

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'enseignement supérieur et la recherche scientifique



## Mémoire

Présenté à

**L'UNIVERSITE ABOUBEKR BELKAID-TLEMCEM**



FACULTE DES SCIENCES  
DÉPARTEMENT DE CHIMIE

*MAGISTER*

En Chimie

Option : *Catalyse et Chimie Fine*

Par

M<sup>lle</sup> *BENYAHIA Nacera*

**Préparation et Caractérisation de  
Catalyseurs pour la Production Embarquée  
d'Hydrogène à partir du Méthanol**

Soutenu le : 22/ 06/2006 devant le jury composé de

- Président : **Mr B. BENYOUCEF**, Professeur - U.A.B. Tlemcen  
Examineurs : **Mr A. BENGUEDDACH**, Professeur - U. ORAN. Es-Sénia  
: **Mr A. CHOUKCHOU-BRAHAM**, Professeur - U.A.B. Tlemcen  
Rapporteur : **Mr R. BACHIR**, Maître de conférences - U.A.B Tlemcen  
Rapporteur : **Mme S. MERAD BEDRANE**, Maître assistante - U.A.B. Tlemcen

## DEDICACES

*Je dédie ce travail*

*À mes très chers parents qui m'ont toujours soutenue tout au long de mes études ;  
pour leur amour et leur sacrifices.*

*À mes frères et mes sœurs*

*À toute ma famille et tous mes amis (es)*

*À tous ceux qui me sont chers*

## Remerciements

*Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique «L.C.S.C.O» de l'Université Abou Bekr Belkâd de Tlemcen ; sous la direction de Monsieur R.Bachir, Maître de Conférences et Madame S.Merad-Bedrane, Maître Assistante.*

*Je remercie chaