec un ajout d'eau jusqu'à un rapport H₂O/CO = 2,00. Un rapport H₂O/CO ≥ 2,00 est recommandé dans la littérature et une augmentation de la part d'eau permet d'augmenter la conversion de CO [7][8][9][10].

Les différents paramètres opératoires qui entrent en jeu dans l'étude des catalyseurs basse température sont : la pré-réduction, la température et le temps de résidence. Pour déterminer l'influence des paramètres opératoires sur l'activité des catalyseurs basse température, nous les avons fait varier dans des gammes plus larges que celles définies initialement par le projet.

L'influence de la température a été étudiée entre 150 et 300 °C et le temps de résidence jusqu'à 1,20 secondes.

Comme dans le cas des catalyseurs haute température, une augmentation de la température de réaction doit permettre l'augmentation de la cinétique de la réaction et donc une amélioration de la conversion de CO jusqu'aux limites thermodynamiques. De même, un temps de résidence plus long doit permettre une augmentation de la conversion de CO.

L'étude de l'influence de la pré-réduction permettra de déterminer si une pré-réduction est nécessaire à l'activation de nos catalyseurs ou si ceux-ci se réduisent totalement *in-situ* au cours de la réaction.

Dans le cadre du projet UNIfHY, nous avons comme objectifs de développer des catalyseurs déposés sur mousses 30 ppi et 45 ppi contenant 5 à 10% de cuivre. Nous avons donc mené une étude sur l'influence des paramètres de préparation qui complète l'étude menée sur les paramètres opératoires. Nous avons étudié l'influence de la quantité de cuivre déposée ainsi que celle de la méthode de dépôt du cuivre sur l'activité des catalyseurs.

III.3. Valeurs thermodynamiques

Les limitations thermodynamiques relatives aux différentes conditions ont été calculées sur le logiciel de simulation Prosim Plus. Les conditions et paramètres ont été réglés de la même manière que pour l'étude du réacteur haute température (réacteur équilibré, minimisation de l'Energie de Gibbs, N₂ et CH₄ maintenus comme inertes).

Une augmentation de la température dans le cadre d'un rapport H₂O/CO fixé à 2,00 mène à une diminution de la conversion de CO et du gain d'H₂ (tableau 5).

Tableau 5 : Valeurs de conversion thermodynamique de CO et du gain d'H₂, calculées pour différentes températures, avec un rapport H₂O/CO = 2,00.

Température (°C)	Conversion thermodynamique de CO (%)	Gain thermodynamique d'H ₂
150	99,4	57,2
200	98,1	56,4
250	95,3	54,8
300	90,5	52,1

Les conversions de CO et les gains d'H₂ thermodynamiques sont beaucoup plus importantes que dans le cas du réacteur haute température. Cela montre l'importance d'utiliser le réacteur basse température dans une seconde étape qui permettra d'optimiser encore la conversion de CO et la production d'hydrogène [11][12].

III.4. Influence des paramètres réactionnels

III.4.1. Influence de la pré-réduction

Les réactions sont réalisées en présence d'un catalyseur 7,2%Cu/9,3%CeO₂/45ppi à une température de 300 °C, un temps de résidence de 0,38 s et la quantité d'eau est ajustée à H₂O/CO = 2,00. L'étape de pré-réduction permet la réduction de la totalité de l'oxyde de cuivre en cuivre métallique. Elle est réalisée sous un flux de 100 ml/min de 40 % de H₂ dans N₂ à une température de 300 °C pendant 1h (rampe 1 °C/min). Dans chacun des cas présentés ici ainsi que lors de la variation d'autres paramètres opératoires et de préparation, la sélectivité vis-à-vis du méthane est de 0 % et le bilan carbone proche de 100 %.

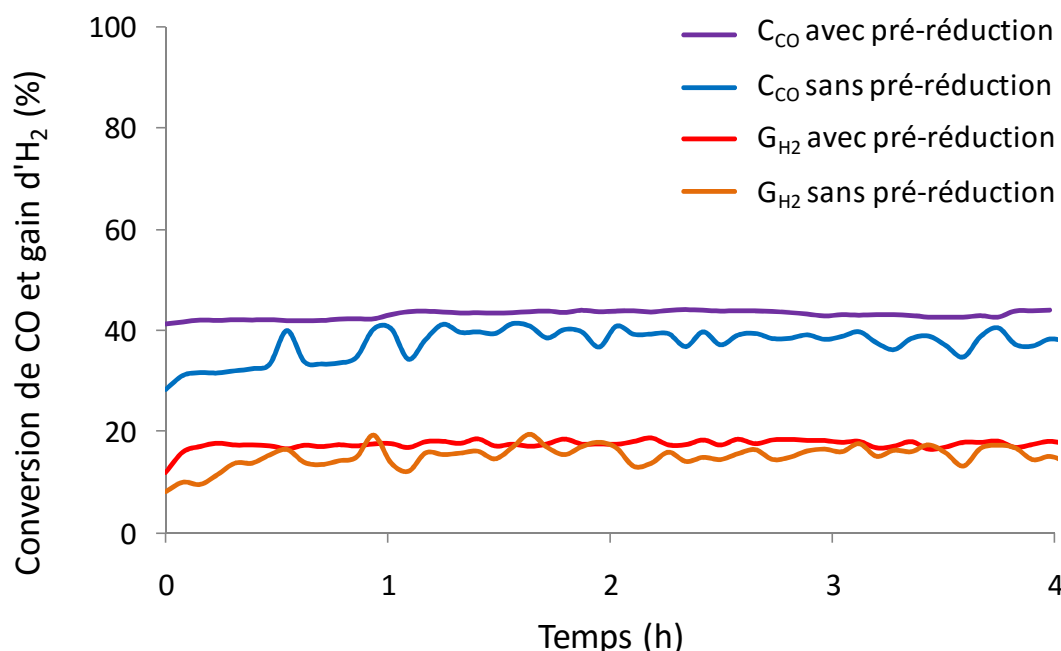


Figure 4 : Conversion de CO et gain d'H₂ en fonction du temps sous flux réactionnel avec et sans pré-réduction. 7,2%Cu/9,3%CeO₂/45ppi, 300 °C, RT = 0,38 s.

La pré-réduction permet une conversion de CO plus importante en début de réaction (C_{CO} = 41,2 %) que lors du test sans pré-réduction (figure 4). Sans pré-réduction il apparaît une zone d'activation au cours de laquelle la conversion de CO augmente pendant la réduction de CuO en Cu⁰ sous flux réactif. Les conversions de CO avec et sans pré-réduction deviennent similaires après la zone d'activation. Le gain d'H₂ n'est que légèrement plus important en présence de pré-réduction (17,6 % en moyenne comparé à 15,4 % en moyenne sans pré-réduction).

L'activation du catalyseur lors d'une étape de pré-réduction est plus difficile à réaliser à une échelle industrielle car elle nécessite du temps pendant lequel l'unité de purification ne sera pas fonctionnelle et une atmosphère réductrice contrôlée. Dans notre cas, le mélange réactionnel est assez réducteur pour provoquer la réduction *in-situ* du catalyseur en début de test et la conversion de CO stabilisée est similaire à celle observée après une pré-réduction. De plus, le gain d'H₂ ne diffère que de 2,2 %. La pré-réduction n'est pas justifiée à 300 °C, nous devons toutefois vérifier la part de catalyseur réduite lors de l'activation *in-situ*.

III.4.2. Influence de la température

Les réactions sont réalisées en présence d'un catalyseur 5,0%Cu/8,8%CeO₂/45ppi à des températures de 150 à 300 °C, un temps de résidence de 0,38 s et la quantité d'eau est ajustée à H₂O/CO = 2,00. Une étape de pré-réduction a précédé l'étape de réactivité pour être certain de la présence de la phase active Cu⁰ à des températures plus faibles qui n'auraient pas permis la réduction *in-situ* du catalyseur.

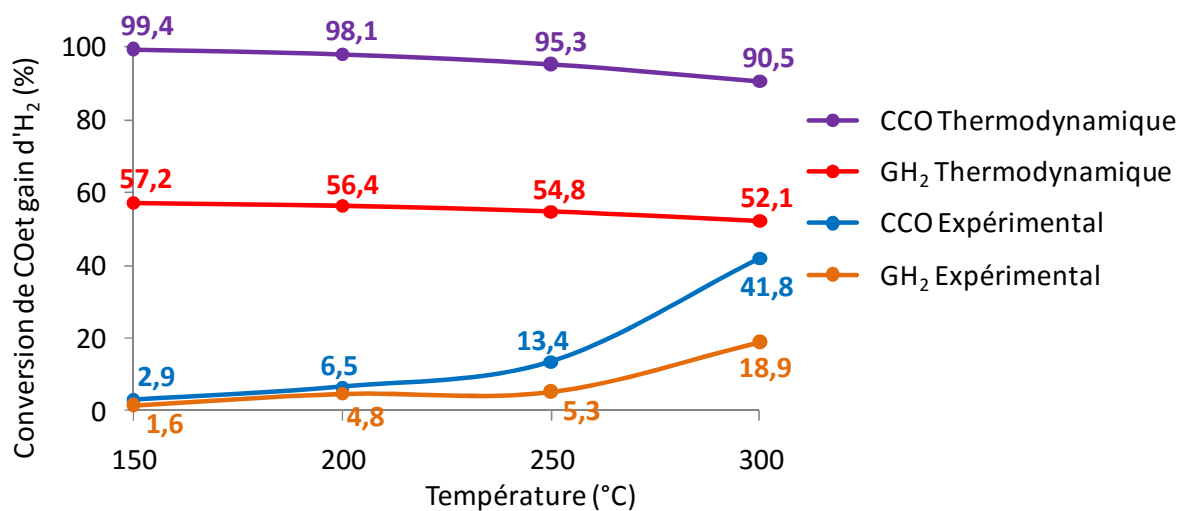


Figure 5 : influence de la température sur la conversion de CO et le gain d'H₂, comparés aux valeurs thermodynamiques.

L'augmentation de la température provoque une augmentation de la conversion de CO et du gain d'H₂ qui se rapprochent des valeurs thermodynamiques (figure 5). Malgré la présence de la phase active Cu⁰, les faibles températures (150 °C, 200 °C et 250 °C) ne permettent pas

d'obtenir d'importantes conversions de CO et gains d'H₂. La cinétique de la réaction de conversion du gaz à l'eau à ces températures est trop faible et limitante. La cinétique de la réaction augmente avec la température et permet des conversions de CO et des gains d'H₂ plus importants lorsqu'on atteint 300 °C.

III.4.3. Influence du temps de résidence

Les réactions sont réalisées à une température de 300 °C, sans pré-réduction et la quantité d'eau est ajustée à H₂O/CO = 2,00. Le temps de résidence est varié entre 1,00 et 1,20 secondes.

Tableau 6 : Influence du temps de résidence sur la conversion de CO et le gain d'H₂ expérimentaux.
CCO thermodynamique 90,5 %, GH₂ thermodynamique 52,1 %.

Catalyseurs	Temps de résidence (s)	Conversion de CO (%)	Gain d'H ₂ (%)
4,7%Cu/7,0%CeO ₂ /30ppi	1,00	28,6	14,3
4,5%Cu/6,7%CeO ₂ /30ppi	1,20	35,7	14,8

Une faible augmentation du temps de résidence (tableau 6) conduit à une augmentation de la conversion de CO. L'augmentation du gain d'H₂ avec le temps de résidence est beaucoup plus faible. La cinétique lente de la réaction dans ces conditions limite la conversion de CO et le gain d'H₂ à des valeurs beaucoup plus faibles que celles attendues par la thermodynamique. Lorsque le temps de contact est allongé, il est possible de convertir une part plus importante de CO dans les mêmes conditions et de se rapprocher de la thermodynamique.

III.5. Influence des paramètres de préparation des catalyseurs

III.5.1. Influence de la quantité de cuivre

Les réactions sont réalisées à une température de 300 °C, avec pré-réduction, le temps de résidence est de 0,38 s et la quantité d'eau est ajustée à H₂O/CO = 2,00.

L'influence de la teneur en cuivre est étudiée en présence de catalyseurs contenant des quantités de cérine similaires et des quantités de cuivre de 4,7 %, 5,4 % ou 6,7 % (tableau 7).

Tableau 7 : Influence de la quantité de cuivre sur la conversion de CO et le gain d'H₂. CCO thermodynamique 90,5 %, GH₂ thermodynamique 52,1 %.

Catalyseurs	Cu/CeO ₂	Conversion de CO (%)	Gain d'H ₂ (%)
4,7%Cu/9,4%CeO ₂ /45ppi	0,5	35,7	15,4
5,4%Cu/9,3%CeO ₂ /45ppi	0,6	42,9	17,6
6,7%Cu/8,2%CeO ₂ /45ppi	0,8	25,7	15,0

Une augmentation du rapport Cu/Ce ne conduit pas à une augmentation de la conversion de CO ou du gain d'H₂ comme nous nous y attendions. La quantité de cuivre la plus importante (6,7 %) conduit même à la conversion de CO et au gain d'H₂ les plus faibles. L'optimum de la teneur en cuivre est de 5,4 % (Cu/Ce = 0,6), cela permet une conversion de CO de 42,9 % et un gain d'H₂ de 17,6 %.

Une teneur trop faible en cuivre ne permet pas une conversion de CO et un gain d'H₂ optimaux. Le temps de contact entre gaz et catalyseur n'est pas suffisant et la conversion de CO et le gain d'H₂ restent faibles.

Une teneur en cuivre trop importante peut signifier une couche de cuivre plus épaisse et un contact moins intime entre la cérine et le cuivre. Dans notre cas, la cérine joue un rôle dans l'augmentation de la surface spécifique mais aussi comme réservoir d'oxygène qui aide à la réduction de l'oxyde de cuivre en phase active et qui permettrait l'activation des espèces adsorbées lors de la réaction [6]. Une interaction moins importante à l'interface cuivre et cérine pourrait donc expliquer l'activité plus faible.

III.5.2. Influence de la méthode de préparation du catalyseur

Les réactions sont réalisées à une température de 300 °C, sans pré-réduction, le temps de résidence est de 1,00 s et la quantité d'eau est ajustée à H₂O/CO = 2,00. Deux tests catalytiques sont réalisés à la suite de manière à étudier l'activité des catalyseurs sur une durée de 8h.

La méthode UNC permet d'obtenir un catalyseur actif dès le début de la réaction même sans pré-réduction. La conversion de CO est de 42,0 % dès le début de la réaction mais le catalyseur se désactive progressivement pour atteindre 33,5 % de conversion après 8h sous flux (figure 6).

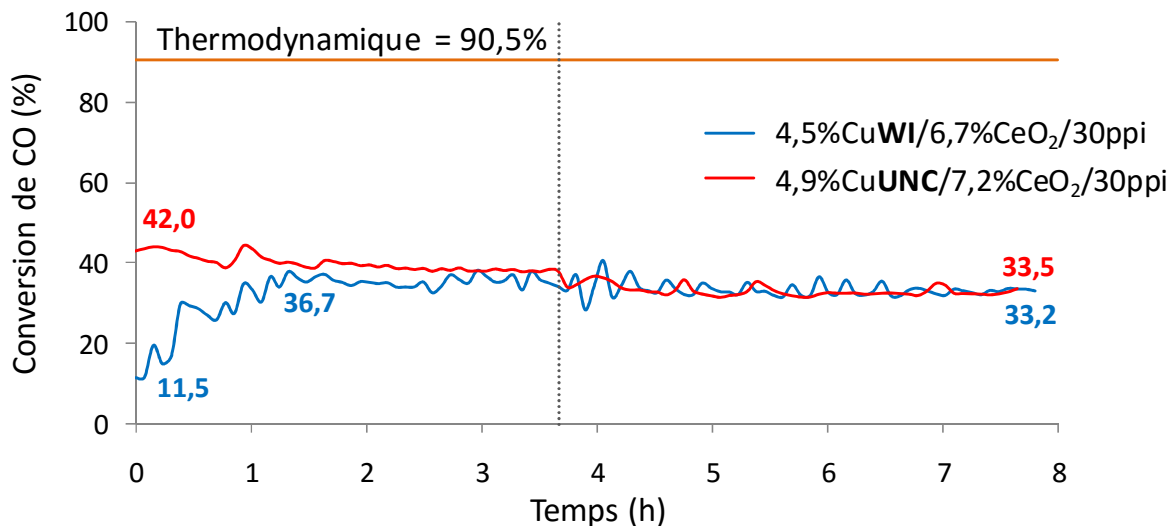


Figure 6 : Influence de la méthode de dépôt du cuivre (WI ou UNC) sur la conversion de CO, comparé aux valeurs thermodynamiques.

La méthode WI permet d'obtenir un catalyseur qui s'active au cours des premières heures de réactivité. La conversion est faible au départ (11,5 %) mais elle augmente rapidement et se stabilise à 33,2 %.

Après stabilisation, les deux catalyseurs présentent une activité similaire, la méthode UNC ne présente donc pas un réel avantage. De plus, la méthode WI est beaucoup plus facile à mettre en œuvre et sera plus aisément transposable à plus grande échelle que la méthode UNC. C'est donc la méthode d'imprégnation par voie humide qui sera retenue pour la préparation des catalyseurs grande échelle.

Concernant le gain d'H₂, le catalyseur préparé par imprégnation par voie humide s'active progressivement pour atteindre un gain d'H₂ stabilisé de 17,6 % (figure 7). Le gain d'H₂ obtenu avec le catalyseur préparé par UNC n'est que légèrement supérieur (20,3 %) ce qui ne présente pas un gros avantage au vu des difficultés de préparation du catalyseur UNC.

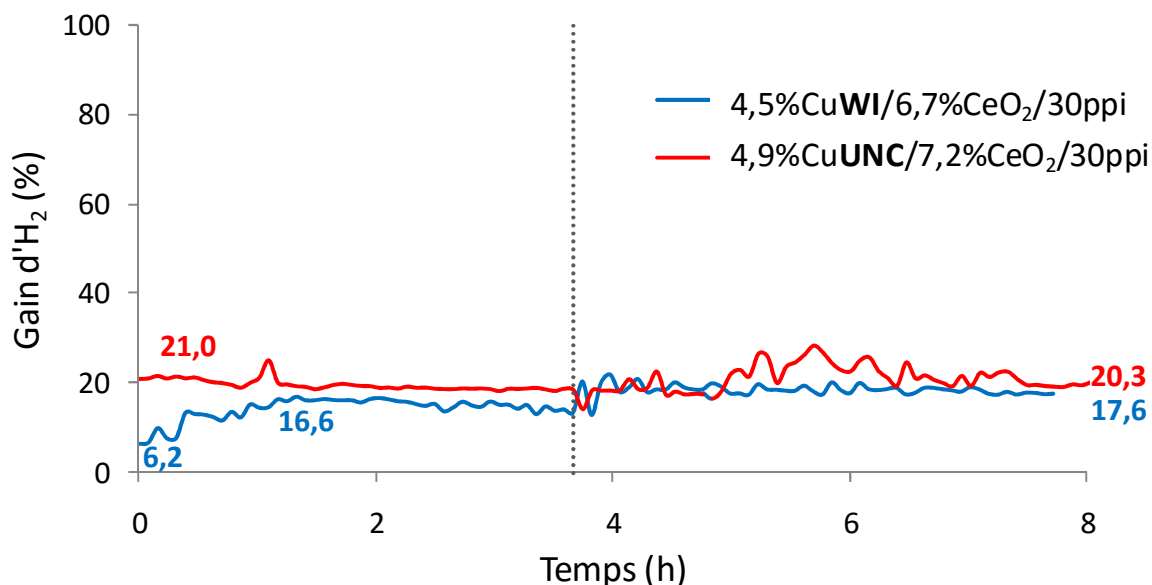


Figure 7 : Influence de la méthode de dépôt du cuivre (WI ou UNC) sur le gain d'H₂, comparé aux valeurs thermodynamiques.

III.6. Conclusion sur la réactivité des catalyseurs au cuivre en WGS basse température

Nous avons étudié l'influence de divers paramètres opératoires et de préparation sur l'activité des catalyseurs à base de cuivre.

La pré-réduction n'est pas nécessaire car le catalyseur s'active in-situ au cours des premières heures de la réaction. Une augmentation de la température permet de se rapprocher de la thermodynamique en augmentant la conversion de CO et le gain d'H₂. L'augmentation du temps de résidence amène aussi à l'augmentation de la conversion de CO et du gain d'H₂.

L'étude de la quantité de cuivre a montré que l'activité optimale est obtenue en présence de 5,4% de cuivre.

La méthode de préparation par UNC ne permet pas l'obtention de résultats plus intéressants que par imprégnation par voie humide. Le catalyseur préparé par UNC se désactive progressivement jusqu'à une activité similaire au catalyseur WI en terme de conversion de CO. Le gain d'H₂ obtenu en présence du catalyseur préparé par UNC ne diffère pas grandement de celui obtenu en présence du catalyseur préparé par imprégnation par voie humide.

Les catalyseurs étudiés en réactivité seront caractérisés par diffraction des rayons X pour expliquer les résultats des tests catalytiques.

IV. Caractérisations après test

IV.1. Diffraction des rayons X

Le diffractogramme des catalyseurs après test (figure 8) montre la présence unique de la phase Cu⁰ qui est la phase active dans la réaction de conversion du gaz à l'eau. Seul le catalyseur 6,7Cu/8,2CeO₂/45ppi montre la présence de Cu₂O en plus de la phase Cu⁰.

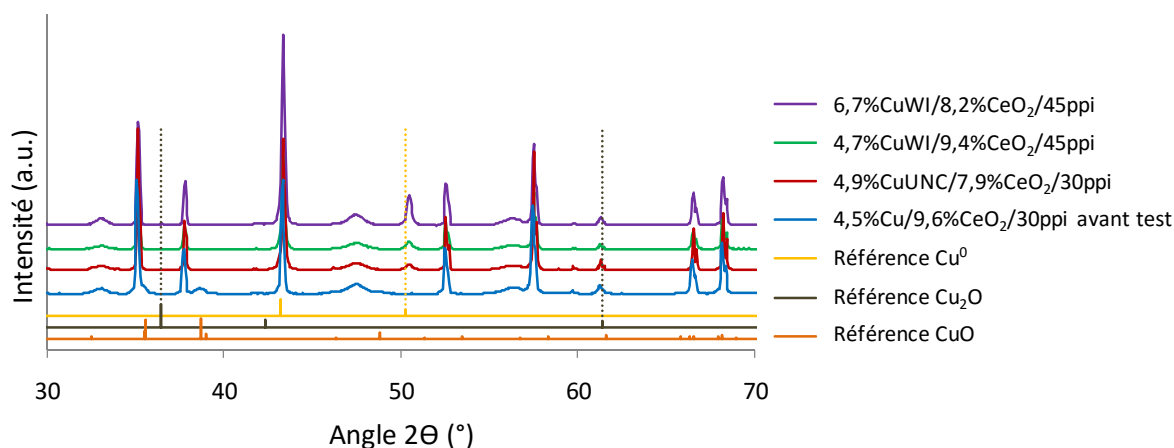


Figure 8 : Diffractogramme du catalyseur après test catalytique pour différents paramètres, comparé au catalyseur frais, et aux références Cuivre métallique (70-3039), Oxyde cuivreux cuprite (77-0199) et Oxyde cuivrique (89-5895).

La totalité de l'oxyde cuivrique se réduit au cours de la réaction. Une température de 300 °C en présence d'un rapport H₂O/CO = 2,00 permet l'activation totale du catalyseur même sans pré-réduction. Le catalyseur préparé par UNC ne présente pas de différences après test avec les catalyseurs préparés par WI.

L'influence des paramètres opératoires sur la taille des cristallites de cérine et de cuivre métallique a été étudiée. La taille des cristallites de cérine augmente légèrement après réactivité.

L'utilisation d'une étape de pré-réduction ne provoque pas d'augmentation de la taille des cristallites de cérine ou de cuivre métallique (tableau 8), on constate même une taille de

cristallites de cérine et de cuivre légèrement plus importante en absence de pré-réduction. Seule la phase de cuivre métallique est observée après test, avec et sans pré-réduction. La pré-réduction n'est donc pas nécessaire car le catalyseur se réduit in-situ en présence du flux réactionnel réducteur et d'une température adéquate (300 °C).

Tableau 8 : Taille des cristallites de cérine et de cuivre métallique après test catalytique, en fonction de la pré-réduction.

Réaction	pré-réduction	Taille des cristallites de CeO ₂ (nm)	Taille des cristallites de Cu ⁰ (nm)
Référence	-	9	-
1	Non	12	42
2	Oui	10	39

Une augmentation de la température de réactivité (tableau 9) ne conduit pas à une augmentation de la taille de cristallites de cérine. Les températures de 150 °C et 250 °C mènent aux tailles de cristallites de cuivre les plus élevées (respectivement 36 nm et 34 nm). La taille de cristallites de cuivre la plus faible est observée à 200 °C et à 300 °C qui est aussi la température menant aux meilleurs résultats lors des tests de réactivité.

Tableau 9 : Taille des cristallites de cérine et de cuivre métallique après test catalytique, en fonction de la température de réaction (5,0%Cu/8,8%CeO₂/45ppi).

Réaction	Température (°C)	Taille des cristallites de CeO ₂ (nm)	Taille des cristallites de Cu ⁰ (nm)
Référence	-	9	-
1	150	11	36
2	200	11	31
3	250	11	34
4	300	11	31

L'influence des paramètres de préparation (quantité de cuivre déposée, méthode de dépôt) sur la taille des cristallites de cérine et de cuivre a aussi été étudiée.

Une quantité de cuivre plus importante conduit à une taille de cristallite de cuivre après test plus importante (tableau 10). La taille des cristallites de cérine n'est que légèrement impactée dans le cas de la quantité de cuivre la plus importante (6,7 % de cuivre).

Tableau 10 : Taille des cristallites de cérine et de cuivre métallique après test catalytique, en fonction de la masse de cuivre (%).

Réaction	Masse de cuivre (%)	Masse de cérine (%)	Taille des cristallites de CeO ₂ (nm)	Taille des cristallites de Cu ⁰ (nm)
1	4,7	9,4	10	35
2	5,4	9,3	10	39
3	6,7	8,2	11	42

Nous avons constaté que 5,4 % de cuivre conduisait à la meilleure conversion de CO. Un catalyseur contenant une quantité de cuivre inférieure ne possède pas une activité suffisante. Une quantité de cuivre supérieure conduit à la formation de particules plus grosses et donc à une activité moins importante.

La méthode de dépôt du cuivre (tableau 11) n'a pas d'influence sur la taille des cristallites de cérine. Le catalyseur préparé par WI possède une taille de cristallites de cuivre très légèrement supérieure à celle du catalyseur préparé par UNC. Le catalyseur préparé par UNC se réduit à plus faible température que le catalyseur préparé par WI ce qui explique qu'il s'active plus vite in situ. Toutefois l'activité catalytique stabilisée est similaire ce qui concorde avec la faible différence observée entre la taille des cristallites de cuivre.

Tableau 11 : Taille des cristallites de cérine et de cuivre métallique après test catalytique, en fonction de la méthode de dépôt du cuivre

Méthode de dépôt du cuivre	Taille des cristallites de CeO ₂ (nm)	Taille des cristallites de Cu ⁰ (nm)
UNC	9	30
WI	9	31

IV.2. Conclusion sur la diffraction des rayons X après test

Les caractérisations après test par diffraction des rayons X indiquent la présence unique de cuivre métallique. Même sans pré-réduction, le cuivre se réduit totalement in-situ. La taille des cristallites de cérine est légèrement plus importante après réactivité.

L'augmentation de la température ne conduit pas à une augmentation de la taille des cristallites de cérine et la température de 300 °C, menant aux meilleurs résultats d'activité, conduit à la plus faible taille des cristallites de cuivre.

L'augmentation de la quantité de cuivre déposée mène à une augmentation de la taille des cristallites de cuivre après test. Cela explique la diminution de l'activité du catalyseur en présence d'une quantité de cuivre importante.

La méthode de dépôt du cuivre n'a qu'une très faible influence sur la taille des cristallites de cuivre après test.

Les résultats de réactivité et les caractérisations après test seront utilisés pour le choix du catalyseur et des conditions réactionnelles pour les tests de couplage haute et basse température.

V. Tests catalytiques en couplage des catalyseurs haute température (Fe/CeO₂/30ppi) et basse température (Cu/CeO₂/30ppi)

V.1. Introduction

La réaction de conversion du gaz à l'eau est généralement réalisée en couplant un réacteur haute température avec un réacteur basse température. Cela permet de combiner les avantages liés à l'utilisation d'un catalyseur haute température (cinétique favorisée, moins de sensibilité aux polluants) et d'un catalyseur basse température (thermodynamique favorisée [11][12][13]).

V.1.1. Objectifs

Les catalyseurs haute température et basse température ont été testés indépendamment pour être optimisés. Les tests en couplage associant un réacteur haute température suivi d'un réacteur basse température seront réalisés en présence des catalyseurs optimisés et en partant des conditions opératoires déterminées lors des tests précédents. Les paramètres opératoires seront ensuite à nouveau ajustés de manière à obtenir la conversion de CO et le gain d'H₂ les plus intéressants.

V.1.2. Dispositif expérimental et conditions réactionnelles

Le dispositif expérimental utilisé est le même que celui décrit précédemment. Le catalyseur optimisé à base de cuivre (basse température) est utilisé en présence d'un mélange réactionnel correspondant à celui issu du réacteur haute température, la quantité d'eau est ajustée pour obtenir le rapport H₂O/CO désiré. Différents paramètres opératoires sont étudiés tels que l'influence de la température du réacteur haute température, l'influence de la température du réacteur basse température et le rapport H₂O/CO du réacteur basse température. Les conversions de CO et gains d'H₂ présentés sont calculés à la sortie des deux réacteurs combinés. Le catalyseur haute température utilisé est 5,8%Fe/4,5%CeO₂/45ppi et le catalyseur basse température est 4,7%Cu/7,0%CeO₂/30ppi.

V.2. Réactions de couplage

V.2.1. Valeurs thermodynamiques

Les conversions thermodynamiques de CO sont calculées en associant deux réacteurs équilibrés. La température des réacteurs est fixée, de même que la composition du mélange réactionnel.

Tableau 12 : Valeurs de conversion thermodynamique de CO et de gain thermodynamique d'H₂, calculées pour différentes températures des réacteurs haute et basse température et pour différents rapport H₂O/CO du réacteur basse température.

Réaction	Température des réacteurs		Rapport H ₂ O/CO du réacteur basse température	Conversion thermodynamique de CO (%)	Gain thermodynamique d'H ₂
	haute température (°C)	basse température (°C)			
1	450	300	2,00	81,5	46,8
2	500	300	2,00	83,3	47,9
3	550	300	2,00	84,8	48,8
4	500	250	2,00	90,6	52,1
5	500	350	2,00	74,6	42,9
6	500	350	3,00	81,8	47,1

Une augmentation de la température du réacteur haute température (réactions 1 à 3 tableau 12) conduit à une augmentation de la conversion thermodynamique de CO et du gain thermodynamique d'H₂. Une augmentation de la température du réacteur basse température (réactions 2, 4 et 5) conduit à une diminution de la conversion thermodynamique de CO et du gain thermodynamique d'H₂. Une augmentation du rapport H₂O/CO du réacteur basse température (réactions 5 et 6) conduit à une augmentation de la conversion thermodynamique de CO et du gain thermodynamique d'H₂.

V.2.2. Choix des conditions opératoires pour le catalyseur haute température

L'influence de la température du réacteur haute température est étudiée en présence d'un réacteur basse température à 300 °C et d'un rapport H₂O/CO = 2,00 dans chacun des réacteurs.

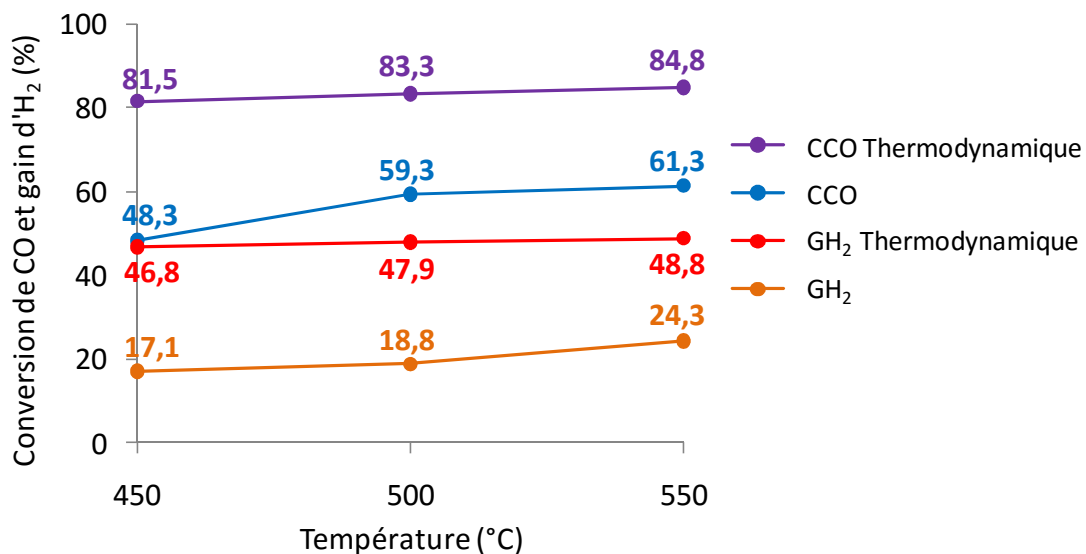


Figure 9 : influence de la température du réacteur haute température sur la conversion de CO et le gain d'H₂, comparé aux valeurs thermodynamiques.

L'augmentation de la température du réacteur haute température conduit à une augmentation de la conversion de CO importante entre 450 et 500 °C puis très légère entre 500 et 550 °C. La différence entre les conversions de CO expérimentale et thermodynamique est plus faible pour les températures 500 et 550 °C que pour 450 °C. Le gain d'H₂ augmente

aussi avec la température du réacteur haute température et se rapproche progressivement des valeurs thermodynamiques (figure 9).

La différence de conversion de CO entre 500 et 550 °C est faible (respectivement 59,3 et 61,3 %), nous avons donc choisi de continuer les optimisations de couplage en présence d'un réacteur haute température à 500 °C. Cette température permet d'obtenir des conversions de CO intéressantes mais reste raisonnable en terme de consommation énergétique (moins de consommation d'énergie que pour une température de 550 ou 600 °C), de stabilité de l'activité catalytique (moins de désactivation, frittage, avec une température moindre).

V.2.3. Choix des conditions opératoires pour le catalyseur basse température

V.2.3.1. Température

L'influence de la température du réacteur basse température est étudiée en présence du réacteur haute température à 500 °C et d'un rapport H₂O/CO = 2,00.

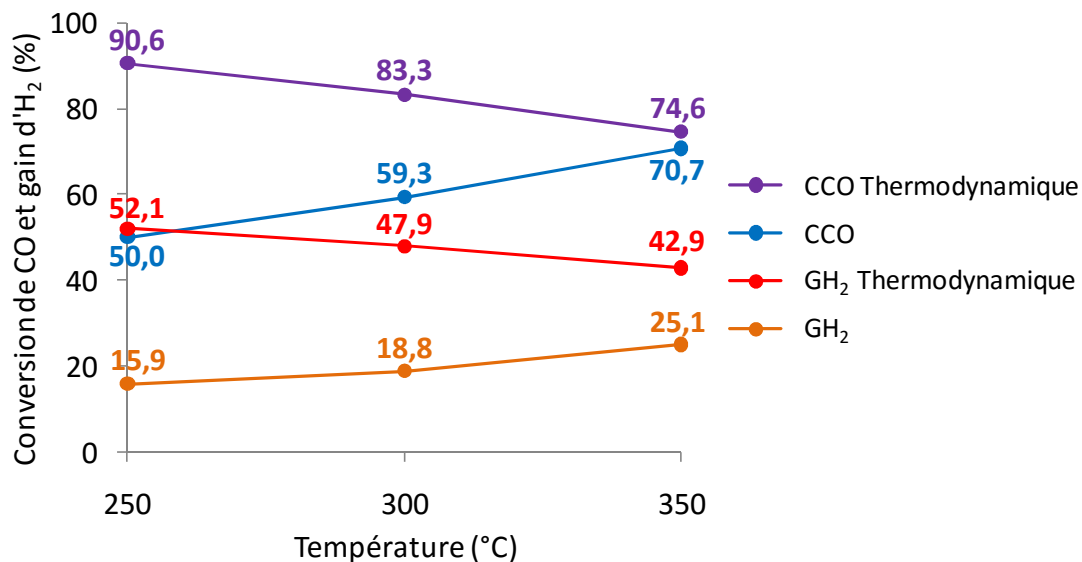


Figure 10 : influence de la température du réacteur basse température sur la conversion de CO et le gain d'H₂, comparé aux valeurs thermodynamiques.

Une augmentation de la température du réacteur basse température conduit à une forte augmentation de la conversion de CO et du gain d'H₂ qui se rapprochent des valeurs thermodynamiques (figure 10). C'est à 350 °C que la conversion de CO et le gain d'H₂ sont les

plus proches des valeurs thermodynamiques. C'est donc cette température qui est sélectionnée pour l'étude du rapport H₂O/CO dans le réacteur basse température.

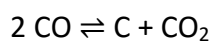
V.2.3.2. Rapport H₂O/CO

L'influence du rapport H₂O/CO du réacteur basse température est étudiée en présence d'un réacteur haute température à 500 °C et d'un réacteur basse température à 350 °C (tableau 13).

Tableau 13 : influence du rapport H₂O/CO du réacteur basse température sur la conversion de CO et le gain d'H₂, comparé aux valeurs thermodynamiques. Températures : réacteur haute température 500 °C, réacteur basse température 350 °C.

Rapport H ₂ O/CO du réacteur basse température	Conversion de CO (%)	Conversion thermodynamique de CO (%)	Gain d'H ₂	Gain thermodynamique d'H ₂
2,00	70,7	74,6	25,1	42,9
3,00	81,4	81,8	30,3	47,1

Une augmentation du rapport H₂O/CO de 2,00 à 3,00 conduit à une augmentation de la conversion de CO et du gain d'H₂. Pour H₂O/CO = 3,00, la conversion de CO expérimentale atteint la thermodynamique et le gain d'H₂ se rapproche fortement de la thermodynamique. Cette différence s'explique par la présence d'une réaction secondaire (équation 1) qui consomme une partie de CO sans produire H₂.



Equation 1

Le carbone formé au cours de cette réaction explique le bilan carbone de 97 % obtenu dans ces conditions.

V.2.4. Conclusion sur les réactions de couplage

Les tests de réactivité de couplage haute et basse température ont permis de déterminer les conditions opératoires idéales pour l'utilisation de nos catalyseurs optimisés.

L'utilisation d'un réacteur haute température à 450 °C et d'un réacteur basse température à 300 °C (conditions définies par le projet UNIfHY) permet d'obtenir une conversion de CO de

48,3 % et un gain d'H₂ de 17,1 % qui restent éloignés des valeurs thermodynamiques (respectivement 81,5 % et 46,8 %).

Il est possible dans certaines conditions d'atteindre la thermodynamique : les conditions optimales après l'étude des catalyseurs en tests de couplage en présence des catalyseurs optimisés sont une température de 500 °C et un rapport H₂O/CO = 2,00 pour le réacteur haute température et une température de 350 °C et un rapport H₂O/CO = 3,00 pour le réacteur basse température, qui permettent d'atteindre une conversion de CO de 81,4 % (équilibre thermodynamique) et un gain d'H₂ de 30,3 %.

VI. Conclusion

Les synthèses des catalyseurs à base de cuivre ont été réalisées par imprégnation par voie humide et par combustion de nitrate et urée. Les caractérisations ont été faites par DRX, BET et TPR.

La DRX montre la présence CuO et de CeO₂ sous forme de petits cristallites de cérine (8-10 nm). La BET confirme l'augmentation de surface spécifique due à la cérine, malgré une légère diminution après le dépôt du cuivre. La TPR montre une température de réduction compatible avec une réduction *in-situ* des catalyseurs et une réductibilité importante des échantillons.

Des tests catalytiques ont montré l'activation *in-situ* des catalyseurs à 300 °C, rendant inutile l'étape de pré-réduction à cette température. L'étude de la température entre 150 °C et 300 °C a montré une augmentation de la conversion de CO et du gain d'H₂ avec l'élévation de la température avec un optimum à 300 °C. La conversion de CO et le gain d'H₂ augmentent aussi avec le temps de résidence. L'étude de la composition du catalyseur a permis d'identifier des teneurs en cuivre et cérine idéales de 5,4% de Cu et 9,3% de CeO₂. La comparaison entre les deux méthodes de dépôt du cuivre (WI et UNC) a montré que la conversion de CO et le gain d'H₂ sont similaires. Il est donc possible d'utiliser la méthode d'imprégnation par voie humide, plus simple à mettre en œuvre pour la préparation des catalyseurs grande échelle, pour la suite de l'étude.

Les tests de couplage ont permis d'optimiser au maximum la conversion de CO et le gain d'H₂ en présence des catalyseurs haute température et basse température développés

précédemment. L'étude de la température du réacteur haute température entre 450 °C et 550 °C a montré qu'une augmentation de la température conduit à une augmentation de la conversion de CO et du gain d'H₂. L'augmentation de la température du réacteur basse température mène aussi à une meilleure activité et permet de se rapprocher fortement des valeurs thermodynamiques à 350 °C. Enfin, l'augmentation du rapport H₂O/CO à 3,00 mène aux meilleurs résultats soit une conversion de CO de 81,4 % et un gain d'H₂ de 30,3 %.

Références bibliographiques

- [1] G. Avgouropoulos, T. Ioannides, and H. Matralis, "Influence of the preparation method on the performance of CuO-CeO₂ catalysts for the selective oxidation of CO," *Appl. Catal. B Environ.*, **2005**, vol. 56, 87.
- [2] G. Avgouropoulos and T. Ioannides, "Selective CO oxidation over CuO-CeO₂ catalysts prepared via the urea – nitrate combustion method," *Appl. Catal. A Gen.*, **2003**, vol. 244, 155.
- [3] P. Djinoić, J. Batista, and A. Pintar, "Calcination temperature and CuO loading dependence on CuO-CeO₂ catalyst activity for water-gas shift reaction," *Appl. Catal. A Gen.*, **2008**, vol. 347, 23.
- [4] E. G. M. Kuijpers, R. B. Tjepkema, and W. J. J. Van der Wal, "Structure-Sensitivity of the water-gas shift reaction over highly active Cu/SiO₂ catalysts," *Appl. Catal.*, **1986**, vol. 25, 139.
- [5] C. Chen, C. Ruan, Y. Zhan, X. Lin, Q. Zheng, and K. Wei, "The significant role of oxygen vacancy in Cu/ZrO₂ catalyst for enhancing water-gas-shift performance," *Int. J. Hydrogen Energy*, **2014**, vol. 39, 317.
- [6] P. Djinoić, J. Batista, J. Levec, and A. Pintar, "Comparison of water–gas shift reaction activity and long-term stability of nanostructured CuO-CeO₂ catalysts prepared by hard template and co-precipitation methods," *Appl. Catal. A Gen.*, **2009**, vol. 364, 156.
- [7] Y. Choi and H. G. Stenger, "Water gas shift reaction kinetics and reactor modeling for fuel cell grade hydrogen," *J. Power Sources*, **2003**, vol. 124, 432.
- [8] E. Xue, M. O’Keeffe, and J. R. H. Ross, "Water-gas shift conversion using a feed with a low steam to carbon monoxide ratio and containing sulphur," *Catal. Today*, **1996**, vol. 30, 107.
- [9] Y. Choi and H. G. Stenger, "Water gas shift reaction kinetics and reactor modeling for fuel cell grade hydrogen," *J. Power Sources*, **2003**, vol. 124, 432.
- [10] H. Kušar, S. Hočevan, and J. Levec, "Kinetics of the water–gas shift reaction over nanostructured copper–ceria catalysts," *Appl. Catal. B Environ.*, **2006**, vol. 63, 194.
- [11] T. L. LeValley, A. R. Richard, and M. Fan, "The progress in water gas shift and steam reforming hydrogen production technologies – A review," *Int. J. Hydrogen Energy*, **2014**, vol. 39, 16983.
- [12] J. Yu, F. Tian, L. Mckenzie, and C. Li, "Char-Supported Nano Iron Catalyst for Water-Gas-Shift ReactionHydrogen Production from Coal/Biomass Gasification," *Process Saf. Environ. Prot.*, **2006**, vol. 84, 125.
- [13] C. Ratnasamy and J. P. Wagner, "Water Gas Shift Catalysis," *Catal. Rev.*, **2009**, vol. 51, 325.

Liste des figures et tableaux

• Figures

Figure 1 : Méthode par combustion de nitrate et urée	153
Figure 2 : Diffractogrammes comparés d'une mousse enduite de 8,5% de cérine, d'une mousse enduite de 9,6% de cérine et 4,5% de cuivre avec les références Al ₂ O ₃ (10-0173), CeO ₂ (65-5923) et CuO (89-5895).	154
Figure 3 : Réduction en température programmée des mousses 45 ppi et 30 ppi enduites de cérine et d'oxyde de cuivre.	156
Figure 4 : Conversion de CO et gain d'H ₂ en fonction du temps sous flux réactionnel avec et sans pré-réduction. 7,2%Cu/9,3%CeO ₂ /45ppi, 300 °C, RT = 0,38 s.	162
Figure 5 : influence de la température sur la conversion de CO et le gain d'H ₂ , comparés aux valeurs thermodynamiques.	163
Figure 6 : Influence de la méthode de dépôt du cuivre (WI ou UNC) sur la conversion de CO, comparé aux valeurs thermodynamiques.	166
Figure 7 : Influence de la méthode de dépôt du cuivre (WI ou UNC) sur le gain d'H ₂ , comparé aux valeurs thermodynamiques.	167
Figure 8 : Diffractogramme du catalyseur après test catalytique pour différents paramètres, comparé au catalyseur frais, et aux références Cuivre métallique (70-3039), Oxyde cuivreux cuprite (77-0199) et Oxyde cuivrique (89-5895).	168
Figure 9 : influence de la température du réacteur haute température sur la conversion de CO et le gain d'H ₂ , comparé aux valeurs thermodynamiques.	173
Figure 10 : influence de la température du réacteur basse température sur la conversion de CO et le gain d'H ₂ , comparé aux valeurs thermodynamiques.	174

• Tableaux

Tableau 1 : Mousses imprégnées de CuO par imprégnation par voie humide.	152
Tableau 2 : Taille des cristallites de cérine et paramètre de maille de la cérine avant et après dépôt d'oxyde de cuivre.	154
Tableau 3 : Surface spécifique déterminée par méthode BET.	155
Tableau 4 : Réductibilité des échantillons enduits de cérine et d'oxyde de cuivre.	158
Tableau 5 : Valeurs de conversion thermodynamique de CO et du gain d'H ₂ , calculées pour différentes températures, avec un rapport H ₂ O/CO = 2,00.	161

Tableau 6 : Influence du temps de résidence sur la conversion de CO et le gain d'H ₂ expérimentaux. CCO thermodynamique 90,5 %, GH ₂ thermodynamique 52,1 %.	164
Tableau 7 : Influence de la quantité de cuivre sur la conversion de CO et le gain d'H ₂ . CCO thermodynamique 90,5 %, GH ₂ thermodynamique 52,1 %.	165
Tableau 8 : Taille des cristallites de cérine et de cuivre métallique après test catalytique, en fonction de la pré-réduction.	169
Tableau 9 : Taille des cristallites de cérine et de cuivre métallique après test catalytique, en fonction de la température de réaction (5,0%Cu/8,8%CeO ₂ /45ppi).	169
Tableau 10 : Taille des cristallites de cérine et de cuivre métallique après test catalytique, en fonction de la masse de cuivre (%).	170
Tableau 11 : Taille des cristallites de cérine et de cuivre métallique après test catalytique, en fonction de la méthode de dépôt du cuivre	170
Tableau 12 : Valeurs de conversion thermodynamique de CO et de gain thermodynamique d'H ₂ , calculées pour différentes températures des réacteurs haute et basse température et pour différents rapport H ₂ O/CO du réacteur basse température.	172
Tableau 13 : influence du rapport H ₂ O/CO du réacteur basse température sur la conversion de CO et le gain d'H ₂ , comparé aux valeurs thermodynamiques. Températures : réacteur haute température 500 °C, réacteur basse température 350 °C.	175

Chapitre 5 : Modélisation cinétique de la réaction de conversion du gaz à l'eau haute température et basse température.

I. Introduction

I.1. Considérations bibliographiques

La réaction de conversion du gaz à l'eau est thermodynamiquement favorisée à basse température ($K_{298K} = 1,0 \cdot 10^{05}$) et faiblement exothermique ($\Delta_r H_{298} = -41,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$) [1]. Elle entre en concurrence avec de nombreuses réactions secondaires (méthanation, réaction de Boudouard, formation de coke...) qui sont souvent plus favorables dans les mêmes conditions [1][2][3][4][5][6][7][8][9][10]. L'utilisation d'un catalyseur qui pourra favoriser cinétiquement la réaction de conversion du gaz à l'eau par rapport aux réactions secondaires est indispensable.

La cinétique de la réaction de conversion du gaz à l'eau haute température [11][12][13][14][15][16][17] et basse température [18][19][20][21][22][23] a déjà été largement étudiée. Un modèle en loi de puissance est une manière simple de décrire la cinétique d'une réaction chimique. Un facteur β contenant la constante thermodynamique peut être introduit dans la loi de puissance pour tenir compte de la réaction en sens inverse. C'est ce modèle qui sera tout d'abord utilisé pour décrire la cinétique de la réaction de conversion du gaz à l'eau haute température et basse température.

Le modèle basé sur une loi de puissance n'est pas établi à partir de la partie mécanistique de la réaction. Il existe d'autres modèles plus complexes qui intègrent des données mécanistiques et permettent ainsi une plus grande précision sur la modélisation cinétique.

Le mécanisme de la réaction de conversion du gaz à l'eau a également été beaucoup étudié. Deux types de mécanismes ont été retenus [24] : le mécanisme dit associatif ou de Langmuir-Hinshelwood et le mécanisme dit régénératif ou d'oxydo-réduction.

Le mécanisme Langmuir-Hinshelwood implique l'adsorption des réactifs à la surface du catalyseur, la réaction entre les espèces avec formation d'un intermédiaire et désorption des produits.

Au cours d'un mécanisme d'oxydo-réduction, les espèces réagissent avec la surface du catalyseur et changent son état d'oxydation puis les produits se désorbent et le catalyseur retrouve son état d'oxydation initial. Le mécanisme sur les catalyseurs à base de fer est

décrit comme un mécanisme d'oxydo-réduction et celui sur les catalyseurs à base de cuivre est décrit comme un mécanisme d'oxydo-réduction ou de type Langmuir-Hinshelwood [25][19] selon les conditions utilisées.

Divers modèles mettent en jeu un mécanisme d'oxydo-réduction [26][1] et nous avons choisi de nous intéresser au modèle de Temkin [27] qui se base sur un système d'oxydation-réduction en deux étapes de la surface du catalyseur et au modèle de Fiolitakis et Hofmann [25][28] qui tient compte de la vitesse de réduction et d'oxydation du catalyseur par les différents gaz. Ces modèles seront étudiés pour nos catalyseurs à base de fer et à base de cuivre.

De nombreux modèles sont également issus du mécanisme Langmuir-Hinshelwood dans lequel différentes étapes peuvent être déterminées comme limitantes [25]. Certains de ces modèles (modèle « réaction de surface » et modèle « adsorption de CO ») seront étudiés pour notre catalyseur à base de cuivre.

I.2. Objectifs

Les objectifs du travail de modélisation cinétique sont de déterminer les différents paramètres cinétiques qui régissent la réaction de conversion du gaz à l'eau en présence de catalyseurs haute température et basse température que nous avons développés et optimisés. Un modèle cinétique sera élaboré et validé grâce à l'étude de divers paramètres opératoires tels que la température, le temps de résidence ou les concentrations des réactifs et des produits (CO , H_2O , H_2 , CO_2).

I.3. Dispositif expérimental et conditions réactionnelles

I.3.1. Limitations diffusionnelles

Le dispositif expérimental utilisé est le même que celui présenté dans le chapitre 3 pour la réalisation des tests de réactivité.

Dans le cadre d'une étude cinétique, il est nécessaire de se placer dans des conditions indemnes de limitations diffusionnelles. L'utilisation de supports poreux (mousse d'alumine) doit limiter l'apparition de phénomènes de limitations diffusionnelles externes. Il est tout de même important de vérifier l'absence de ces phénomènes dans les conditions utilisées car nous avons observé un phénomène de stabilisation de l'activité catalytique à grands temps de résidence (chapitre 3 : figure 13).

Pour définir la gamme de temps de résidence idéale, des tests sont effectués en modifiant à la fois la longueur du lit catalytique et le flux de réactifs (Figure 1). Sans limitation diffusionnelles, un temps de contact équivalent du mélange réactionnel et du catalyseur doit mener aux mêmes résultats de conversion de CO : si la masse de catalyseur est divisée par deux, un débit deux fois plus faible (temps de résidence multiplié par deux) conduira à une même conversion de CO. 1/4, 1/2 et 3/4 de mousse catalytique sont comparés à la mousse catalytique entière avec des temps de résidence ajustés de 0,50 s à 2,00 s (Figure 1). La mousse catalytique entière est aussi comparée à deux demi-mousses catalytiques ($\frac{1}{2} + \frac{1}{2}$ sur la figure 1) afin de vérifier que la découpe de la mousse catalytique n'induit pas de modification de la conversion de CO (2/2 et 1 sur la Figure 2).

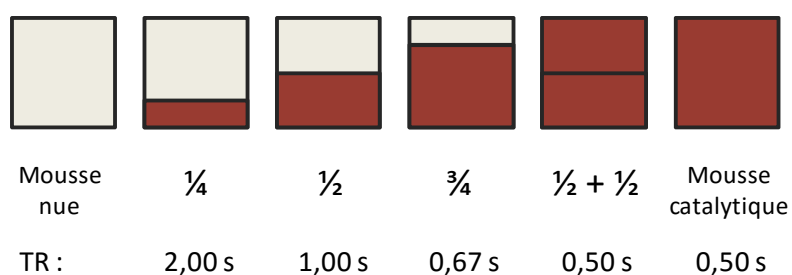


Figure 1 : variation de la longueur du lit catalytique.

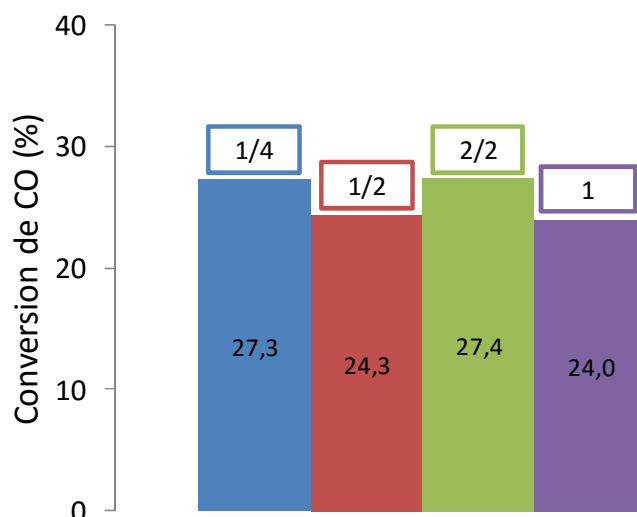


Figure 2 : tests de limitations diffusionnelles externes sur des fractions d'une mousse catalytique 45 ppi (1/4, 1/2, 2/2 et 1). (Conversion thermodynamique de CO = 67,5 %).

Les conversions de CO obtenues en présence d'1/4, 1/2 et une mousse catalytique entière sont similaires et loin de la valeur correspondant à l'équilibre thermodynamique (67,5 %). Nous pouvons donc confirmer l'absence de limitations diffusionnelles externes dans ces conditions (température = 450 °C, rapport $H_2O/CO = 2$). De plus, les limitations diffusionnelles externes dépendant de la mise en forme du catalyseur et des turbulences externes, nous pouvons étendre l'absence de limitations diffusionnelles à un temps de résidence de 2,00 s qui correspond au flux de gaz utilisé dans le cas d'1/4 de mousse catalytique plus 3/4 de mousse nue.

Les mêmes tests de limitations diffusionnelles sont effectués en présence d'une mousse catalytique 30 ppi entière (2/2) et de fractions de mousses catalytiques (1/2 et 1/4) (figure 3).

Les conversions de CO obtenues sont similaires, les catalyseurs 30 ppi ne présentent donc pas de limitations diffusionnelles externes dans ces conditions (température = 450 °C, rapport $H_2O/CO = 2$).

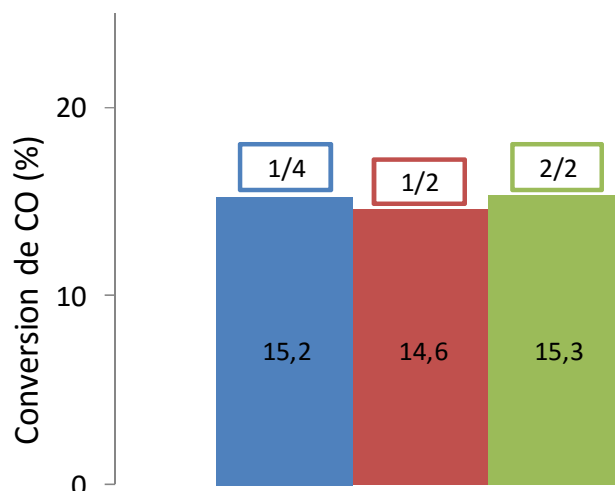


Figure 3 : tests de limitations diffusionnelles externes sur des fractions d'une mousse catalytique 30 ppi (1/4, 1/2 et 2/2). (Conversion thermodynamique de CO = 67,5 %).

La stabilisation de l'activité catalytique observée lors de l'étude du temps de résidence pourrait donc être due au fait que l'on approche des valeurs thermodynamiques.

Les limitations de transfert de chaleur n'ont pas été étudiées. Le réacteur utilisé ne permet pas d'observer les transferts de chaleur liés à la réaction puisque le système de régulation du four conduit à un système isotherme. L'utilisation d'une mousse comme support catalytique devrait favoriser le transfert de chaleur malgré la faible conductivité de l'alumine.

I.3.2. Conditions expérimentales et catalyseurs

Le catalyseur haute température choisi pour la modélisation cinétique est 6,0Fe/4,5CeO₂/45ppi. La température utilisée pour le réacteur haute température est de 450°C et le temps de résidence est fixé à 1,00 seconde. Dans le cadre de la détermination de l'énergie d'activation, la température est comprise entre 450 et 500 °C et le temps de résidence entre 0,38 et 1,00 s. La composition du mélange réactionnel est basée sur le mélange observé en sortie du réacteur de vapogazéification et les concentrations des réactifs et produits sont modifiées de manière à déterminer les ordres des différents gaz (H₂O, CO, CO₂, H₂). L'étude de activité catalytique des catalyseurs à base de fer en fonction du temps de réaction montrait une phase de désactivation puis une phase de stabilisation (chapitre 3 : figure 11). Tous les catalyseurs utilisés pour la modélisation cinétique ont donc

subit une étape préliminaire de désactivation de 12h sous flux réactionnel, de manière à obtenir une activité catalytique stable en fonction du temps.

Le catalyseur basse température choisi pour la modélisation cinétique est 4,5Cu/6,7CeO₂/30ppi. La température est fixée à 300 °C et le temps de résidence à 1,00 s pour la modélisation cinétique. La température est comprise entre 250 et 350 °C dans le cadre de la détermination de l'énergie d'activation. La composition du mélange réactionnel est basée sur le mélange observé en sortie du réacteur haute température. Les concentrations des produits et réactifs sont modifiées pour la détermination des ordres de réaction des différents gaz. L'activité catalytique de ces catalyseurs à base de cuivre montrant une grande stabilité dans le temps, il n'est pas nécessaire de procéder à une étape préliminaire de désactivation.

B. Loi de puissance

I. Catalyseur haute température

I.1. Calcul des constantes thermodynamiques

Le calcul des constantes thermodynamiques peut se faire à partir des valeurs théoriques de $\Delta_f H^0$ (enthalpie standard de formation), S^0 (entropie standard) and C_p^0 (capacité calorifique standard) de chacun des réactifs ou produits de la réaction de conversion du gaz à l'eau (tableau 1).

Le calcul de $\Delta_r H^0$ (enthalpie standard de réaction), $\Delta_r S^0$ (entropie standard de réaction) et $\Delta_r C_p^0$ (capacité calorifique standard de réaction) est fait selon les équations 1 à 3.

$$\Delta_r H_{298K}^0 = \Delta_f H_{298K CO_2}^0 + \Delta_f H_{298K H_2}^0 - \Delta_f H_{298K CO}^0 - \Delta_f H_{298K H_2O}^0 = -41,2 kJ.mol^{-1}$$

Equation 1

$$\Delta_r S_{298K}^0 = S_{298K CO_2}^0 + S_{298K H_2}^0 - S_{298K CO}^0 - S_{298K H_2O}^0 = -42,1 J.mol^{-1}.K^{-1}$$

Equation 2

$$\Delta_r C_{p_{298K}}^0 = C_{p_{298K CO_2}}^0 + C_{p_{298K H_2}}^0 - C_{p_{298K CO}}^0 - C_{p_{298K H_2O}}^0 = 2,9 J.mol^{-1}.K^{-1}$$

Equation 3

Tableau 1 : Valeurs tabulées de $\Delta_f H^0$, S^0 et C_p^0 [29].

Composé	$\Delta_f H^0_{298K}$ kJ.mol ⁻¹	S^0_{298K} J.K ⁻¹ .mol ⁻¹	$C_p^0_{298K}$ J.K ⁻¹ .mol ⁻¹
CO(g)	-110,525	197,674	29,42
CO ₂ (g)	-393,509	213,74	37,11
H ₂ (g)	0	130,684	28,824
H ₂ O(g)	-241,818	188,825	33,577

Les valeurs de $\Delta_r H$ (enthalpie de réaction à la température T), $\Delta_r S$ (entropie de réaction à la température T) et $\Delta_r G$ (enthalpie libre de réaction à la température T) sont calculées pour chacune des températures de 400 à 550 °C (équations 4 à 6).

$$\Delta_r H = \Delta_r H^0_{298K} + \Delta_r C_p^0_{298K} \times (T - 298) \quad \text{Equation 4}$$

$$\Delta_r S = \Delta_r S^0_{298K} + \Delta_r C_p^0_{298K} \times \ln\left(\frac{T}{298}\right) \quad \text{Equation 5}$$

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T \times \Delta_r S \quad \text{Equation 6}$$

La constante thermodynamique est finalement calculée en fonction de la température (équation 7, figure 4). Elle augmente lorsque la température diminue ce qui est cohérent avec l'augmentation de la conversion de CO thermodynamique avec une diminution de la température.

$$K = \exp\left(\frac{-\Delta_r G}{8,314 \times T}\right) \quad \text{Equation 7}$$

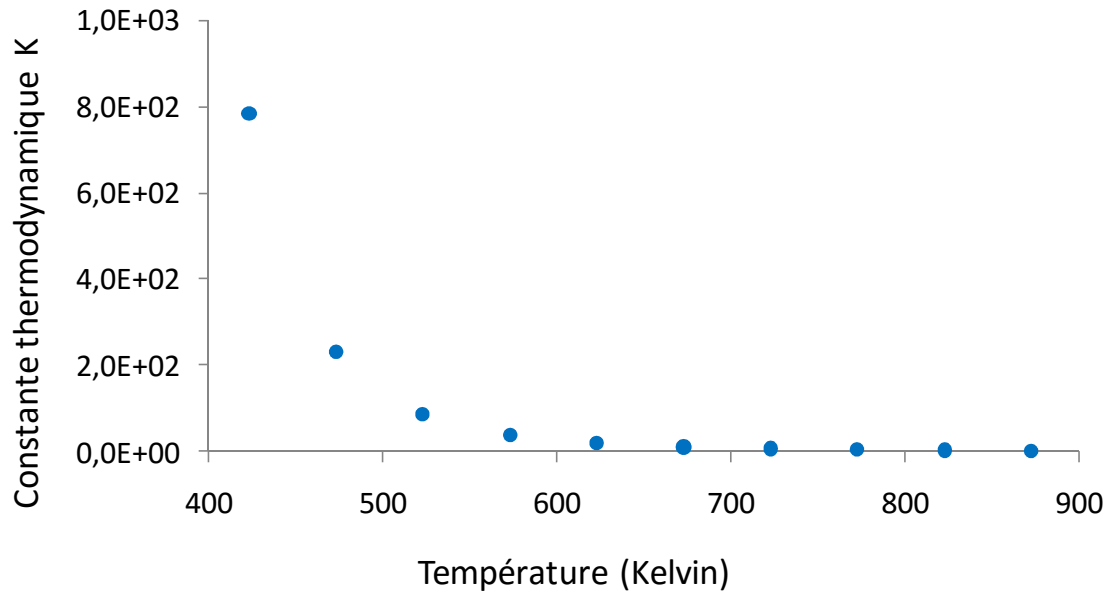


Figure 4 : Constante thermodynamique en fonction de la température.

I.2. Modèle cinétique

I.2.1. Présentation du modèle cinétique utilisé

Le modèle de loi de puissance (équation 8 et 9) a été utilisé dans la littérature pour modéliser la cinétique de la réaction de conversion du gaz à l'eau à haute température en présence de catalyseurs Fe-Cr₂O₃ [11][12][16][30]. Elle comprend un facteur β qui tient compte de la constante thermodynamique et donc de la réaction inverse.

$$r_{CO} = k \cdot P_{CO}^l \cdot P_{H_2O}^m \cdot P_{CO_2}^n \cdot P_{H_2}^q \cdot (1 - \beta) \quad \text{Equation 8}$$

$$\beta = \frac{P_{H_2} \cdot P_{CO_2}}{K \cdot P_{CO} \cdot P_{H_2O}} \quad \text{Equation 9}$$

Avec r_{CO} = vitesse de conversion du CO (mol.s⁻¹.g⁻¹)

k = constante cinétique (mol.bar^x.s⁻¹.g⁻¹ avec $x = -(l + m + n + q)$)

l, m, n et q = ordres de réaction

$P_{H_2}, P_{CO_2}, P_{CO}$ et P_{H_2O} = pressions partielles des gaz H₂, CO₂, CO et H₂O.

K = constante thermodynamique à la température de réaction

Chapitre 5 : Modélisation cinétique de la réaction de conversion du gaz à l'eau haute température et basse température.

I.2.2. Détermination des constantes cinétiques, calcul des ordres de réaction

I.2.2.1. Méthode utilisée, formules calculatoires

La méthode généralement utilisée pour déterminer un ordre de réaction vis-à-vis d'un produit (ou réactif) consiste en la variation de la pression partielle de ce gaz. La pression partielle des autres gaz est maintenue constante ce qui permet d'observer l'influence d'un composé sur la vitesse de la réaction. Pour utiliser cette méthode, les conversions doivent être faibles pour ne pas modifier significativement la pression partielle des gaz de par leur production ou consommation.

Dans notre cas, la nécessité d'une conversion faible limite fortement la gamme de débits utilisables. De plus, de faibles conversions engendrent un pourcentage d'erreur important. Les résultats obtenus avec cette méthode n'ont pas été concluants.

Une autre méthode permet de déterminer la constante cinétique et les ordres de réaction. La constante cinétique est calculée pour chaque test catalytique à l'aide d'ordres de réaction de la littérature par intégration numérique dans un réacteur de type piston en discrétisant sur 100 pas la conversion de CO et les pressions partielles. L'utilisation du solveur Excel permet ensuite de recalculer les ordres de réaction et les constantes de vitesse par minimisation de l'écart type entre les constantes cinétiques correspondantes. Plus le nombre de tests catalytiques est important (composition des gaz en entrée différentes, temps de résidence différents) plus les résultats calculés par le solveur Excel sont fiables.

Le bilan différentiel de matière simplifié à un réacteur à lit fixe peut être exprimé comme suit (équation 10) [31] :

$$\frac{dX}{dm} = \frac{r_{CO}}{F_{CO}^e} \quad \text{Equation 10}$$

avec X = conversion de CO

m = masse de catalyseur

r_{CO} = vitesse de conversion du CO

F_{CO}^e = débit molaire de CO en entrée

Il est donc possible d'écrire (équation 11) :

$$\frac{m}{F_{CO}^e} = \int \frac{dX}{-r_{CO}} \quad \text{Equation 11}$$

En remplaçant r_{CO} dans l'équation 11 par la loi de puissance (équation 1), il est possible d'isoler k selon l'équation 12.

$$k = \frac{F_{CO}^e}{m} \times I \quad \text{Equation 12}$$

$$\text{avec } I = \int \left[dX / \left[(P_{CO}^e (1 - X))^l \cdot (P_{H_2O}^e - (P_{CO}^e \cdot X))^m \cdot (P_{CO_2}^e + (P_{CO}^e \cdot X))^n \cdot (P_{H_2}^e + P_{CO}^e \cdot X)^q \right] \right] \quad \text{Equation 13}$$

$P_{CO}^e, P_{H_2O}^e, P_{CO_2}^e$ et $P_{H_2}^e$ pressions partielles en entrée de CO, H₂O, CO₂ et H₂.

$$\text{Et avec } \beta = \frac{[P_{CO_2}^e + (P_{CO}^e \cdot X)] \times [P_{H_2}^e + (P_{CO}^e \cdot X)]}{K \times [P_{CO}^e \times (1 - X)] \times [P_{H_2O}^e - (P_{CO}^e \cdot X)]} \quad \text{Equation 14}$$

Il est possible d'accéder à la constante cinétique k après intégration sur la longueur du réacteur entre 0 et X (X = conversion de CO) (équation 13 et 14).

Le modèle de loi de puissance a été utilisé pour modéliser la cinétique de réaction de conversion du gaz à l'eau en présence d'un catalyseur Fe₂O₃-Cr₂O₃ entre 300 et 400 °C et 1 bar [12] en présence d'un mélange réactionnel en entrée se rapprochant de celui que nous avons utilisé. Les conditions de ces travaux étant très proches des nôtres, nous avons commencé notre étude cinétique avec les ordres de réaction de CO, H₂O, CO₂ et H₂ déterminés par ces auteurs à savoir l = 0.74, m = 0.47, n = -0.18 et q = 0.

I.2.2.2. Calcul des constantes cinétiques à partir des ordres de réaction de la littérature

Les constantes cinétiques d'une série de 15 tests de réactivité réalisés à 450°C sont calculées à l'aide des équations 13 et 14 et avec les ordres de réaction déterminés dans la littérature l = 0,74, m = 0,47, n = -0,18 et q = 0 [12] (tableau 2). Les conditions opératoires de chaque test sont détaillées en annexe 1.

Tableau 2 : Constantes cinétiques expérimentales à 450 °C calculées à l'aide des ordres de réaction de la littérature [12].

Test	k (mol.bar ^{-1.03} .s ⁻¹ .g ⁻¹)	Conversion de CO (%)
1	5,96×10 ⁻⁰⁵	17,0
2	6,75×10 ⁻⁰⁵	22,5
3	7,92×10 ⁻⁰⁵	29,8
4	5,92×10 ⁻⁰⁵	8,5
5	5,82×10 ⁻⁰⁵	8,4
6	5,79×10 ⁻⁰⁵	8,9
7	7,28×10 ⁻⁰⁵	19,3
8	7,25×10 ⁻⁰⁵	20,0
9	7,11×10 ⁻⁰⁵	21,0
10	5,89×10 ⁻⁰⁵	7,9
11	7,31×10 ⁻⁰⁵	21,5
12	6,79×10 ⁻⁰⁵	17,2
13	7,45×10 ⁻⁰⁵	11,4
14	7,38×10 ⁻⁰⁵	15,0
15	7,31×10 ⁻⁰⁵	21,4

La constante cinétique expérimentale moyenne est de **7,15×10⁻⁰⁵ mol.bar^{-1.03}.s⁻¹.g⁻¹** et l'écart type est de 9,11×10⁻⁰⁶ mol.bar^{-1.03}.s⁻¹.g⁻¹ soit de **12,7 %**.

I.2.2.3. Calcul des ordres réels de chaque réactif et produit de la réaction

Les ordres de réaction sont recalculés à l'aide du solveur Excel par minimisation de l'écart type relatif (écart type divisée par la moyenne) et comparés (tableau 3) aux ordres déterminés dans la littérature [12]. Après calcul, la constante cinétique moyenne est de **1,45×10⁻⁰⁴ mol.bar^{-1.51}.s⁻¹.g⁻¹** et l'écart type est de 1,13×10⁻⁰⁵ mol.bar^{-1.51}.s⁻¹.g⁻¹ soit de **7,8 %**.

Tableau 3 : Ordres de réaction calculés et comparés aux ordres de réaction de la littérature [12].

Gaz	CO	H₂O	CO₂	H₂
Ordres de réaction calculés	0,80	0,83	-0,12	0,00
Ordres de réaction de la littérature	0,74	0,47	-0,18	0,00

Les ordres calculés sont très proches de ceux de la littérature. Seul l'ordre de réaction pour H₂O est plus important. L'utilisation d'une quantité d'eau moins importante dans notre mélange réactionnel (H₂O/CO entre 1,45 et 3,00 dans notre cas et H₂O/CO entre 2,4 et 12,1 dans la littérature [12]) engendre une influence plus importante de l'eau sur la cinétique de la réaction, les ordres de réaction calculés ici devraient donc être plus fiables.

I.2.3. Validation du modèle cinétique

La validation du modèle cinétique est effectuée à 450 °C en comparant la conversion expérimentale de CO à sa valeur calculée grâce au modèle cinétique (équation 15) mis en place (figure 5).

$$r_{CO} = 1,45 \times 10^{-04} \cdot P_{CO}^{0,80} \cdot P_{H_2O}^{0,83} \cdot P_{CO_2}^{-0,12} \cdot (1 - \beta) \quad \text{Equation 15}$$

Avec P_i en bar et r_{CO} en mol.s⁻¹.g⁻¹.

Les points sont très proches de la ligne bissectrice et sont majoritairement compris dans la zone de déviation inférieure ou égale à 10% (pointillés bleus). Les conversions de CO calculées sont donc proches des valeurs expérimentales, le modèle cinétique choisi et les paramètres déterminés précédemment permettent de bien décrire la cinétique de la réaction de conversion du gaz à l'eau à haute température.

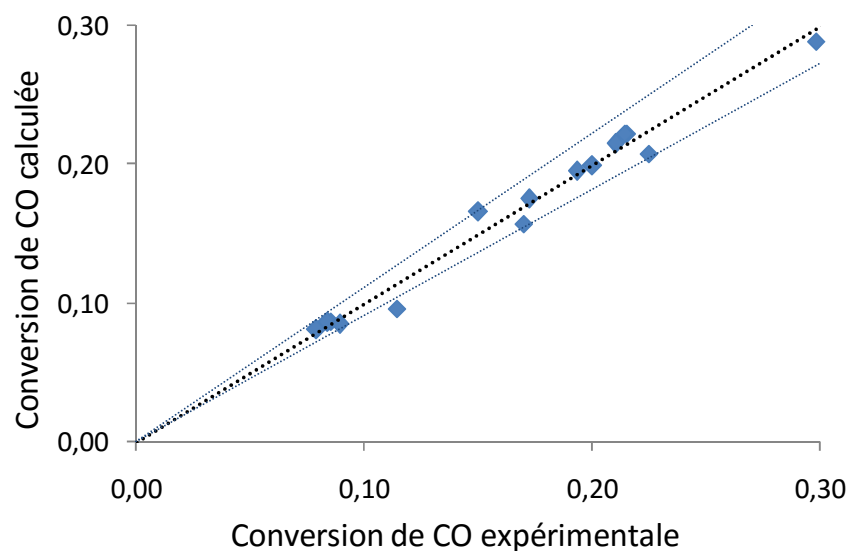


Figure 5 : Courbe de partage : Conversion expérimentale de CO comparée à sa valeur calculée à 450 °C, catalyseur haute température.

I.2.4. Conclusion sur le modèle loi de puissance pour le catalyseur haute température

Le modèle loi de puissance permet de bien décrire la réaction de conversion du gaz à l'eau en présence de notre catalyseur à base de fer. Les ordres de réaction ont été calculés ainsi que la constante cinétique de manière à ajuster au mieux ces paramètres.

II. Catalyseur basse température

II.1. Calcul de la constante thermodynamique

La constante thermodynamique est calculée en fonction de la température (figure 4) selon l'équation 7.

La constante thermodynamique augmente lorsque la température diminue comme indiqué précédemment.

II.2. Modèle cinétique

Un modèle cinétique similaire peut être appliqué pour les catalyseurs à base de cuivre (équations 1 et 2) [23][18] par l'utilisation d'une loi de puissance pour décrire la cinétique de la réaction de conversion du gaz à l'eau à basse température. Koryabkina et al. ont utilisé un catalyseur Cu/CeO₂ à 240 °C [18]. Ces conditions se rapprochant des nôtres, et bien que la composition du mélange réactionnel soit différente, nous utiliserons les ordres de réaction déterminés dans ces travaux, à savoir $l = 0,90$, $m = 0,40$, $n = -0,60$ et $q = -0,60$.

L'étude des limitations diffusionnelles n'a pas été faite dans ce cas. Le phénomène de limitation diffusionnelle apparaît lorsque l'acte de diffusion est plus lent que l'acte catalytique. Les catalyseurs à base de cuivre sont utilisés à plus faible température que les catalyseurs à base de fer ce qui favorise la diffusion par rapport à l'acte catalytique.

II.2.1. Détermination des constantes cinétiques, calcul des ordres de réaction

II.2.1.1. Calcul des constantes cinétiques à partir des ordres de la littérature

Les constantes cinétiques d'une série de 11 tests de réactivité réalisés à 300°C sont calculées (tableau 4) à l'aide des équations 13 et 14 et avec les ordres de réaction de la littérature ($l = 0,90$, $m = 0,40$, $n = -0,60$ et $q = -0,60$) [18]. Les conditions opératoires de chaque test sont détaillées Annexe 2.

La constante cinétique expérimentale moyenne est de $1,72 \times 10^{-04} \text{ mol.bar}^{-0,1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ et l'écart type est de $5,16 \times 10^{-05} \text{ mol.bar}^{-0,1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ soit de **30 %**. L'écart type important indique que le modèle n'est pas approprié. Cela provient des ordres de réaction de la littérature qui ne semblent pas adaptés.

Tableau 4 : Constantes cinétiques expérimentales à 300 °C calculées à l'aide des ordres de réaction de la littérature.

Test	k (mol.bar ^{-0,1} .s ⁻¹ .g ⁻¹)	Conversion de CO (%)
1	1,76×10 ⁻⁰⁴	41,8
2	1,75×10 ⁻⁰⁴	31,2
3	1,94×10 ⁻⁰⁴	31,4
4	1,45×10 ⁻⁰⁴	22,4
5	1,75×10 ⁻⁰⁴	39,2
6	2,37×10 ⁻⁰⁴	23,8
7	2,11×10 ⁻⁰⁴	25,0
8	2,27×10 ⁻⁰⁴	37,8
9	1,85×10 ⁻⁰⁴	53,3
10	9,99×10 ⁻⁰⁵	26,1
11	6,62×10 ⁻⁰⁵	29,2

II.2.1.2. Calcul des ordres réels de chaque réactif et produit de la réaction

Les ordres de réaction sont recalculés à l'aide du solveur Excel par minimisation de l'écart type relatif et comparés aux ordres déterminés dans la littérature (tableau 5). Après calcul, la constante cinétique moyenne est de **9,69×10⁻⁰⁴ mol.bar^{-1,6}.s⁻¹.g⁻¹** et l'écart type est de **1,16×10⁻⁰⁴ mol.bar^{-1,6}.s⁻¹.g⁻¹** soit **12,0 %**.

Tableau 5 : Ordres de réaction calculés et comparés aux ordres de réaction de la littérature.

Gaz	CO	H ₂ O	CO ₂	H ₂
Ordres de réaction calculés	0,66	0,94	0,00	0,00
Ordres de réaction de la littérature	0,90	0,40	-0,60	-0,60

Les ordres de réaction calculés sont différents de ceux de la littérature. Dans notre étude, CO influence légèrement moins la cinétique de la réaction alors que H₂O a une influence plus

importante. Dans le cas de CO₂ et H₂, l'influence de leur concentration sur la constante cinétique dans le sens direct est nulle (caractéristique d'une faible adsorption de ces produits de réactions sur les sites actifs).

II.2.2. Validation du modèle cinétique

La validation du modèle cinétique est effectuée à 300 °C en comparant (figure 6) la conversion expérimentale de CO à sa valeur calculée grâce au modèle cinétique mis en place (équation 16).

$$r_{CO} = 9,69 \times 10^{-04} \cdot P_{CO}^{0,66} \cdot P_{H_2O}^{0,94} \cdot (1 - \beta) \quad \text{Equation 16}$$

Avec P_i en bar et r_{CO} en mol.s⁻¹.g⁻¹

Les points sont très proches de la ligne bissectrice et sont majoritairement compris dans la zone de déviation inférieure ou égale à 10 %. Les conversions de CO calculées sont donc proches des conversions expérimentales de CO et le modèle cinétique de loi de puissance ainsi que les paramètres déterminés précédemment (ordres de réaction) permettent de bien décrire la cinétique de la réaction de conversion du gaz à l'eau à basse température.

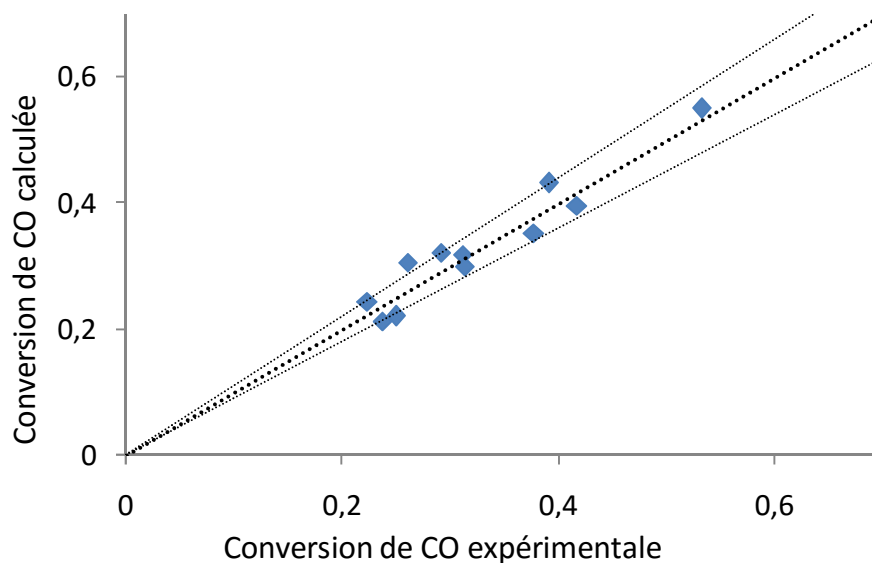


Figure 6 : Courbe de partage : Conversion expérimentale de CO comparée à sa valeur calculée à 300 °C, catalyseur basse température.

II.2.3. Conclusion sur le modèle loi de puissance pour le catalyseur basse température

Le modèle loi de puissance permet de bien décrire la réaction de conversion du gaz à l'eau en présence de notre catalyseur à base de cuivre. Les ordres de réaction ont été recalculés ainsi que la constante cinétique de manière à ajuster au mieux ces paramètres.

III. Conclusion sur le modèle loi de puissance

Le modèle de loi de puissance permet de décrire la réaction de conversion du gaz à l'eau à la fois en présence du catalyseur à base de fer et du catalyseur à base de cuivre. La détermination empirique des différents paramètres tels que les ordres de réaction et la constante cinétique ont mené à l'élaboration d'une loi de puissance spécifique à chaque catalyseur.

IV. Détermination de l'énergie d'activation

IV.1.1. Méthode utilisée, formules calculatoires

L'influence de la température sur la constante cinétique est étudiée entre 450 et 500 °C à des temps de résidence de 0,38 à 1,00 s pour le catalyseur haute température et entre 250 et 350 °C, pour un temps de résidence de 1,00 s pour le catalyseur basse température. Le calcul de l'énergie d'activation E_a et du facteur pré-exponentiel A se font grâce à la loi d'Arrhenius (équation 17) par le calcul de la constante cinétique à différentes températures et temps de résidence.

$$k = A \times e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad \text{Equation 17}$$

La linéarisation de $\ln(k)$ en fonction de $\frac{1}{T}$ mène à l'obtention de $-\frac{E_a}{R}$ et $\ln(A)$.

IV.1.2. Calcul des constantes cinétiques

Le calcul des constantes cinétiques (tableau 6) est fait à partir de l'équation 12 et des ordres de réaction calculés précédemment grâce au modèle loi de puissance.

Tableau 6 : Constante cinétique en fonction de la température (250-350 °C et 450-500 °C) et du temps de résidence (0,38-1,00 s).

Température (°C)	Temps de résidence (s)	Constante cinétique (mol.bar ^{-x} .s ⁻¹ .g ⁻¹)
250	1,00	3,22×10 ⁻⁰⁴
300		9,69×10 ⁻⁰⁴
350		2,38×10 ⁻⁰³
450	0,38	1,76×10 ⁻⁰⁴
475		2,75×10 ⁻⁰⁴
500		4,19×10 ⁻⁰⁴
450	0,70	1,31×10 ⁻⁰⁴
475		2,09×10 ⁻⁰⁴
500		4,79×10 ⁻⁰⁴
450	1,00	1,41×10 ⁻⁰⁴
475		2,06×10 ⁻⁰⁴
500		9,30×10 ⁻⁰⁴

Pour une même température, une variation du temps de résidence conduit à une constante cinétique similaire.

IV.1.3. Calcul de l'énergie d'activation E_a du catalyseur haute température

La figure 7 présente le logarithme de la constante cinétique en fonction de l'inverse de la température pour le catalyseur haute température (450-500 °C).

La pente obtenue par linéarisation des points permet le calcul de l'énergie d'activation E_a qui est de 125,1 kJ.mol⁻¹. Le facteur pré-exponentiel A est également calculé grâce à l'ordonnée à l'origine qui correspond à $\ln(A)$ et A est égal à 147709,1 mol.bar^{-x}.s⁻¹.g⁻¹.

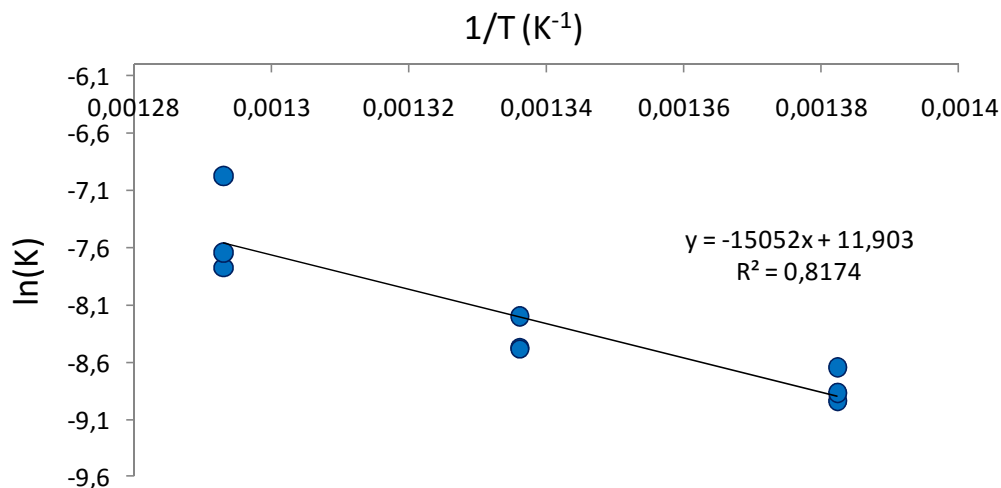


Figure 7 : ln(K) en fonction de 1/T, catalyseur à base de fer.

IV.1.4. Calcul de l'énergie d'activation E_a du catalyseur basse température

La figure 8 présente le logarithme de la constante cinétique en fonction de l'inverse de la température pour le catalyseur basse température (250-350 °C).

La pente obtenue par linéarisation des points permet le calcul de l'énergie d'activation E_a qui est de 54,3 kJ.mol⁻¹. Le facteur pré-exponentiel A est également calculé et est égal à 84,8 mol.bar^{-x}.s⁻¹.g⁻¹.

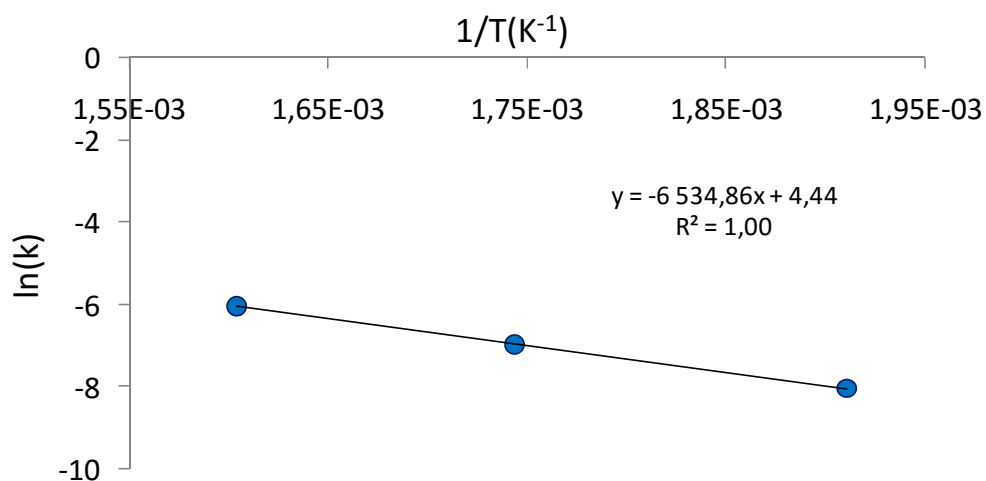


Figure 8 : ln(K) en fonction de 1/T, catalyseur basse température.

IV.1.5. Comparaison à la littérature et conclusion

Les énergies d'activation des catalyseurs haute température présents dans la littérature sont comprises entre 105 et 135 kJ.mol⁻¹ pour les catalyseurs à base d'oxyde de fer et de chrome [17][32][14]. Des valeurs plus faibles entre 75 et 110 kJ.mol⁻¹ peuvent être atteintes par l'ajout de cuivre dans le catalyseur [33] et l'énergie d'activation atteint 59 kJ.mol⁻¹ pour un catalyseur Fe/Cu/La/Si [34]. D'autres promoteurs (B, Pb, Ag, Ba, Hg) ont été étudiés mais ne mènent pas à une diminution de l'énergie d'activation [35].

L'énergie d'activation calculée pour nos catalyseurs à base de fer et de cériine sur alumine (125,1 kJ.mol⁻¹) se trouve dans la même gamme que les énergies d'activation des catalyseurs à base d'oxyde de fer et de chrome de la littérature.

Dans la littérature, des énergies d'activation de 59,3 à 86,5 kJ.mol⁻¹ sont décrites pour des catalyseurs Cu/ZnO/Al₂O₃ et Cu/Al₂O₃ [22][36]. L'énergie d'activation peut atteindre 43,0 à 56,0 kJ/mol dans le cas de catalyseurs Cu/CeO₂ [18][37] et jusqu'à 23,0 kJ.mol⁻¹ pour des catalyseurs Cu/Fe₂O₃ [18]. L'énergie d'activation que nous avons déterminée pour notre catalyseur 4,5Cu/6,7CeO₂/30ppi (54,3 kJ.mol⁻¹) est comprise dans la gamme des énergies d'activation des catalyseurs Cu/CeO₂.

C. Modèles plus complexes

I. Modèles basés sur un mécanisme d'oxydo-réduction

I.1. Modèle de Temkin

I.1.1. Introduction

Le modèle de Temkin [27] est basé sur un mécanisme de réaction de type oxydo-réduction en deux étapes. Il est supposé que les gaz s'adsorbent et réagissent avec un site actif de la surface du catalyseur et le mécanisme de la réaction peut être décrit selon les équations 18 et 19 où S représente un site actif réduit de la surface du catalyseur.



Chapitre 5 : Modélisation cinétique de la réaction de conversion du gaz à l'eau haute température et basse température.

L'eau est adsorbée à la surface et provoque l'oxydation du catalyseur (équation 18) et la formation d'hydrogène. Le monoxyde de carbone est ensuite adsorbé à la surface et provoque la réduction du catalyseur et la formation de dioxyde de carbone (équation 19). L'équation globale (somme des équations 18 et 19) correspond bien à la réaction de WGS (équation 20) :



La vitesse de réaction peut alors être exprimée comme suit (équation 21) :

$$r_{CO} = \frac{k \cdot P_{CO} \cdot P_{H_2O}}{\gamma P_{H_2O} + P_{CO_2}} (1 - \beta) \quad \text{Equation 21}$$

r_{CO} = vitesse de conversion du CO ($\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)

k = constante cinétique ($\text{mol} \cdot \text{bar}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$)

γ = facteur gamma = rapport des constantes de vitesse relatives à l'adsorption dissociative des espèces lors des deux étapes de la réaction (oxydation et réduction du catalyseur respectivement par H_2O et CO).

Le modèle de Temkin a été étudié dans la littérature pour un réacteur à lit fixe, à une température comprise entre 400 et 500 °C pour une pression de 1 atmosphère, en présence d'un catalyseur 93% Fe_2O_3 -7% Cr_2O_3 [27]. Cette étude a permis de déterminer le facteur γ en fonction de la température (équations 22).

$$\log(\gamma) = \frac{-8800}{4,57 \times T} + 2,3 \quad \text{Equation 22}$$

Comme précédemment, la constante cinétique peut être isolée en remplaçant r_{CO} dans l'équation 11 par la loi Temkin (équation 21).

L'équation résultante permet le calcul de k par intégration sur la longueur du réacteur entre 0 et X (X = conversion de CO).

Chapitre 5 : Modélisation cinétique de la réaction de conversion du gaz à l'eau haute température et basse température.

I.1.2. Catalyseur haute température

I.1.2.1. Détermination du facteur gamma et de la constante cinétique

I.1.2.1.1. Méthode utilisée, formules calculatoires

La modélisation cinétique est faite pour $T = 450\text{ °C}$ en présence de notre catalyseur à base de fer. Une constante cinétique est calculée pour chaque test catalytique à l'aide du facteur γ déterminé à 450 °C ($\gamma = 0,433$) à partir de l'équation 22. L'utilisation du solveur Excel permet ensuite de recalculer les constantes cinétiques et d'ajuster le facteur γ par minimisation de l'écart type relatif entre les constantes cinétiques de chaque test.

I.1.2.1.2. Calcul des constantes cinétiques à partir du facteur γ de la littérature

Les constantes cinétiques d'une série de 16 tests catalytiques sont calculées (équation 21) avec un facteur $\gamma = 0,433$ correspondant à l'équation 22 à 450 °C (tableau 7). Les conditions opératoires des 16 tests catalytiques sont détaillées annexe 3.

La constante cinétique moyenne est de **$8,38.10^{-05}\text{ mol.bar}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{g}^{-1}$** et l'écart type de **$1,06.10^{-05}\text{ mol.bar}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{g}^{-1}$** soit **12,7 %**.

Tableau 7 : Constantes cinétiques expérimentales avec $\gamma = 0,433$ à 450 °C.

Test	k (mol.bar ⁻¹ .s ⁻¹ .g ⁻¹)	Conversion de CO (%)
1	8,14.10 ⁻⁰⁵	17,0
2	9,15.10 ⁻⁰⁵	22,5
3	1,03.10 ⁻⁰⁴	29,8
4	7,42.10 ⁻⁰⁵	8,5
5	7,71.10 ⁻⁰⁵	8,4
6	8,70.10 ⁻⁰⁵	8,9
7	6,36.10 ⁻⁰⁵	16,0
8	8,51.10 ⁻⁰⁵	19,3
9	8,45.10 ⁻⁰⁵	20,0
10	7,72.10 ⁻⁰⁵	21,0
11	7,60.10 ⁻⁰⁵	8,1
12	8,61.10 ⁻⁰⁵	21,5
13	8,27.10 ⁻⁰⁵	17,2
14	1,07.10 ⁻⁰⁴	11,4
15	7,84.10 ⁻⁰⁵	15,0
16	8,56.10 ⁻⁰⁵	21,4

1.1.2.1.3. Calcul du facteur γ réel

Le facteur γ est recalculé à l'aide du solveur Excel par minimisation de l'écart type relatif et comparé au facteur γ déterminé à partir de la littérature (tableau 8). Après calcul, la constante cinétique moyenne est de **6,04×10⁻⁰⁵ mol.bar⁻¹.s⁻¹.g⁻¹** et l'écart type est de 7,26.10⁻⁰⁶ mol.bar⁻¹.s⁻¹.g⁻¹ soit **12,0 %**.

Tableau 8 : Facteur γ calculé et comparé au facteur γ de la littérature à 450 °C.

	calculé	littérature
Facteur γ	0,193	0,433

Le facteur γ calculé est plus faible que celui déterminé dans la littérature mais reste du même ordre de grandeur.

I.1.2.2. Validation du modèle cinétique et conclusion

La validation du modèle cinétique est effectuée à 450 °C en comparant (figure 9) la conversion expérimentale de CO à sa valeur calculée grâce au modèle cinétique mis en place (équation 23).

$$r_{CO} = \frac{6,04 \cdot 10^{-5} \cdot P_{CO} \cdot P_{H_2O}}{0,193 \cdot P_{H_2O} + P_{CO_2}} (1 - \beta) \quad \text{Equation 23}$$

Avec P_i en bar et r_{CO} en $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$

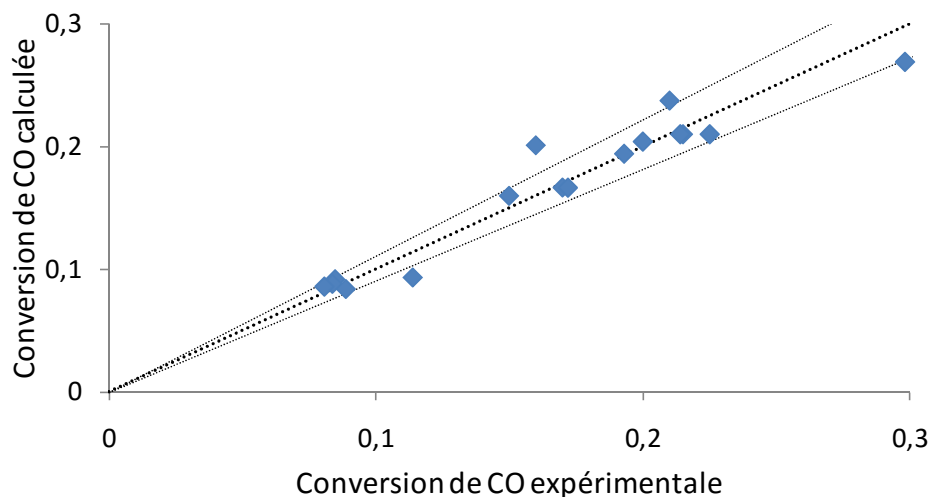


Figure 9 : Courbe de partage : Conversion expérimentale de CO comparée à sa valeur calculée à 450 °C avec le modèle de Temkin, catalyseur haute température.

Les points sont proches de la ligne bissectrice et sont majoritairement compris dans la zone de déviation inférieure ou égale à 10%. Les conversions calculées de CO sont donc proches des valeurs expérimentales et le modèle cinétique de Temkin comprenant le paramètre γ déterminé précédemment permet de bien décrire la cinétique de la réaction de conversion du gaz à l'eau sur notre catalyseur haute température. De plus, la validation de ce modèle cinétique confirme la possibilité d'un mécanisme d'oxydo-réduction pour la réaction de conversion du gaz à l'eau à haute température en présence d'un catalyseur à base de fer.

Chapitre 5 : Modélisation cinétique de la réaction de conversion du gaz à l'eau haute température et basse température.

I.1.3. Catalyseur basse température

I.1.3.1. Détermination du facteur gamma et de la constante cinétique

I.1.3.1.1. Calcul des constantes cinétiques à partir du facteur γ de la littérature

La modélisation cinétique est faite pour $T = 300\text{ °C}$ en présence du catalyseur à base de cuivre. Les constantes cinétiques d'une série de 11 tests catalytiques sont calculées (équation 21) avec le facteur $\gamma = 0,087$ calculé à 300 °C à partir de l'équation 22 issue de la littérature [27] et présentées dans le tableau 9.

Tableau 9 : Constantes cinétiques expérimentale avec $\gamma = 0,087$.

Test	$k\text{ (mol.bar}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{g}^{-1})$	Conversion de CO (%)
1	$4,98.10^{-04}$	41,8
2	$5,78.10^{-04}$	31,2
3	$6,65.10^{-04}$	31,4
4	$5,33.10^{-04}$	22,4
5	$5,16.10^{-04}$	39,2
6	$9,95.10^{-04}$	23,8
7	$6,40.10^{-04}$	25,0
8	$6,48.10^{-04}$	37,8
9	$5,82.10^{-04}$	53,3
10	$4,53.10^{-04}$	26,1
11	$1,42.10^{-04}$	29,2

La constante cinétique expérimentale moyenne est de $5,68.10^{-04}\text{ mol.bar}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{g}^{-1}$ et l'écart type de $2,02.10^{-04}\text{ mol.bar}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{g}^{-1}$ soit **35,5 %**. L'écart-type est très important indiquant que la constante $\gamma=0,087$ ou le modèle cinétique n'est pas adapté.

I.1.3.1.2. Calcul du facteur γ réel

Le facteur γ est recalculé à l'aide du solveur Excel par minimisation de l'écart type relatif et comparé au facteur γ déterminé à partir de la relation de la littérature (tableau 10). Après calcul, la constante cinétique moyenne est de **$1,24 \times 10^{-3} \text{ mol.bar}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{g}^{-1}$** et l'écart type est de $3,37.10^{-4} \text{ mol.bar}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{g}^{-1}$ soit **27,1 %**. L'écart type reste important malgré l'ajustement du paramètre γ ce qui suggère que ce modèle n'est pas adapté pour représenter la réaction de conversion du gaz à l'eau à basse température ce qui est cohérent avec la littérature [25].

Tableau 10 : Facteur γ calculé et comparé au facteur γ de la littérature à 300 °C.

	calculé	littérature
Facteur γ	1,226	0,087

Le facteur γ calculé est beaucoup plus élevé que celui déterminé grâce à la littérature. Cela s'expliquerait par la mauvaise adaptation du modèle à la réaction.

I.1.3.2. Validation du modèle cinétique et conclusion

La validation du modèle cinétique est effectuée à 300 °C en comparant (figure 10) la conversion expérimentale de CO à sa valeur calculée grâce au modèle cinétique mis en place (équation 24).

$$r_{CO} = \frac{1,24.10^{-3}.P_{CO}.P_{H_2O}}{1,226.P_{H_2O}+P_{CO_2}}(1 - \beta) \quad \text{Equation 24}$$

Avec P_i en bar et r_{CO} en $\text{mol.s}^{-1}.\text{g}^{-1}$

Seuls certains points sont proches de la bissectrice. Dans la majorité des cas, les conversions calculées de CO sont éloignées des valeurs expérimentales de plus de 10 %. Le modèle de Temkin n'est donc pas idéal pour représenter la cinétique de la réaction de conversion du gaz à l'eau à basse température en présence d'un catalyseur à base de cuivre.

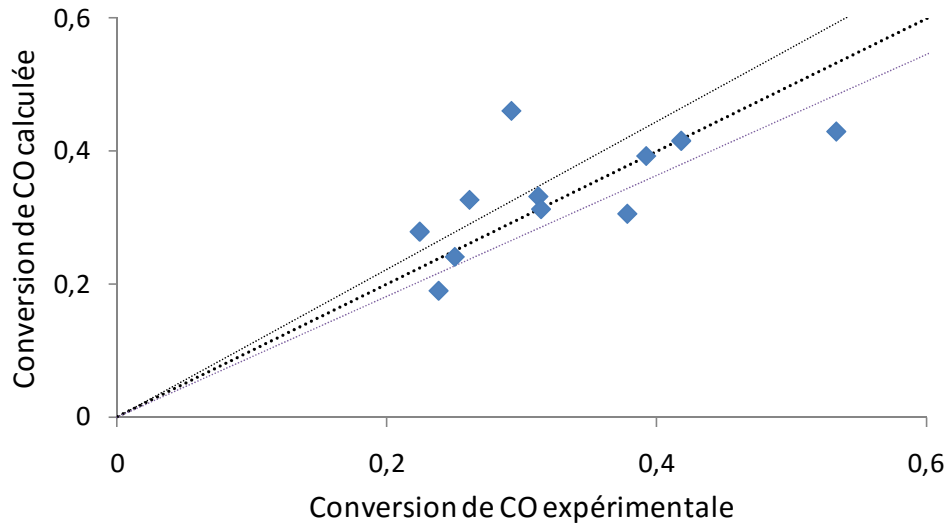


Figure 10 : Courbe de partage : Conversion expérimentale de CO comparée à sa valeur calculée à 300 °C avec le modèle de Temkin, catalyseur basse température.

I.2. Modèle de Fiolitakis et Hofmann

I.2.1. Introduction

Ce modèle a été utilisé dans la littérature pour décrire la cinétique de réaction en présence d'un catalyseur basse température à base de cuivre. Le mécanisme suggéré pouvant s'appliquer aussi à une réaction haute température, nous avons choisi d'étudier ce modèle en présence de nos catalyseurs à base de fer et à base de cuivre.

Le mécanisme suggéré est décomposé en deux étapes : la réduction du catalyseur pour la formation de CO_2 (équation 18) et la ré-oxydation du catalyseur pour la formation de H_2 (équation 19).

Ce modèle cinétique (équation 25), également basé sur un mécanisme de type oxydo-réduction, contient les constantes cinétiques k_1 , k_2 , k_3 et k_4 qui décrivent les vitesses de réduction et d'oxydation du catalyseur relatives aux différents gaz CO , H_2O , CO_2 et H_2 respectivement [25][28].

$$r_{\text{CO}} = \frac{k_1 k_2 P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2\text{O}} (1-\beta)}{k_1 P_{\text{CO}} + k_2 P_{\text{H}_2\text{O}} + k_3 P_{\text{CO}_2} + k_4 P_{\text{H}_2}} \quad \text{modèle de Fiolitakis et Hofmann} \quad \text{Equation 25}$$

Ce modèle peut également s'écrire selon l'équation 26 dans laquelle, les rapports de constantes cinétiques $k'_2 = k_2/k_1$, $k'_3 = k_3/k_1$ et $k'_4 = k_4/k_1$ décrivent les rapports de vitesse de réduction ou d'oxydation du catalyseur induite respectivement par les gaz H_2O , CO_2 et H_2 et k_2 est la constante cinétique apparente.

$$r_{CO} = \frac{k_2 P_{CO} P_{H_2O} (1-\beta)}{P_{CO} + k'_2 P_{H_2O} + k'_3 P_{CO_2} + k'_4 P_{H_2}} \quad \text{Equation 26}$$

I.2.2. Catalyseur haute température

I.2.2.1. Ajustement des constantes et paramètres

Comme précédemment, la constante cinétique k_2 peut être isolée en remplaçant r_{CO} dans l'équation 11 par l'équation 26. L'équation résultante permet le calcul de k par intégration sur la longueur du réacteur entre 0 et X pour chacun des 16 tests catalytiques réalisés à 450 °C et utilisés pour la modélisation sur le modèle de Temkin.

La constante cinétique apparente k_2 est calculée et les rapports de constantes cinétiques k'_2 , k'_3 et k'_4 (tableau 11) sont ajustées grâce au solveur Excel par minimisation de l'écart type entre les constantes cinétiques k_2 .

La constante cinétique apparente k_2 est de **$6,32 \cdot 10^{-04} \text{ mol.bar}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$** et l'écart type de $5,62 \cdot 10^{-05} \text{ mol.bar}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ soit **8,89 %**.

Tableau 11 : Pseudo constantes cinétiques (sans unités) après ajustement grâce au solveur Excel pour le modèle de Fiolitakis et Hofmann, catalyseur haute température.

k'2	k'3	k'4
3,70	1,34	2,91

I.2.2.2. Validation du modèle cinétique et conclusion

La validation du modèle cinétique est effectuée à 450 °C en comparant (figure 11) la conversion expérimentale de CO à sa valeur calculée grâce au modèle cinétique mis en place (équation 27).

$$r_{CO} = \frac{6,32 \times 10^{-04} \times P_{CO} P_{H_2O} (1 - \beta)}{P_{CO} + 3,70 P_{H_2O} + 1,34 P_{CO_2} + 2,91 P_{H_2}} \quad \text{Equation 27}$$

Avec P_i en bar et r_{CO} en $\text{mol.s}^{-1}.\text{g}^{-1}$

Les conversions calculées de CO sont très proches des valeurs expérimentales de CO. Les points sont plus proches de la bissectrice que dans le cas du modèle de Temkin, ce modèle est donc le plus adapté pour décrire la cinétique de la réaction de conversion du gaz à l'eau à haute température en présence du catalyseur à base de fer. Il est tout de même important de considérer que dans ce modèle, 3 paramètres sont ajustés alors qu'un seul paramètre est ajustable dans le modèle de Temkin. La précision du modèle de Fiolitakis et Hofmann doit donc être plus importante pour être représentative et un nombre plus important d'expériences seraient nécessaire pour une meilleure précision et pour que les 4 paramètres déterminés soient significatifs.

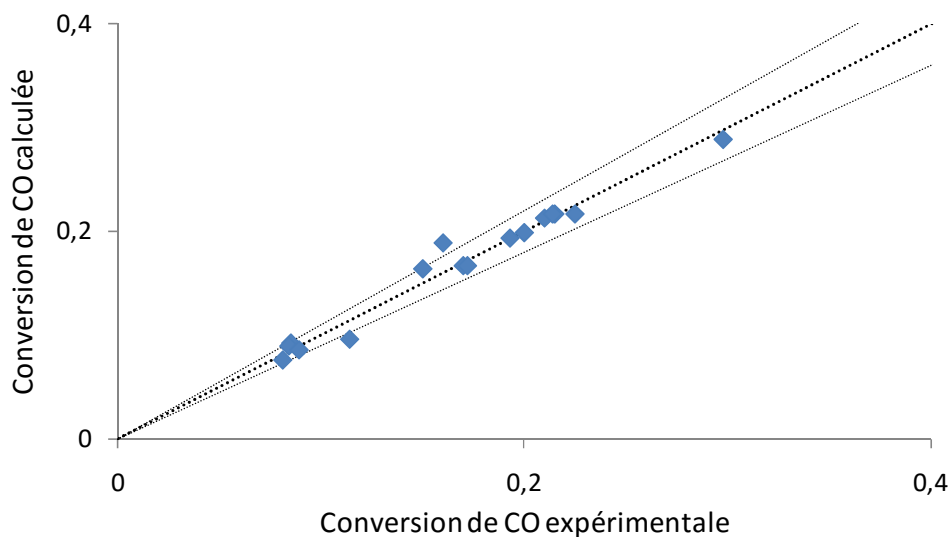


Figure 11 : Courbe de partage : Conversion expérimentale de CO comparée à sa valeur calculée à 450 °C-avec le modèle de Fiolitakis et Hofmann, catalyseur haute température.

I.2.3. Catalyseur basse température

I.2.3.1. Ajustement des constantes et paramètres

La constante cinétique k_2 peut être isolée en remplaçant r_{CO} dans l'équation 11 par l'équation 26. L'équation résultante permet le calcul de k par intégration sur la longueur du réacteur entre 0 et X pour chacun des 11 tests catalytiques réalisés à 300 °C et utilisés pour la modélisation de loi de puissance et de Temkin.

La constante cinétique apparente k_2 est calculée et les rapports de constantes cinétiques k'_2 , k'_3 et k'_4 (tableau 12) sont ajustées grâce au solveur Excel par minimisation de l'écart type entre les constantes cinétiques k_2 .

La constante cinétique apparente k_2 est de **$3,66.10^{-04} \text{ mol.bar}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{g}^{-1}$** et l'écart type de $5,21.10^{-05} \text{ mol.bar}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{g}^{-1}$ soit **14,3 %**.

Tableau 12 : Constantes cinétiques après ajustement grâce au solveur Excel pour le modèle de Fiolitakis et Hofmann, catalyseur basse température

k'2	k'3	k'4
0,00	0,17	0,06

I.2.3.2. Validation du modèle cinétique et conclusion

La validation du modèle cinétique est effectuée à 300 °C en comparant (figure 12) la conversion expérimentale de CO à sa valeur calculée grâce au modèle cinétique mis en place (équation 28).

$$r_{CO} = \frac{3,66 \times 10^{-04} \times P_{CO} P_{H_2O} (1 - \beta)}{P_{CO} + 0,17 P_{CO_2} + 0,06 P_{H_2}} \quad \text{Equation 28}$$

Avec P_i en bar et r_{CO} en $\text{mol.s}^{-1}.\text{g}^{-1}$

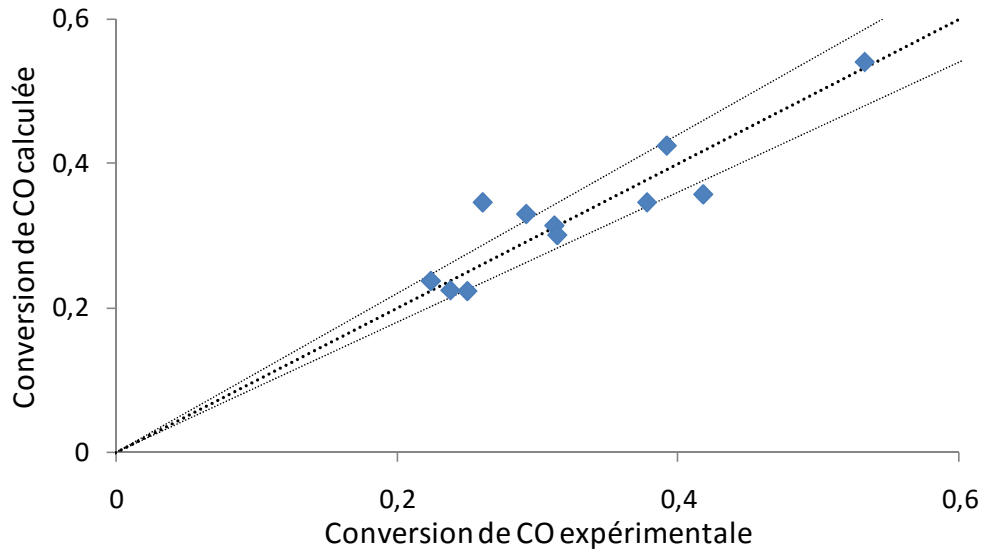


Figure 12 : Courbe de partage : Conversion expérimentale de CO comparée à sa valeur calculée à 300 °C avec le modèle de Fiolitakis et Hofmann, catalyseur basse température.

De nombreux points se trouvent hors de la zone d'erreur de 10 %. Malgré les 4 paramètres ajustables, les conversions calculées de CO sont parfois éloignées des valeurs expérimentales signifiant que le modèle de Fiolitakis et Hofmann ne permet pas de décrire la cinétique de la réaction de conversion du gaz à l'eau en présence du catalyseur à base de cuivre.

I.3. Conclusion sur les modèles issus du mécanisme d'oxydo-réduction

L'étude de modèles cinétique basés sur un mécanisme de type oxydo-réduction a été faite à partir de deux modèles : le modèle de Temkin et le modèle de Fiolitakis et Hofmann.

L'étude du modèle de Temkin pour le catalyseur à base de fer à 450 °C a mené au calcul du facteur γ et de la constante cinétique. Les conversions de CO calculées grâce au modèle cinétique sont proche des conversions expérimentales de CO ce qui confirme le mécanisme d'oxydo-réduction pour notre catalyseur haute température. L'étude du modèle de Fiolitakis et Hofmann a mené au calcul des diverses constantes cinétique et la loi cinétique obtenue (équation 27) permet le calcul de conversions de CO encore plus proches des résultats expérimentaux. C'est donc la loi cinétique issue du modèle de Fiolitakis et Hofmann qui sera conservée pour décrire la cinétique de la réaction à haute température en présence du catalyseur à base de fer.

Le modèle de Temkin et le modèle de Fiolitakis et Hofmann ne permettent pas de décrire la cinétique de la réaction en présence du catalyseur à base de cuivre. Le mécanisme d'oxydo-réduction ne semble pas correspondre à ce qui se produit sur le catalyseur. Pour décrire cette réaction tout en tenant compte du mécanisme réactionnel, il faut utiliser un autre modèle cinétique qui tiendra compte d'un autre type de mécanisme mieux adapté à la réaction en présence d'un catalyseur à base de cuivre à basse température. La littérature suggérant qu'un autre mécanisme de type Langmuir-Hinshelwood soit également possible sur les catalyseurs basse température à base de cuivre [1][24][25], nous avons choisi d'étudier des modèles de ce type pour représenter plus efficacement la cinétique de la réaction à 300 °C [25][38][39][40].

II. Modèles basés sur un mécanisme de type Langmuir-Hinshelwood

II.1. Introduction

La modélisation cinétique de la réaction de conversion du gaz à l'eau en présence d'un catalyseur basse température à base de cuivre a été faite par de nombreux auteurs. La littérature a montré que la réaction basse température peut, selon les conditions et catalyseurs, être représentée par un mécanisme de type oxydo-réduction ou Langmuir-Hinshelwood même si ce dernier est le plus souvent suggéré [1][25][28]. Dans notre cas, le mécanisme d'oxydo-réduction ne semble pas correspondre car les modèles étudiés basés sur ce type de mécanisme ne permettent pas de décrire la cinétique de réaction. Amadeo a décrit plusieurs modèles cinétiques qui tiennent compte du mécanisme réactionnel dont deux sont du type Langmuir-Hinshelwood (équations 29 et 30) [25].

$$r_{CO} = \frac{kP_{CO}P_{H_2O}(1-\beta)}{(1+\sum K_i P_i)^2} \quad \text{Modèle réaction de surface Equation 29}$$

$$r_{CO} = \frac{kP_{CO}(1-\beta)}{1+K_{H_2CO_2}P_{H_2}P_{CO_2}P_{H_2O}^{-1}+K_{H_2}P_{H_2}+K_{H_2O}P_{H_2O}+K_{CO_2}P_{CO_2}} \quad \text{Modèle adsorption de CO}$$

Equation 30

avec k = constante cinétique de la réaction

K_i = constantes d'adsorption apparentes des différents gaz

Ces modèles tiennent compte de l'adsorption des réactifs et des produits. Différentes hypothèses sont ensuite formulées pour élaborer la loi cinétique. Dans le modèle réaction de surface (équation 29), la réaction à la surface entre CO et H₂O adsorbés est l'étape limitante qui détermine donc la cinétique de la réaction. Dans le modèle adsorption de CO (équation 30), l'adsorption de CO est l'étape limitante avec ainsi une quantité de CO adsorbé négligeable par rapport aux autres espèces de surface. Dans ce modèle, on considère la formation d'un intermédiaire formate adsorbé dont on tient compte à l'aide de la constante d'adsorption apparente $K_{H_2CO_2}$ [21][38].

II.2. Modèle réaction de surface

II.2.1. Ajustement des constantes et paramètres

La constante cinétique peut être isolée en remplaçant r_{CO} dans l'équation 11 par l'équation du modèle réaction de surface (équation 29). L'équation résultante permet le calcul de k par intégration sur la longueur du réacteur entre 0 et X pour la série des 11 tests catalytiques réalisés à 300°C sur le catalyseur à base de cuivre avec des constantes d'adsorption apparentes des différents gaz issues de la littérature [25] ($K_{CO} = 2,21 \text{ bar}^{-1}$; $K_{H_2O} = 0,40 \text{ bar}^{-1}$; $K_{CO_2} = 0,0047 \text{ bar}^{-1}$; $K_{H_2} = 0,052 \text{ bar}^{-1}$). Les constantes cinétiques (tableau 13) sont recalculées et les constantes d'adsorption (tableau 14) sont ajustées par minimisation de l'écart type relatif entre les constantes cinétiques.

Les constantes cinétiques calculées après ajustement du solveur Excel sont proches et la constante cinétique moyenne est de **$3,82.10^{-03} \text{ mol.bar}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{g}^{-1}$** et l'écart type de $4,56.10^{-04} \text{ mol.bar}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{g}^{-1}$ soit **11,9 %**.

Tableau 13 : Constantes cinétiques après ajustement grâce au solveur Excel avec le modèle réaction de surface.

Test	k (mol.bar ⁻² .s ⁻¹ .g ⁻¹)	Conversion de CO expérimentale (%)
1	4,17.10 ⁻⁰³	41,8
2	3,70.10 ⁻⁰³	31,2
3	4,04.10 ⁻⁰³	31,4
4	3,48.10 ⁻⁰³	22,4
5	3,33.10 ⁻⁰³	39,2
6	4,42.10 ⁻⁰³	23,8
7	4,46.10 ⁻⁰³	25,0
8	4,18.10 ⁻⁰³	37,8
9	3,73.10 ⁻⁰³	53,3
10	3,15.10 ⁻⁰³	26,1
11	3,41.10 ⁻⁰³	29,2

La constante d'adsorption de CO est proche de celle de la littérature (respectivement 2,48 et 2,59) mais les autres constantes d'adsorption diffèrent de la littérature avec une adsorption de CO₂ et d'hydrogène négligeable.

Tableau 14 : Constantes d'adsorption calculées et comparées aux valeurs issues de la littérature, modèle réaction de surface.

Gaz	Constante d'adsorption à 300 °C issues de la littérature	Constante d'adsorption à 300 °C ajustée avec le solveur Excel
CO	2,59	2,48
H ₂ O	0,52	0,12
CO ₂	0,55	0,00
H ₂	0,80	0,00

II.2.2. Validation du modèle cinétique

La validation du modèle cinétique est effectuée à 300 °C en comparant (figure 13) la conversion expérimentale de CO à sa valeur calculée grâce au modèle cinétique mis en place (équation 31).

$$r_{CO} = \frac{3,82 \cdot 10^{-3} P_{CO} P_{H_2O} (1-\beta)}{(1 + 2,48 P_{CO} + 0,12 P_{H_2O})^2} \quad \text{Equation 31}$$

Avec P_i en bar et r_{CO} en $\text{mol.s}^{-1}.\text{g}^{-1}$

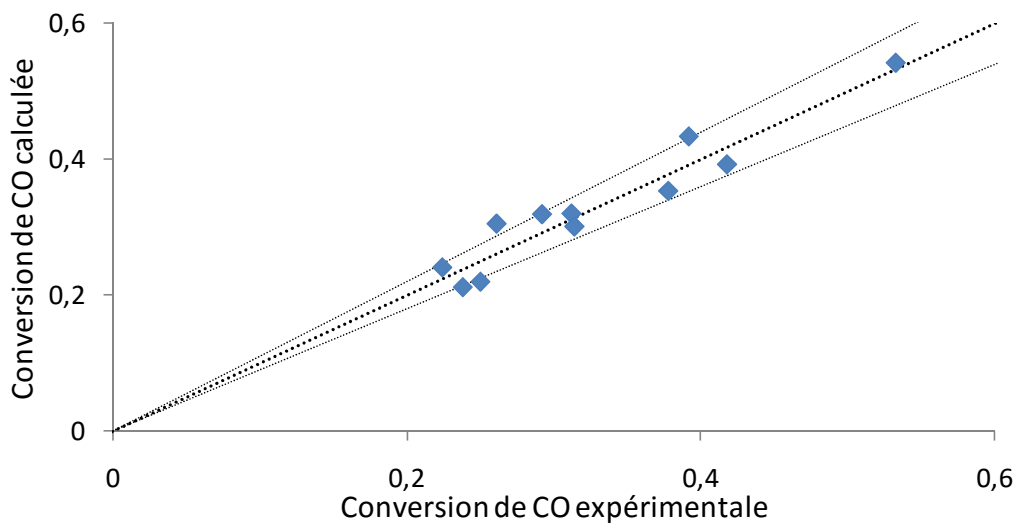


Figure 13 : Courbe de partage : Conversion expérimentale de CO comparée à sa valeur calculée avec le modèle réaction de surface.

La majorité des points sont proches de la bissectrice et compris dans la zone d'erreur inférieure ou égale à 10 %. Les conversions calculées de CO sont très proches des valeurs expérimentales et le modèle réaction de surface semble être représentatif de la cinétique de la réaction de conversion du gaz à l'eau à basse température en présence d'un catalyseur à base de cuivre. De plus, les hypothèses, soit l'adsorption des réactifs et la réaction à la surface entre CO et H₂O comme étant l'étape limitante, formulées lors de la construction de la loi sont proches de la réalité car elles ont mené à l'élaboration d'un modèle cinétique adapté.

II.3. Modèle adsorption de CO

II.3.1. Ajustement des constantes et paramètres

La constante cinétique peut être isolée en remplaçant r_{CO} dans l'équation 11 par l'équation du modèle adsorption de CO (équation 30). L'équation résultante permet le calcul de k par intégration sur la longueur du réacteur entre 0 et X pour la série des 11 tests catalytiques réalisés à 300°C sur le catalyseur à base de cuivre.

Tableau 15 : Constantes cinétiques après ajustement grâce au solveur Excel avec le modèle adsorption de CO.

Test	k (mol.bar ⁻¹ .s ⁻¹ .g ⁻¹)	Conversion de CO expérimentale (%)
1	2,34.10 ⁻⁰³	41,8
2	2,17.10 ⁻⁰³	31,2
3	2,41.10 ⁻⁰³	31,4
4	1,76.10 ⁻⁰³	22,4
5	2,32.10 ⁻⁰³	39,2
6	2,73.10 ⁻⁰³	23,8
7	2,90.10 ⁻⁰³	25,0
8	3,18.10 ⁻⁰³	37,8
9	2,79.10 ⁻⁰³	53,3
10	1,25.10 ⁻⁰³	26,1
11	1,68.10 ⁻⁰³	29,2

La constante cinétique k (tableau 15) et les constantes d'adsorption apparentes $K_{H_2CO_2}$, K_{H_2} , K_{H_2O} et K_{CO_2} (tableau 16) sont calculées grâce au solveur Excel par minimisation de l'écart type relatif entre les constantes cinétiques.

La constante cinétique moyenne est de **2,32.10⁻⁰³ mol.bar⁻¹.s⁻¹.g⁻¹** et l'écart type de 5,81.10⁻⁰⁴ mol.bar⁻¹.s⁻¹.g⁻¹ soit **25 %**. L'écart type important (surtout avec 4 paramètres ajustables) montre que cette loi cinétique est mal adaptée pour décrire la réaction de conversion du gaz à l'eau en présence du catalyseur à base de cuivre.

Tableau 16 : Constantes d'adsorption calculées par ajustement grâce au solveur Excel avec le modèle adsorption de CO.

Gaz	Constante d'adsorption à 300 °C ajustée avec le solveur Excel (bar ⁻¹)
H ₂ -CO ₂	3,15
H ₂	4,91
H ₂ O	0,00
CO ₂	0,00

Seules les constantes d'adsorption apparente des produits (H₂ et CO₂) sont non nulles et semblent influencer la réaction.

II.3.2. Validation du modèle cinétique

La validation du modèle cinétique est effectuée à 300 °C en comparant (figure 14) la conversion expérimentale de CO à sa valeur calculée grâce au modèle cinétique mis en place (équation 32).

$$r_{CO} = \frac{2,32 \cdot 10^{-03} P_{CO}(1-\beta)}{1 + 3,15 P_{H_2} P_{CO_2} P_{H_2O}^{-1} + 4,91 P_{H_2}} \quad \text{Equation 32}$$

Avec P_i en bar et r_{CO} en mol.s⁻¹.g⁻¹

Seuls de rares points sont proches de la bissectrice et pour de nombreux points les conversions de CO calculées sont éloignées des valeurs expérimentales et n'entrent pas dans la zone inférieure ou égale à 10% d'erreur. Le modèle adsorption de CO n'est donc pas idéal pour représenter la cinétique de la réaction de conversion du gaz à l'eau à basse température en présence de notre catalyseur à base de cuivre.

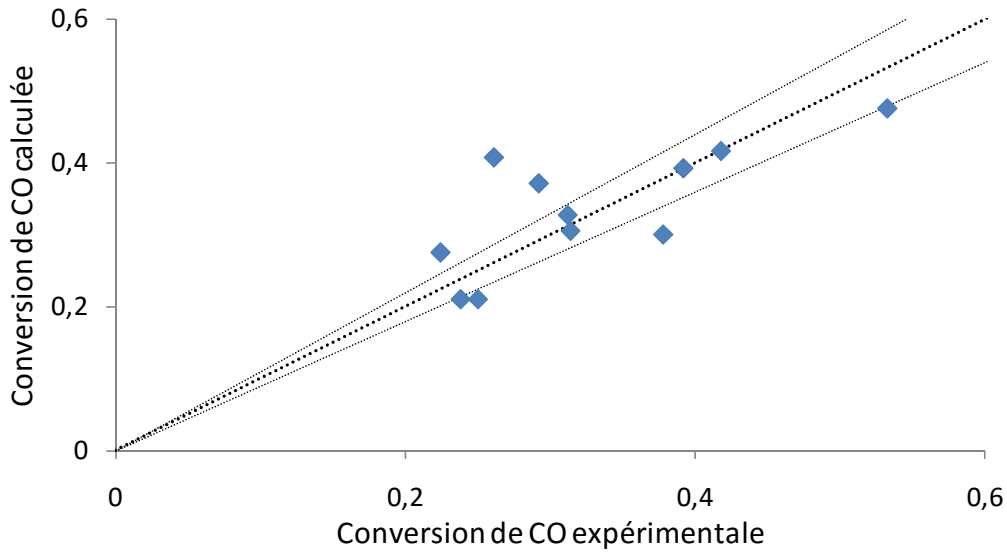


Figure 14 : Courbe de partage : Conversion expérimentale de CO comparée à sa valeur calculée avec le modèle adsorption de CO.

II.4. Conclusion sur les modèles issus du mécanisme Langmuir-Hinshelwood

Les modèles basés sur un mécanisme de type Langmuir-Hinshelwood mettent en jeu la constante cinétique et des constantes d'adsorption apparentes des gaz qui ont été recalculées pour décrire au mieux la cinétique de la réaction de conversion du gaz à l'eau.

Bien qu'issu d'un mécanisme de type Langmuir-Hinshelwood, le modèle adsorption de CO ne permet pas de représenter la cinétique de réaction sur notre catalyseur au cuivre.

La loi cinétique obtenue à partir du modèle réaction de surface (équation 32) semble être la plus adaptée pour décrire la cinétique de la réaction de conversion du gaz à l'eau en présence du catalyseur à base de cuivre ce qui valide les hypothèses formulées lors de l'écriture de la loi (adsorption de tous les réactifs et produits, réaction de surface comme étape limitante).

III. Conclusion générale

Un modèle de loi de puissance a permis de décrire la cinétique de la réaction de conversion du gaz à l'eau en présence des catalyseurs à base de fer et à base de cuivre. Les ordres de

réaction et constantes de vitesse ont été calculés dans chacun des cas pour ajuster le modèle cinétique. L'énergie d'activation a été calculée en présence de chaque catalyseur, elle est plus importante pour le catalyseur à base de fer (125,1 kJ/mol) que pour celui à base de cuivre (54,3 kJ/mol) et est comprise dans la gamme d'énergie d'activation de la littérature pour ce type de catalyseurs sous forme pellets. L'avantage de nos catalyseurs est que pour des énergies d'activation comparables à la littérature, des catalyseurs déposés sur un support mousse permettent de diminuer la perte de charge dans le système.

Des modèles plus complexes développés à partir d'hypothèses formulées sur le mécanisme de la réaction ont été utilisés et ajustés. Le modèle de Fiolitakis et Hofmann, basé sur un mécanisme d'oxydo-réduction, semble le plus adapté pour décrire la cinétique en présence du catalyseur à base de fer. La cinétique en présence du catalyseur à base de cuivre ne peut être bien décrite à l'aide d'un modèle basé sur un mécanisme de type oxydo-réduction et c'est un modèle basé sur un mécanisme de type Langmuir-Hinshelwood, avec adsorption de tous les réactifs et produits et réaction de surface comme étape limitante, qui décrit le mieux la cinétique en présence du catalyseur à base de cuivre même si la présence des deux types de mécanisme est possible pour la catalyseur à base de cuivre.

Références bibliographiques

- [1] C. Ratnasamy and J. P. Wagner, "Water Gas Shift Catalysis," *Catal. Rev.*, **2009**, vol. 51, 325.
- [2] D. D. Wagman, J. E. Kilpatrick, W. J. Taylor, K. S. Pitzer, and F. D. Rossini, "Heats , Free Energies, and Equilibrium Constants of some reactions involving O₂, H₂, H₂O, C, CO, CO₂, and CH₄," *J. Res. Natl. Bur. Stand. (1934).*, **1945**, vol. 34, 143.
- [3] S. Ayabe, H. Omoto, T. Utaka, R. Kikuchi, K. Sasaki, Y. Teraoka, and K. Eguchi, "Catalytic autothermal reforming of methane and propane over supported metal catalysts," *Appl. Catal. A-General*, **2003**, vol. 241, 261.
- [4] I. Aartun, H. J. Venvik, A. Holmen, P. Pfeifer, O. Görke, and K. Schubert, "Temperature profiles and residence time effects during catalytic partial oxidation and oxidative steam reforming of propane in metallic microchannel reactors," *Catal. Today*, **2005**, vol. 110, 98.
- [5] M. P. Aznar, M. A. Caballero, and G. Molina, "Hydrogen Production by Biomass Gasification with Steam-O₂ Mixtures Followed by a Catalytic Steam Reformer and a CO-Shift System," *Energy & Fuels*, **2006**, vol. 20, 1305.
- [6] E. Xue, M. O'Keeffe, and J. R. H. Ross, "Water-gas shift conversion using a feed with a low steam to carbon monoxide ratio and containing sulphur," *Catal. Today*, **1996**, vol. 30, 107.
- [7] D. Treacy and J. R. H. Ross, "The Potential of the CO₂ reforming of CH₄ as a method of CO₂ mitigation . A thermodynamic study .," *Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.*, **2004**, vol. 49, 126.
- [8] T. A. Kral, K. M. Brink, S. L. Miller, and C. P. McKay, "Hydrogen consumptions by methanogens on the early earth," *Orig. Life Evol. Biosph.*, **1998**, vol. 28, 311.
- [9] R. T. Figueiredo, A. L. D. Ramos, H. M. C. de Andrade, J. L. G. Fierro, J. M. Domínguez, and J. Ramírez, "Effect of low steam/carbon ratio on water gas shift reaction," *Catal. Today*, **2005**, vol. 107, 671.
- [10] P. J. Tijm, F. Waller, and D. Brown, "Methanol technology developments for the new millennium," *Appl. Catal. A Gen.*, **2001**, vol. 221, 275.
- [11] R. L. Keiski, "Deactivation of the high-temperature catalyst in nonisothermal conditions," *Appl. Catal. A Gen.*, **1992**, vol. 87, 185.
- [12] R. L. Keiski, T. Saimib, and V. J. Pohjola, "Development and verification of a simulation model for a non- isothermal water-gas shift reactor," *Chem. Eng. J.*, **1992**, vol. 48, 17.
- [13] H. W. S. Reactors, "High-Temperature Water-Gas Shift Reactors," *Enzyme*, **1977**, vol. 16, 313.
- [14] P. Mars, "K3. Factors governing the behaviour of the adiabatic water-gas shiftreactor," *Chem. Eng. Sci.*, **1961**, vol. 14, 375.
- [15] S. S. Hla, D. Park, G. J. Duffy, J. H. Edwards, D. G. Roberts, A. Ilyushechkin, L. D. Morpeth, and T. Nguyen, "Kinetics of high-temperature water-gas shift reaction over two iron-based commercial catalysts using simulated coal-derived syngases," *Chem. Eng. J.*, **2009**, vol. 146, 148.
- [16] H. Bohlbro, "The kinetics of the water-gas conversion IV. Influence of alkali on the rate equation," *J. Catal.*, **1964**, vol. 3, 207.
- [17] G. C. Chinchén, R. H. Logan, and M. S. Spencer, "WGS reaction over an iron oxide/chromium oxide catalyst," *Appl. Catal.*, **1984**, vol. 12, 97.
- [18] N. A. Koryabkina, A. A. Phatak, W. F. Ruettinger, R. J. Farrauto, and F. H. Ribeiro, "Determination of kinetic parameters for the water-gas shift reaction on copper catalysts

Chapitre 5 : Modélisation cinétique de la réaction de conversion du gaz à l'eau haute température et basse température.

- under realistic conditions for fuel cell applications," *J. Catal.*, **2003**, vol. 217, 233.
- [19] A. S. Quiney and Y. Schuurman, "Kinetic modelling of CO conversion over a Cu/ceria catalyst," *Chem. Eng. Sci.*, **2007**, vol. 62, 5026.
- [20] T. Salmi and R. Hakkarainen, "Kinetic Study of the Low-Temperature Water-Gas Shift Reaction over a Cu—ZnO Catalyst," *Appl. Catal.*, **1989**, vol. 49, 285.
- [21] C. Callaghan, "Kinetics and catalysis of the water-gas-shift reaction: A microkinetic and graph theoretic approach," Worcester Polytechnic Institute, **2006**.
- [22] Y. Li, Q. Fu, and M. Flytzani-Stephanopoulos, "Low-temperature water-gas shift reaction over Cu-and Ni-loaded cerium oxide catalysts," *Appl. Catal. B Environ.*, **2000**, vol. 27, 179.
- [23] C. V Ovesen, B. S. Clausen, B. S. Hammershoi, G. Steffensen, T. Askgaard, I. Chorkendorff, J. K. Nørskov, P. B. Rasmussen, P. Stoltze, and P. Taylor, "Microkinetic analysis of the water-gas shift reaction under industrial conditions," *J. Catal.*, **1996**, vol. 158, 170.
- [24] A. M. W. C. Rhodes, G.J. Hutchings, C. Rhodes, G. J. Hutchings, and A. M. Ward, "water gas shift reaction, finding the mechanistic boundary," *Catal. Today*, **1995**, vol. 23, 43.
- [25] N. E. Amadeo and M. A. Laborde, "Hydrogen Production From the Low-Temperature Shift Reaction : Kinetics and Simulation of the Industrial Reactor Cp," **1995**, vol. 20, 949.
- [26] G. K. Boreskov, "Forms of oxygen bonds on the surface of oxidation catalysts," *Discuss. Faraday Soc.*, **1966**, vol. 41, 263.
- [27] M. I. Temkin, *The Kinetics of Some Industrial Heterogeneous Catalytic Reactions*, Academic P. New York.
- [28] E. Fiolitakis and H. Hofmann, "Dependence of the Kinetics of the Low-Temperature Water Gas Shift Reaction on the Catalyst Oxygen Activity as Investigated by Wavefront Analysis," *J. Catal.*, **1983**, vol. 80, 328.
- [29] David R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, 84th edition 2003-2004, CRC Press.
- [30] H. Bohlbro, *An Investigation on the Conversion of Carbon Monoxide with Water Vapour over Iron Oxide Based Catalysts*, Haldor Top., **1969**. Copenhagen.
- [31] O. Levenspiel, *Chemical Reaction Engineering*, Third Edit., **1999**. .
- [32] C. P. P. Singh and D. N. Saraf, "Simulation of High-Temperature Water-Gas Shift Reactors," *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **1977**, vol. 16, 313.
- [33] B. Smith R J, M. Loganathan, M. S. M. Shantha, and R. Smith, "A review of the water gas shift reaction kinetics," *Int. J. Chem. React. Eng.*, **2010**, vol. 8.
- [34] A. Nakhaei Pour, M. R. Housaindokht, J. Zarkesh, and S. F. Tayyari, "Water-gas-shift kinetic over nano-structured iron catalyst in Fischer–Tropsch synthesis," *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, **2010**, vol. 2, 79.
- [35] C. Rhodes, B. P. Williams, F. King, and G. J. Hutchings, "Promotion of Fe₃O₄/Cr₂O₃ high temperature water gas shift catalyst," *Catal. Commun.*, **2002**, vol. 3, 381.
- [36] C. Ovesen and B. Clausen, "A microkinetic analysis of the water–gas shift reaction under industrial conditions," *J. Catal.*, **1996**, vol. 180, 170.
- [37] O. Thinon, F. Diehl, P. Avenier, and Y. Schuurman, "Screening of bifunctional water-gas shift catalysts," *Catal. Today*, **2008**, vol. 137, 29.
- [38] T. van Herwijnen and W. A. De Jong, "Kinetics and mechanism of the CO shift on Cu/ZnO : 1. Kinetics of the forward and reverse CO shift reactions," *J. Catal.*, **1980**, vol. 63, 83.

Chapitre 5 : Modélisation cinétique de la réaction de conversion du gaz à l'eau haute température et basse température.

- [39] Y. Amenomiya and G. Pleizier, "Alkali-Promoted Alumina Catalysts," *J. Catal.*, **1982**, vol. 76, 345.
- [40] T. Van Herwijnen, "On the kinetics and mechanism oh the CO-Shift conversion on a copper/Zinc oxide catalyst.", Rotterdam, **1973**.

Liste des figures et tableaux

• Figures

Figure 1 : variation de la longueur du lit catalytique.	185
Figure 2 : tests de limitations diffusionnelles externes sur des fractions d'une mousse catalytique 45 ppi (1/4, 1/2, 2/2 et 1). (Conversion thermodynamique de CO = 67,5 %).	186
Figure 3 : tests de limitations diffusionnelles externes sur des fractions d'une mousse catalytique 30 ppi (1/4, 1/2 et 2/2). (Conversion thermodynamique de CO = 67,5 %).	187
Figure 4 : Constante thermodynamique en fonction de la température.	190
Figure 5 : Courbe de partage : Conversion expérimentale de CO comparée à sa valeur calculée à 450 °C, catalyseur haute température.	195
Figure 6 : Courbe de partage : Conversion expérimentale de CO comparée à sa valeur calculée à 300 °C, catalyseur basse température.	198
Figure 7 : $\ln(K)$ en fonction de $1/T$, catalyseur à base de fer.	201
Figure 8 : $\ln(K)$ en fonction de $1/T$, catalyseur basse température.	201
Figure 9 : Courbe de partage : Conversion expérimentale de CO comparée à sa valeur calculée à 450 °C avec le modèle de Temkin, catalyseur haute température.	206
Figure 10 : Courbe de partage : Conversion expérimentale de CO comparée à sa valeur calculée à 300 °C avec le modèle de Temkin, catalyseur basse température.	209
Figure 11 : Courbe de partage : Conversion expérimentale de CO comparée à sa valeur calculée à 450 °C-avec le modèle de Fiolitakis et Hofmann, catalyseur haute température.	211
Figure 12 : Courbe de partage : Conversion expérimentale de CO comparée à sa valeur calculée à 300 °C avec le modèle de Fiolitakis et Hofmann, catalyseur basse température.	213
Figure 13 : Courbe de partage : Conversion expérimentale de CO comparée à sa valeur calculée avec le modèle réaction de surface.	217
Figure 14 : Courbe de partage : Conversion expérimentale de CO comparée à sa valeur calculée avec le modèle adsorption de CO.	220

• Tableaux

Tableau 1 : Valeurs tabulées de $\Delta_f H^0$, S^0 et C_p^0 [29].	189
Tableau 2 : Constantes cinétiques expérimentales à 450 °C calculées à l'aide des ordres de réaction de la littérature [12].	193
Tableau 3 : Ordres de réaction calculés et comparés aux ordres de réaction de la littérature [12].	194

Chapitre 5 : Modélisation cinétique de la réaction de conversion du gaz à l'eau haute température et basse température.

Tableau 4 : Constantes cinétiques expérimentales à 300 °C calculées à l'aide des ordres de réaction de la littérature.	197
Tableau 5 : Ordres de réaction calculés et comparés aux ordres de réaction de la littérature.	197
Tableau 6 : Constante cinétique en fonction de la température (250-350 °C et 450-500 °C) et du temps de résidence (0,38-1,00 s).	200
Tableau 7 : Constantes cinétiques expérimentales avec $\gamma = 0,433$ à 450 °C.	205
Tableau 8 : Facteur γ calculé et comparé au facteur γ de la littérature à 450 °C.	205
Tableau 9 : Constantes cinétiques expérimentale avec $\gamma = 0,087$.	207
Tableau 10 : Facteur γ calculé et comparé au facteur γ de la littérature à 300 °C.	208
Tableau 11 : Pseudo constantes cinétiques (sans unités) après ajustement grâce au solveur Excel pour le modèle de Fiolitakis et Hofmann, catalyseur haute température.	210
Tableau 12 : Constantes cinétiques après ajustement grâce au solveur Excel pour le modèle de Fiolitakis et Hofmann, catalyseur basse température	212
Tableau 13 : Constantes cinétiques après ajustement grâce au solveur Excel avec le modèle réaction de surface.	216
Tableau 14 : Constantes d'adsorption calculées et comparées aux valeurs issues de la littérature, modèle réaction de surface.	216
Tableau 15 : Constantes cinétiques après ajustement grâce au solveur Excel avec le modèle adsorption de CO.	218
Tableau 16 : Constantes d'adsorption calculées par ajustement grâce au solveur Excel avec le modèle adsorption de CO.	219

Chapitre 6 : Validation du catalyseur Cu/CeO₂/30ppi pour une utilisation en sortie de réacteur de gazéification de la biomasse.

I. Introduction

L'étude des catalyseurs haute température et basse température a permis de déterminer la méthode de préparation la plus adaptée pour les dépôts de wash-coat et de phase catalytique dans l'optique d'une transposition à grande échelle. Les tests de réactivité des catalyseurs indépendamment puis en couplage haute et basse températures ont permis de déterminer les conditions opératoires idéales pour l'utilisation de nos catalyseurs optimisés. Il est possible dans ces conditions d'atteindre les valeurs thermodynamiques. Cependant, les limites imposées par le projet UNIfHY (couts et temps de préparation des catalyseurs et de fabrication des réacteurs, perte de charge dans le système de purification des gaz). ont conduit au choix d'utiliser uniquement le catalyseur basse température. C'est donc le catalyseur à base de cuivre qui sera adapté à plus grande échelle. La mise en place d'un seul réacteur permet d'ajuster le temps de résidence sur une gamme de temps beaucoup plus large pour augmenter la conversion de CO et le gain d'H₂ et se rapprocher de la thermodynamique. Cela facilite aussi la mise à grande échelle des catalyseurs grâce à la préparation d'un seul type de catalyseur. Enfin, l'utilisation d'un seul réacteur va limiter d'autant plus la perte de charge dans le système.

I.1. Objectifs

Le catalyseur basse température à base de cuivre contenant 4,5 à 5,0 % de cuivre et 7,0 à 9,6 % de CeO₂ sur un support 30ppi optimisé dans le chapitre 4 est choisi pour le changement d'échelle. Cette étape doit mener à la préparation d'un catalyseur comportant les mêmes caractéristiques que celles du catalyseur petite échelle. Des caractérisations par microscopie optique, pesées, diffraction des rayons X, analyses BET et réduction en température programmée permettront de définir les similitudes ou différences dues au changement d'échelle.

I.2. Présentation des catalyseurs grande échelle

Le lit catalytique est composé de huit à dix mousses catalytiques cylindriques (figure 1) assemblées dans le réacteur pour une longueur totale du lit catalytique de 240 à 300 cm.

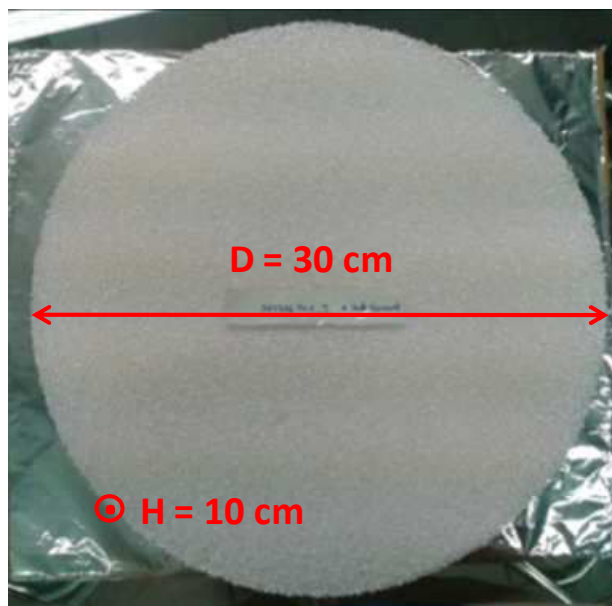


Figure 1 : Mousse grande échelle.

Ces mousses sont composés l'alumine et possèdent une porosité 30 ppi comme dans le cas des mousses petite échelle. Leur grande taille leur confère une grande fragilité et les rend difficile à manipuler.

II. Synthèse à grande échelle du catalyseur Cu/CeO₂/30ppi

II.1. Montage d'imprégnation et méthode de synthèse

Un système a été développé pour l'imprégnation de la cérine puis du cuivre dans des conditions similaires à celles du laboratoire (figure 2).

Un bras et un vérin sont reliés à un support en PVC qui soutient la mousse grâce à des câbles de fluorocarbure. Le fluorocarbure est préféré au nylon pour sa bonne résistance à l'acidité des solutions d'imprégnation et au poids de la mousse remplie de solution. La mousse est descendue dans la solution d'imprégnation pendant 1 heure puis remontée. La mousse est alors égouttée jusqu'à ce que la solution en surplus soit évacuée des pores. La solution d'imprégnation peut être utilisée à plusieurs reprises, jusqu'à diminution de la quantité de cérine ou de cuivre déposée.

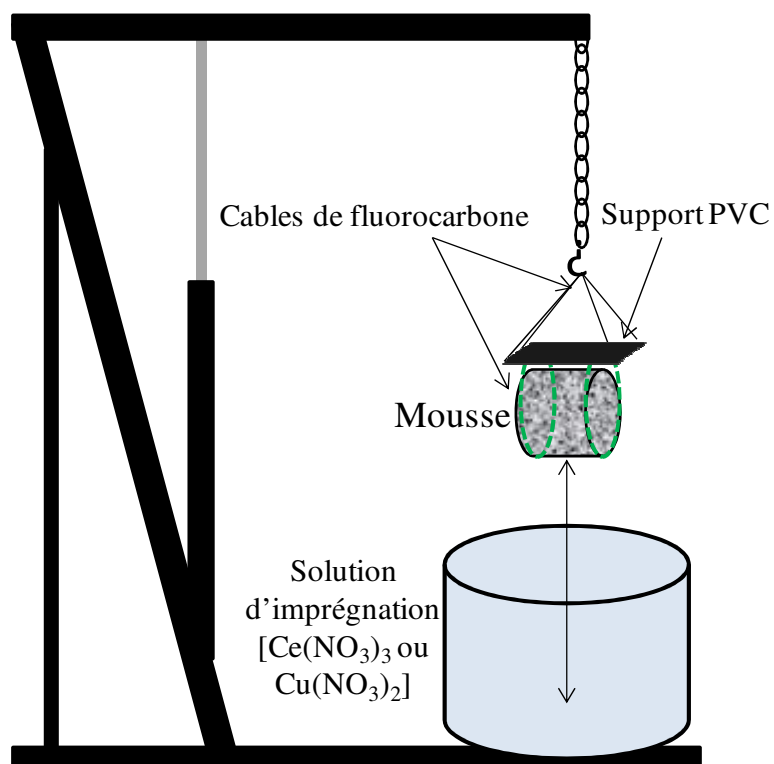


Figure 2 : Montage pour l'imprégnation du catalyseur grande échelle.

Un moteur rotatif relié à une pince trois doigts permet le séchage sous rotation de la mousse de la même manière que pour la petite échelle (figure 3). Des chauffages soufflants sont disposés de chaque côté de la mousse.

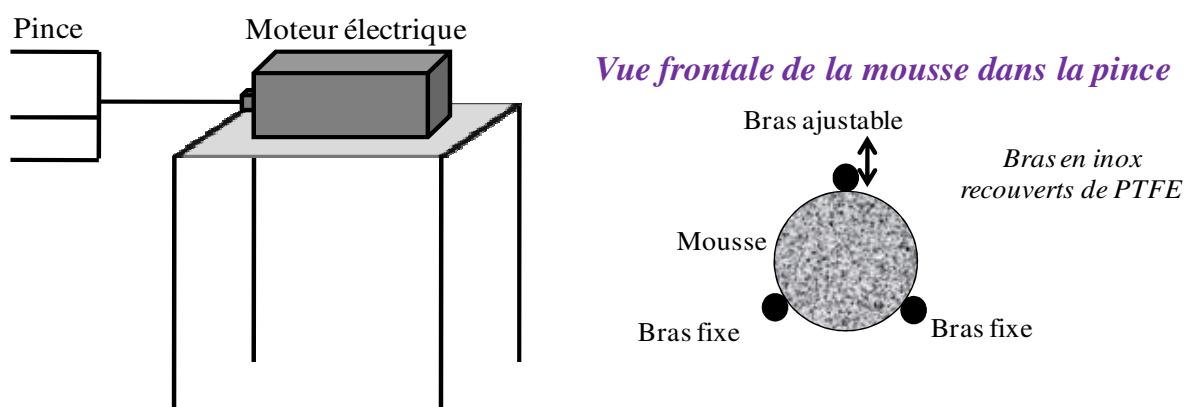


Figure 3 : Montage pour le séchage du catalyseur grande échelle.

Les bras de la pince trois doigts sont recouverts de PTFE pour une meilleure résistance à l'acidité des solutions d'imprégnation. L'une des pinces est réglable pour un maintien optimal de la mousse lors de la rotation. Le séchage est terminé dans une étuve chauffée à 100 °C.

II.2. Dépôt du wash-coat

L'utilisation d'une concentration de 0,87 mol/L de nitrate de cérium dans l'eau égale à celle utilisée pour les imprégnations des mousses petite échelle ne permet pas le dépôt de la quantité désirée de cérine (tableau 1 synthèses 1 et 2). L'augmentation de la concentration à 1,73 mol/L mène à un dépôt plus important de 7,8% et c'est donc cette concentration en nitrate de cérium qui sera utilisée pour les imprégnations grande échelle.

Tableau 1 : Pourcentages de CeO₂ déposés en fonction de la concentration de la solution d'imprégnation et du temps de séchage sur le bras rotatif.

Synthèse	Concentration de la solution de sel de cérium (mol/L)	Temps de séchage sur le bras rotatif (h)	masse de cérine déposée (%)
1	0,87	10	3,2
2	0,87	3	2,4
3	1,73	3	7,8

L'influence du temps de séchage est étudiée sur l'homogénéité du dépôt de wash-coat (synthèses 1 et 3).

II.2.1. Homogénéité

Un temps de séchage sur le bras rotatif de 10 h mène à un dépôt de cérine très inhomogène (figure 4).



Figure 4 : Homogénéité du dépôt de wash-coat 3,2%CeO₂/30ppi (synthèse 1 tableau 1).

L'extérieur de la mousse montre des différences de couleur avec un dépôt de cérine nettement moins important au centre de la surface externe. Le dépôt de cérine est aussi mal réparti à l'intérieur de la mousse, la couleur blanche du cœur de celle-ci traduit la présence du dépôt en très faible quantité.

Un temps de séchage plus court (3h) sur le bras rotatif mène à une plus grande homogénéité du dépôt (figure 5). La couche de cérine est mieux répartie à l'extérieur et à l'intérieur de la mousse.



Figure 5 : Homogénéité du dépôt de wash-coat 2,4%CeO₂/30ppi (synthèse 2 tableau 1).

Un temps de séchage de 3h sur le bras rotatif sera donc utilisé pour la préparation du catalyseur grande échelle.

II.2.2. Tests d'accroche

La perte de masse totale après test d'accroche (tableau 2) est supérieure à celle des catalyseurs petite échelle (0 à 5 %)

Tableau 2 : Pertes de masse de cérine après les tests d'accroche dans l'eau puis le n-heptane.

Masse de cérine (%)	Perte de masse dans l'eau (%)	Perte de masse dans le n-heptane (%)	Perte de masse totale (%)
8	10	3	13

La fragilité excessive des mousses grande échelle rend la mesure de la perte de masse plus difficile ce qui pourrait expliquer la perte de masse totale plus importante lors des tests d'accroche.

II.3. Dépôt de la phase catalytique

La concentration de nitrate de cuivre de 1,65 mol/L déjà utilisée pour l'imprégnation des catalyseurs petite échelle ne permet pas le dépôt de la quantité désirée de cuivre (synthèse 4 tableau 3). L'augmentation progressive de la concentration mène à une augmentation de la quantité déposée jusqu'à une quantité de cuivre suffisante (6,0 %) en présence de 3,00 mol/L de nitrate de cuivre (synthèse 6).

Tableau 3 : Pourcentages de cuivre déposée en fonction de la concentration de la solution d'imprégnation.

Synthèse	masse de cérine déposée (%)	concentration de la solution de sel de cuivre (mol/L)	masse de cuivre déposée (%)
4	7,8	1,65	2,5
5	8,6	2,85	3,5
6	8,8	3,00	6,0

II.3.1. Homogénéité

Le dépôt de cuivre obtenu en présence de 1,65 mol/L de nitrate de cuivre semble homogène à l'extérieur du catalyseur mais la section montre une importante variation de couleur. Le cuivre n'est pas déposé de manière uniforme à l'intérieur de la mousse et de grandes zones sont beaucoup moins chargées en cuivre. Cette concentration mène donc à une faible charge en cuivre et une répartition inhomogène du catalyseur.



Figure 6 : Homogénéité du dépôt de cuivre 2,5%Cu/7,8%CeO₂/30ppi (synthèse 4 tableau 3).

L'utilisation d'une concentration plus importante (2,85 mol/L) mène à un dépôt plus homogène à l'intérieur de la mousse (figure 7). Des variations de couleur sont toujours présentes mais la répartition de cuivre est meilleure qu'en présence d'une solution d'imprégnation moins concentrée.

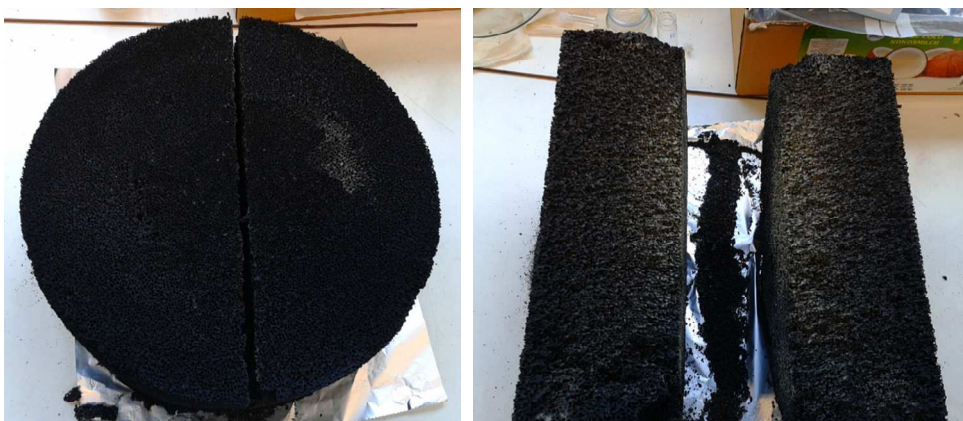


Figure 7 : Homogénéité du dépôt de cuivre 3,5%Cu/8,6%CeO₂/30ppi (synthèse 5 tableau 3).

L'augmentation de la concentration de la solution d'imprégnation mène à un dépôt plus homogène. C'est donc la concentration la plus importante qui sera utilisée (3,00 mol/L).

II.3.2. Tests d'accroche

La perte de masse observée dans le cas du wash-coat était plus importante (13 %) que lors de l'étude des catalyseurs petite échelle. Il est important de vérifier que cela n'influence pas l'accroche du cuivre.

Tableau 4 : Pertes de masse de cuivre après les tests d'accroche dans l'eau puis le n-heptane.

Masse de cuivre (%)	Perte de masse dans l'eau (%)	Perte de masse dans le n-heptane (%)	Perte de masse totale (%)
5	16	9	25

La perte de masse de 25 % est similaire à ce qui était observé pour les catalyseurs petite échelle (autour de 22 %), indiquant que la perte de masse plus importante du wash-coat ne perturbe pas l'accroche du cuivre.

III. Validation de la synthèse à grande échelle

III.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X permet de vérifier la présence des mêmes phases sur les catalyseurs petite échelle et grande échelle et de s'assurer que le changement d'échelle ne provoque pas d'augmentation de la taille des cristallites.

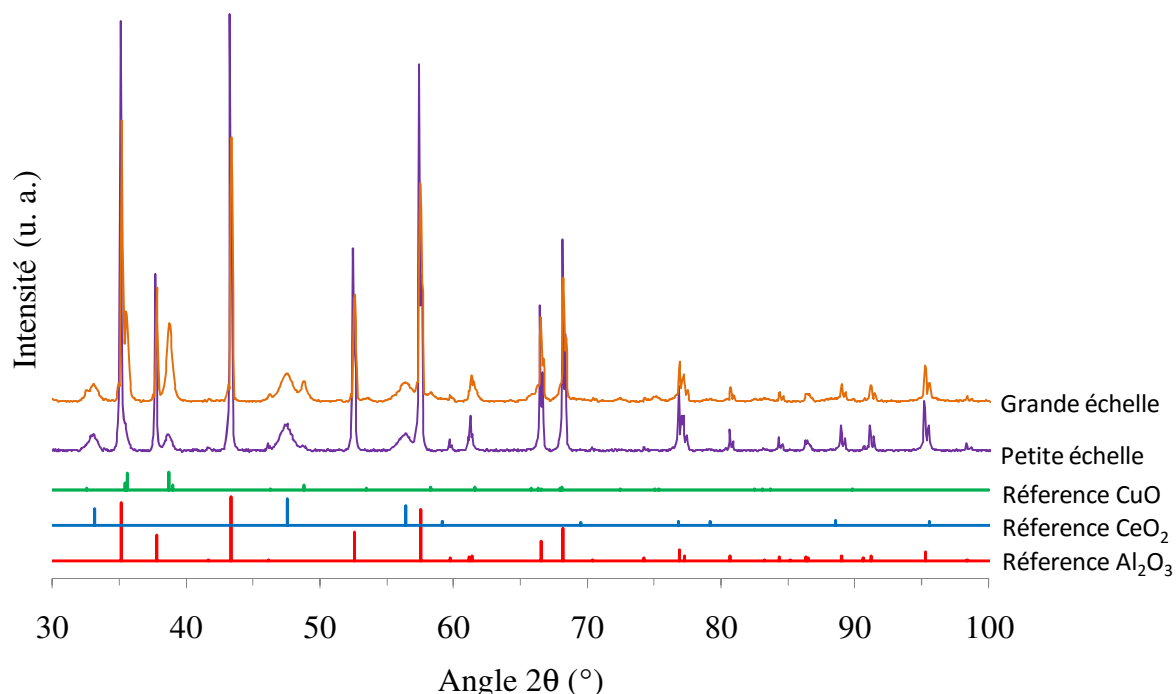


Figure 8 : Diffractogrammes comparés d'un catalyseur grande échelle 5,0%Cu/10,0%CeO₂/30ppi, d'un catalyseur petite échelle 4,4%Cu/9,6%CeO₂/30ppi avec les références Al₂O₃ (10-0173), CeO₂ (65-5923) et CuO (89-5895).

Les raies de diffraction de l'alumine, de la cérine et de l'oxyde de cuivre sont présentes sur le diffractogramme de la mousse grande échelle comme sur celui de la mousse petite échelle. Il apparaît que la présence de CuO est plus visible dans le cas de la mousse grande échelle.

La taille des particules de cérine du catalyseur grande échelle est de 11 nm comme dans le cas des catalyseurs petite échelle (11 nm en moyenne).

III.2. Analyse de surface par la méthode Brunauer- Emmett-Teller (BET)

La surface spécifique d'une mousse grande échelle enduite uniquement de cérine est comparée à celle d'une mousse enduite de cuivre (tableau 5).

Le dépôt de cérine mène à une forte augmentation de la surface spécifique par rapport à la mousse nue.

Une légère diminution de la surface spécifique est constatée après le dépôt du cuivre. Ce phénomène était aussi observé dans le cas des catalyseurs petite échelle, mais la surface spécifique du catalyseur grande échelle reste légèrement inférieure à celle du catalyseur petite échelle (4,5%Cu/9,6%CeO₂/30ppi S_{BET} 7,5 m²/g).

Tableau 5 : Surface spécifique déterminée par méthode BET, comparaison de la mousse nue, du catalyseur grande échelle enduit de cérine et du catalyseur grande échelle enduit de cuivre et cérine.

masse de cérine (%)	masse de cuivre (%)	Surface BET (m ² /g)
-	-	<1
8,2	-	7,2
10,0	5,0	5,4

Des tests catalytiques avec les catalyseurs grande échelle permettraient de mesurer l'influence de cette diminution de surface spécifique sur l'activité du catalyseur.

III.3. Réduction en température programmée (TPR)

La réduction en température programmée est d'abord réalisée sur la mousse grande échelle enduite de cérine (figure 9).

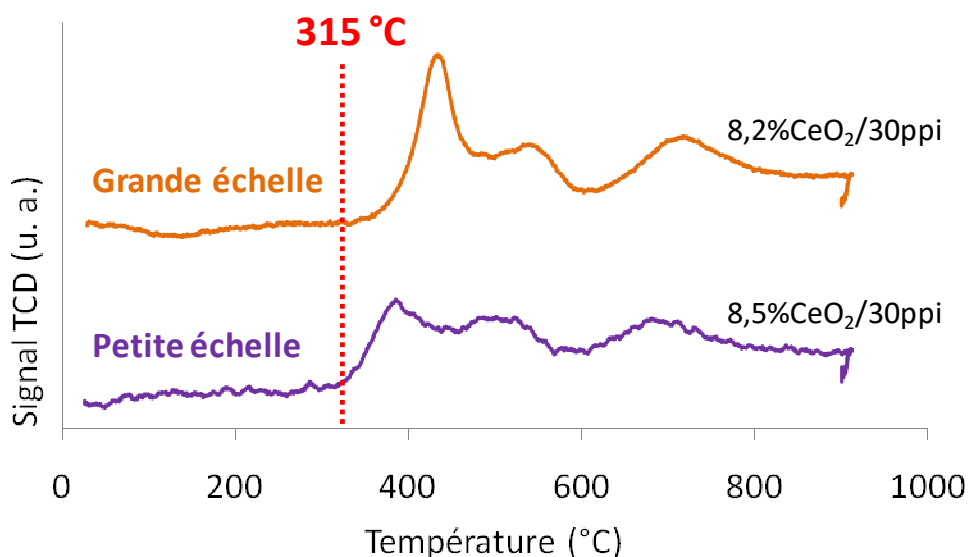


Figure 9 : Réduction en température programmée des mousses grande échelle et petite échelle enduites de cérine.

Le profil de réduction est similaire à celui de la mousse petite échelle enduite de cérine. La réduction de la cérine de la mousse grande échelle ne débute qu'après 315 °C (425 °C réduction de la cérine de surface) et se poursuit jusqu'à 900 °C (à partir de 600 °C réduction de la cérine massique).

La réductibilité de la mousse grande échelle enduite de wash-coat est de 15 %, ce qui est similaire à la réductibilité de la mousse petite échelle enduite de cérine (15 %).

Le profil de réduction en température programmée du catalyseur grande échelle est présenté figure 10 et comparé au profil du catalyseur petite échelle.

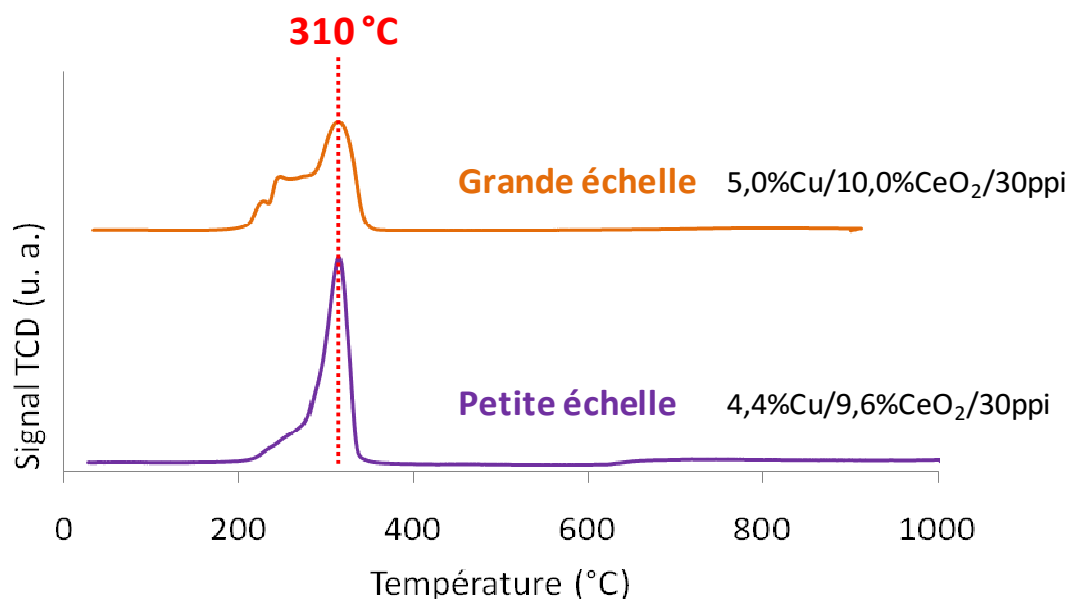


Figure 10 : Réduction en température programmée des mousses grande échelle et petite échelle enduites de cérine et d'oxyde de cuivre.

Le profil de réduction du catalyseur grande échelle est plus détaillé que celui du catalyseur petite échelle. La réduction en Cu⁰ est totale au-dessus de 310 °C, ce qui est similaire à la mousse petite échelle. Les étapes de réduction plus nombreuses pour le catalyseur grande échelle peuvent être liées à une plus mauvaise répartition de la taille des particules de cuivre que pour le catalyseur petite échelle et à la formation d'agglomérats liés à la synthèse à grande échelle. Les particules les plus petites se réduisent plus rapidement que les particules de taille plus importante et cela provoque un échelonnement dans le profil de réduction. Néanmoins, la température utilisée lors de la réactivité devrait permettre d'activer le catalyseur *in situ* comme cela a été le cas pour les catalyseurs petite échelle.

La réductibilité du catalyseur grande échelle est calculée en soustrayant la réductibilité de la cérine en fonction de sa teneur dans l'échantillon. Elle s'élève à 90 % ce qui est légèrement inférieur à la réductibilité du catalyseur petite échelle (>100 %).

IV. Conclusions

La préparation des catalyseurs grande échelle est basée sur les méthodes de dépôt développées pour les catalyseurs petite échelle. Les concentrations des solutions d'imprégnation de nitrate de cérium et de nitrate de cuivre sont plus importantes pour

aboutir à un dépôt équivalent aux catalyseurs petite échelle. Le temps de séchage a aussi dû être adapté pour une bonne homogénéité des catalyseurs grande échelle.

Les analyses par diffraction des rayons X montrent des raies de diffraction plus visibles pour le catalyseur grande échelle mais une taille de particule de cérine similaire à celle du catalyseur petite échelle. Les analyses par méthode BET montrent une surface spécifique légèrement inférieure à celle du catalyseur petite échelle. La réduction en température programmée montre une réductibilité plus faible que celle du catalyseur petite échelle mais confirme la température de réduction de l'oxyde de cuivre en cuivre métallique à 310 °C comme pour le catalyseur petite échelle, la réduction du catalyseur devrait donc aussi se produire *in situ* en présence du mélange réactionnel.

Les catalyseurs grande échelle seront intégrés au système de purification des gaz en sortie du gazéifieur pilote 1MW de l'ENEA en Italie et leur activité sera étudiée et comparée à celle des catalyseurs petite échelle. Des caractérisations après test par DRX, TPO et XPS seront aussi réalisées.

Liste des figures et tableaux

• Figures

Figure 1 : Mousse grande échelle.	230
Figure 2 : Montage pour l'imprégnation du catalyseur grande échelle.	231
Figure 3 : Montage pour le séchage du catalyseur grande échelle.	231
Figure 4 : Homogénéité du dépôt de wash-coat 3,2%CeO ₂ /30ppi (synthèse 1 tableau 1).	232
Figure 5 : Homogénéité du dépôt de wash-coat 2,4%CeO ₂ /30ppi (synthèse 2 tableau 1).	233
Figure 6 : Homogénéité du dépôt de cuivre 2,5%Cu/7,8%CeO ₂ /30ppi (synthèse 4 tableau 3).	235
Figure 7 : Homogénéité du dépôt de cuivre 3,5%Cu/8,6%CeO ₂ /30ppi (synthèse 5 tableau 3).	235
Figure 8 : Diffractogrammes comparés d'un catalyseur grande échelle 5,0%Cu/10,0%CeO ₂ /30ppi, d'un catalyseur petite échelle 4,4%Cu/9,6%CeO ₂ /30ppi avec les références Al ₂ O ₃ (10-0173), CeO ₂ (65-5923) et CuO (89-5895).	236
Figure 9 : Réduction en température programmée des mousses grande échelle et petite échelle enduites de cérine.	238
Figure 10 : Réduction en température programmée des mousses grande échelle et petite échelle enduites de cérine et d'oxyde de cuivre.	239

• Tableaux

Tableau 1 : Pourcentages de CeO ₂ déposés en fonction de la concentration de la solution d'imprégnation et du temps de séchage sur le bras rotatif.	232
Tableau 2 : Pertes de masse de cérine après les tests d'accroche dans l'eau puis le n-heptane.	233
Tableau 3 : Pourcentages de cuivre déposée en fonction de la concentration de la solution d'imprégnation.	234
Tableau 4 : Pertes de masse de cuivre après les tests d'accroche dans l'eau puis le n-heptane.	236
Tableau 5 : Surface spécifique déterminée par méthode BET, comparaison de la mousse nue, du catalyseur grande échelle enduit de cérine et du catalyseur grande échelle enduit de cuivre et cérine.	237

Conclusion générale et perspectives

I. Conclusion générale

Cette thèse a été réalisée dans le cadre du projet européen UNIfHY UNIQUE gasifier for hydrogen production, FP7/2007-2013, n° d'agrément 299732) [1] qui a pour objectif la production d'hydrogène pur en continu par vapogazéification de la biomasse et purification des gaz produits pour une utilisation dans des piles à combustible à membrane échangeuse d'ions.

Nous avons contribué à ce projet par l'élaboration de catalyseurs pour la réaction de conversion du gaz à l'eau à haute température et à basse température. Ces catalyseurs respectivement à base de fer et de cuivre, sont déposés sur des mousses d'alumine qui permettent de limiter la perte de charge dans le système afin de faciliter le travail en amont à pression atmosphérique. Le dépôt d'un wash-coat de cérine permet d'augmenter la surface spécifique du support [2][3] pour conduire à un dépôt plus important de phase catalytique, une meilleure accroche de celle-ci et une meilleure dispersion des particules de catalyseur [2][4][5]. La cérine possède aussi une capacité à stocker l'oxygène qui permet de conserver le catalyseur sous sa forme oxydée et/ou de limiter le cokage au cours de la réaction [6][7].

Le développement et l'étude des catalyseurs ont été réalisés en plusieurs étapes :

• L'élaboration et l'étude des catalyseurs à base de fer

La préparation des catalyseurs à base de fer a été réalisée par imprégnation par voie humide, cette méthode a permis des dépôts de cérine et de fer homogènes et bien ancrés.

La diffraction des rayons X a mis en évidence les phases présentes (alumine, cérine et hématite), l'XPS a confirmé la présence d'hématite dans l'échantillon avant test. La faible taille des cristallites de cérine et d'hématite (respectivement 9 et 25 nm) doit mener à une bonne activité du catalyseur et l'insertion d'une part de fer dans la maille de la cérine (diminution du paramètre de maille) permet d'améliorer les capacités de stockage d'oxygène de la cérine après réduction du catalyseur.

La technique BET a montré une augmentation de la surface spécifique avec le dépôt de wash-coat. La surface spécifique augmente encore avec le dépôt de fer lorsque la charge en

cérine est faible mais diminue après dépôt du fer lorsque la charge en cérine est importante. Une surface spécifique importante permet un bon contact entre le gaz et le catalyseur.

La réduction en température programmée a montré une température de réduction compatible avec une activation *in-situ* dans les conditions de réactivité (450 °C, mélange gazeux réductible). La réductibilité des échantillons est importante.

La microscopie électronique à balayage a montré la présence de particules de cérine et d'hématite sur l'ensemble de la surface des échantillons. Les particules de cérine n'ont pas une répartition de taille homogène contrairement aux particules d'hématite mais sont dispersées sur l'ensemble de l'échantillon.

Les tests de réactivité ont montrés qu'une augmentation de la température de réaction permet d'améliorer la conversion de CO et le gain d'H₂. Lorsque la température utilisée dépasse 550 °C, la conversion de CO et le gain d'H₂ sont limités par les valeurs thermodynamiques.

L'étude de l'influence du rapport H₂O/CO a montré qu'un rapport de 2 est optimal. L'augmentation du rapport H₂O/CO mène à une forte diminution de la quantité de carbone formé au cours de la réaction et à une réduction de sa stabilité thermique. De plus, une quantité d'eau importante mène à un facteur de réduction largement inférieur à 1,2 qui maintient le catalyseur sous sa forme oxydée.

Les catalyseurs déposés sur un support 30 ppi possèdent une activité par gramme de phase active au moins équivalente à celle des catalyseurs 45 ppi et l'augmentation du temps de résidence permet d'obtenir des conversions de CO et gains d'H₂ similaires pour les deux porosités, plus proches des valeurs thermodynamiques. Un support 30 ppi mène aussi à des pertes de charge plus faibles.

L'activité catalytique varie peu avec la charge en cérine tant que celle-ci n'influe pas sur la perte de charge. Une augmentation de la charge en fer ne conduit pas à de meilleurs résultats et une charge en fer de 5-6 % massiques est suffisante pour obtenir une bonne activité du catalyseur.

Ces résultats ont été utilisés pour la modélisation cinétique en présence du catalyseur à base de fer.

• **L'élaboration et l'étude des catalyseurs à base de cuivre**

Deux méthodes ont été utilisées pour la préparation des catalyseurs à base de cuivre : l'imprégnation par voie humide (WI) et la combustion de nitrate et urée (UNC).

La diffraction des rayons X a mis en évidence les phases présentes (alumine, cérine et oxyde de cuivre), la faible taille des cristallites de cérine (10 nm) qui doit permettre une bonne activité du catalyseur ainsi que la variation du paramètre de maille de la cérine après dépôt du cuivre se traduisant par une amélioration des capacités de stockage d'oxygène de la cérine du fait de l'insertion partielle du cuivre dans le réseau cristallin de la cérine.

La technique BET a montré une légère diminution de la surface spécifique avec le dépôt de cuivre.

La réduction en température programmée a montré que la présence de cérine diminue la température de réduction de CuO en Cu^0 . Les catalyseurs préparés par WI sur supports 45 ppi se réduisent à plus faible température que les 30 ppi mais la préparation par UNC permet de diminuer la température de réduction sur supports 30 ppi. La température de réduction de chaque catalyseur est compatible avec une activation *in-situ* à 300 °C. La réductibilité des échantillons est élevée même si la méthode de préparation WI mène à une réductibilité plus élevée que la méthode UNC. L'augmentation du rapport Cu/CeO_2 mène aussi à une diminution de la réductibilité.

Les tests de réactivité ont montré qu'une augmentation de la température conduit à une amélioration de la conversion de CO et du gain d' H_2 . Une température de 300 °C permet l'activation *in-situ* des catalyseurs sans nécessité d'une pré-réduction comme prédit par TPR.

L'augmentation du temps de résidence mène à une amélioration de la conversion de CO et du gain d' H_2 .

L'étude de la teneur en cuivre a montré qu'un optimum est atteint en présence de 5,4 % de cuivre et 9,3 % de cérine ($\text{Cu}/\text{CeO}_2 = 0,6$). C'est cette composition qui conduit au meilleur contact cuivre-cérine.

La méthode UNC ne mène pas à de meilleurs résultats que la méthode WI. La méthode WI étant plus facile à mettre en œuvre, elle est utilisée pour la suite de l'étude.

Lors des réactions de couplage, nous avons finalisé l'optimisation des paramètres opératoires dans le but d'obtenir une conversion de CO et un gain d'H₂ aussi proches que possible des valeurs thermodynamiques. Ces résultats ont été utilisés pour la modélisation cinétique en présence du catalyseur à base de cuivre.

L'augmentation de la température du réacteur à haute température comme du réacteur à basse température conduit à l'augmentation de la conversion de CO et du gain d'H₂. L'augmentation du rapport H₂O/CO du réacteur à basse température conduit aussi à une amélioration de la conversion de CO et du gain d'H₂. Les meilleurs résultats, les plus proches des valeurs thermodynamiques, sont obtenus en présence du réacteur à haute température à 500 °C, du réacteur à basse température à 350 °C et d'un rapport H₂O/CO de 3 dans le réacteur à basse température.

• **La modélisation cinétique en présence des catalyseurs à haute température et à basse température**

Une loi de puissance a tout d'abord été utilisée pour décrire les cinétiques de réaction en présence des catalyseurs à base de fer comme de cuivre. Les ordres de réaction de chaque réactif et produit et la constante cinétique ont été calculés. La constante cinétique est de $1,45 \cdot 10^{-04} \text{ mol} \cdot \text{bar}^{-1.51} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ en présence du catalyseur à base de fer à 450 °C et de $9,69 \cdot 10^{-04} \text{ mol} \cdot \text{bar}^{-1.51} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ en présence du catalyseur à base de cuivre à 300 °C.

L'énergie d'activation a été calculée grâce aux constantes cinétiques issues de la loi de puissance. L'énergie d'activation est de 125,1 kJ/mol en présence du catalyseur à base de fer et de 54,3 kJ/mol en présence du catalyseur à base de cuivre.

Des modèles cinétiques plus complexes ont été étudiés pour décrire de manière plus précise la cinétique de réaction et tenir compte du mécanisme réactionnel. Le modèle de Fiolitakis et Hofmann est le plus apte à décrire la cinétique de réaction en présence du catalyseur à base de fer. Il se base sur un mécanisme de type oxydo-réduction et tient compte de constantes cinétiques qui représentent la vitesse de réduction et d'oxydation du catalyseur par les gaz présents. Le modèle réaction de surface est basé sur un mécanisme de type Langmuir-Hinshelwood et considère que la réaction de surface est l'étape limitante. Il est le plus adapté à la cinétique de réaction en présence du catalyseur à base de cuivre.

• **Le transfert vers la grande échelle (gazéifieur 1 MW)**

Le développement et l'étude des catalyseurs petite échelle a permis de définir une méthode de préparation pour le transfert à grande échelle ainsi que les caractéristiques importantes que doit posséder le catalyseur (masse de cérine et de cuivre, phases présentes et taille des cristallites, surface spécifique, réductibilité et températures de réduction). L'adaptation de la concentration des solutions d'imprégnation et du temps de séchage a mené au transfert à grande échelle du catalyseur 6,0%Cu/8,8%CeO₂/30ppi.

Les caractérisations ont été comparées à celles du catalyseur petite échelle.

La diffraction des rayons X confirme que la taille des cristallites de cérine est similaire à celle du catalyseur petite échelle.

La technique BET montre que la surface spécifique du catalyseur grande échelle est légèrement inférieure à celle du catalyseur petite échelle.

Par réduction en température programmée indique que la réductibilité est plus faible que celle du catalyseur petite échelle mais que la température de réduction en cuivre métallique est cohérente avec une réduction *in-situ* du catalyseur comme dans le cas du catalyseur petite échelle.

Les caractérisations du catalyseur grande échelle montrent qu'il est difficile de procéder au changement d'échelle. Le catalyseur grande échelle a été intégré au système de purification des gaz à la sortie du gazéifieur pilote 1MW de l'ENEA en Italie pour étudier son activité, les résultats pourront être comparés à ceux observés pour les catalyseurs petite échelle.

II. Perspectives

Suite aux tests en sortie du gazéifieur pilote 1 MW, des caractérisations après test devront être réalisées par diffraction des rayons X, oxydation en température programmée et spectrométrie photoélectronique X et pourront être comparées aux caractérisations après-test réalisées lors de l'étude des catalyseurs petite échelle. Cela permettra de mieux cerner les paramètres qui influencent l'activité catalytique et de vérifier les similitudes avec le

catalyseur petite échelle. La modélisation cinétique de la réaction en présence du catalyseur petite échelle à base de cuivre sera confrontée aux résultats du catalyseur grande échelle.

Dans l'unité de purification des gaz, un catalyseur à base de ZnO sera inclus pour éliminer H₂S, qui pourraient endommager irréversiblement le catalyseur à base de cuivre. Une étude d'empoisonnement du catalyseur par H₂S a été débutée et nécessiterait d'être menée plus en avant.

Lors de l'étude des méthodes de préparation des catalyseurs, nous avons montré qu'un wash-coat de cérine-zircone est plus difficile à déposer sur le support car la méthode de préparation de ce type de wash-coat (pseudo-solgel) ne permet pas dans notre cas un dépôt homogène. L'étude d'autres méthodes de préparation et de dépôt facilitant la formation d'une solution solide comme la cérine-zircone permettrait d'améliorer encore les propriétés de stockage d'oxygène du wash-coat par rapport à la cérine simple.

Nous avons montré qu'une partie du catalyseur (fer et cuivre) s'insère dans la maille de la cérine lors de l'étape de calcination ou pendant la réduction du catalyseur inhérente à la réactivité. Cela peut provoquer une diminution du paramètre de maille de la cérine (Fe ou Cu plus petits que Ce) ou une augmentation du paramètre de maille de la cérine relative à la formation d'espèces Ce³⁺ qui augmentent les capacités d'échange d'oxygène du matériau, il est donc difficile de conclure par DRX sur la part de métal insérée dans la maille de la cérine et sur les effets de cette insertion sur les propriétés de stockage d'oxygène. Des analyses approfondies par Mössbauer permettraient une meilleure compréhension des liens Fe-Ce dans nos catalyseurs et une quantification de la part de métal inséré dans la maille de cérine.

Aucune désactivation des catalyseurs à base de cuivre n'a été observée en fonction du temps, nous n'avons donc pas réalisé d'analyse par TPO après test pour quantifier le dépôt de carbone comme cela a été fait pour le catalyseur à base de fer. Il serait pourtant intéressant de réaliser cette analyse après test en présence d'échantillons contenant différentes charges en cérine et en cuivre afin de relier la quantité de carbone présente sur le catalyseur après test avec la présence plus ou moins importante de lacunes d'oxygène qui aident à l'élimination du carbone lors des tests catalytiques.

Références bibliographiques

- [1] "<http://www.unifhy.eu>."
- [2] H. C. Yao and Y. F. Yu Yao, "Ceria in Automotive Exhaust Catalysts," *J. Catal.*, **1984**, vol. 86, 254.
- [3] S. Letichevsky, C. A. Tellez, R. R. De Avillez, M. I. P. Da Silva, M. A. Fraga, and L. G. Appel, "Obtaining CeO₂–ZrO₂ mixed oxides by coprecipitation: role of preparation conditions," *Appl. Catal. B Environ.*, **2005**, vol. 58, 203.
- [4] G. Motors, "Interaction of Cerium Oxide with Noble Metals," **1979**, vol. 143, 131.
- [5] A. M. Duarte de Farias, D. Nguyen-Thanh, and M. A. Fraga, "Discussing the use of modified ceria as support for Pt catalysts on water–gas shift reaction," *Appl. Catal. B Environ.*, **2010**, vol. 93, 250.
- [6] K. Z. Li, H. Wang, Y. G. Wei, and D. X. Yan, "Selective Oxidation of Carbon Using Iron-Modified Cerium Oxide," *J. Phys. Chem. C*, **2009**, vol. 113, 15288.
- [7] L. Tang, D. Yamaguchi, N. Burke, D. Trimm, and K. Chiang, "Methane decomposition over ceria modified iron catalysts," *Catal. Commun.*, **2010**, vol. 11, 1215.

Annexes

Annexe 1

Conditions opératoires, calcul de la constante cinétique et des ordres de réaction de la loi de puissance en présence du catalyseur à base de fer. Température 450 °C.

Test	P_{CO}^e	$P_{H_2O}^e$	$P_{CO_2}^e$	$P_{H_2}^e$	RT (s)	Conversion de CO expérimentale (%)
1	0,149	0,217	0,104	0,260	1,00	17
2	0,149	0,299	0,104	0,260	1,00	22,5
3	0,149	0,448	0,104	0,260	1,00	29,8
4	0,108	0,217	0,104	0,260	1,00	8,5
5	0,087	0,217	0,104	0,260	1,00	8,4
6	0,072	0,217	0,104	0,260	1,00	8,9
7	0,176	0,351	0,111	0,305	1,00	19,3
8	0,176	0,351	0,100	0,305	1,00	20
9	0,176	0,351	0,070	0,305	1,00	21,5
10	0,108	0,217	0,104	0,340	1,00	17,2
11	0,176	0,351	0,122	0,305	1,00	20,6
12	0,194	0,282	0,135	0,338	1,00	7,9
13	0,176	0,351	0,127	0,305	0,38	11,4
14	0,176	0,351	0,122	0,305	0,70	15
15	0,176	0,351	0,122	0,305	1,00	21,4

Annexe 2

Conditions opératoires, calcul de la constante cinétique et des ordres de réaction de la loi de puissance et calcul de la constante cinétique et des autres constantes des modèles complexes en présence du catalyseur à base de cuivre. Température 300 °C.

Test	P_{CO}^e	$P_{H_2O}^e$	$P_{CO_2}^e$	$P_{H_2}^e$	RT (s)	Conversion de CO expérimentale (%)
1	0,159	0,319	0,151	0,326	1,00	41,8
2	0,115	0,231	0,210	0,391	1,00	31,2
3	0,107	0,214	0,218	0,406	1,00	31,4
4	0,123	0,179	0,224	0,417	1,00	22,4
5	0,103	0,310	0,188	0,350	1,00	39,2
6	0,085	0,201	0,300	0,361	1,00	23,8
7	0,085	0,201	0,180	0,481	1,00	25
8	0,085	0,321	0,180	0,361	1,00	37,8
9	0,080	0,400	0,160	0,250	1,00	53,3
10	0,085	0,201	0,180	0,240	1,00	26,1
11	0,085	0,201	0,030	0,481	1,00	29,2

Annexe 3

Conditions opératoires, calcul de la constante cinétique et des autres constantes des modèles complexes en présence du catalyseur à base de fer. Température 450 °C.

Test	P_{CO}^e	$P_{H_2O}^e$	$P_{CO_2}^e$	$P_{H_2}^e$	RT (s)	Conversion de CO expérimentale (%)
1	0,149	0,217	0,104	0,260	1,00	16,7
2	0,149	0,299	0,104	0,260	1,00	21,0
3	0,149	0,448	0,104	0,260	1,00	26,9
4	0,108	0,217	0,104	0,260	1,00	9,2
5	0,087	0,217	0,104	0,260	1,00	8,8
6	0,072	0,217	0,104	0,260	1,00	8,4
7	0,176	0,351	0,122	0,305	1,00	20,1
8	0,176	0,351	0,111	0,305	1,00	19,4
9	0,176	0,351	0,100	0,305	1,00	20,4
10	0,176	0,351	0,070	0,305	1,00	23,8
11	0,108	0,217	0,104	0,340	1,00	8,6
12	0,176	0,351	0,122	0,305	1,00	21,0
13	0,194	0,282	0,135	0,338	1,00	16,6
14	0,176	0,351	0,127	0,305	0,38	9,3
15	0,176	0,351	0,122	0,305	0,70	16,0
16	0,176	0,351	0,122	0,305	1,00	21,0

Développement de catalyseurs pour la réaction de conversion du gaz à l'eau dans le cadre de la production d'hydrogène par vapogazéification de la biomasse.

Résumé

Le projet Européen UNIfHY a vu le jour dans une optique de production d'hydrogène à partir de biomasse pour le remplacement des énergies fossiles. La purification des gaz produits par la gazéification de la biomasse permet l'obtention d'hydrogène pur pour une utilisation dans les piles à combustible. Cette thèse s'inscrit dans ce projet avec pour but le développement de catalyseurs Fe/CeO₂ et Cu/CeO₂ déposés sur des supports de mousse céramique pour la réaction de conversion du gaz à l'eau à haute et basse températures, de manière à augmenter la production d'hydrogène et diminuer la perte de charge dans le système. Les principaux objectifs de la thèse sont la synthèse et les caractérisations des catalyseurs à base de fer et de cuivre, l'optimisation des conditions réactionnelles dans la limite du cadre fixé par le projet, la modélisation cinétique en présence des catalyseurs Fe/CeO₂ et Cu/CeO₂ et la transposition à grande échelle des catalyseurs pour une utilisation en réacteur pilote.

Mots clés : Catalyse hétérogène, Hydrogène, Conversion du gaz à l'eau, Mousses céramiques.

Résumé en anglais

The UNIfHY European project was launched in an optic of producing hydrogen from biomass to replace fossil fuels. Purification of gases produced by biomass gasification allows obtaining pure hydrogen which can be used in fuel cells. This thesis takes part in this project with the development of Fe/CeO₂ and Cu/CeO₂ catalysts deposited on ceramic foam supports for high temperature and low temperature water gas shift reaction to increase the production of hydrogen and decrease the pressure drop in the system. The main objectives of this thesis are the synthesis and characterizations of iron and copper based catalysts, the optimization of reaction conditions within the limits of the framework set by the project, the kinetic modeling of the reaction in the presence of Fe/CeO₂ and Cu/CeO₂ catalysts and the scale-up of catalysts to use them in a pilot reactor.

Keywords: Heterogeneous catalysis, Hydrogen, Water gas shift, Ceramic foams.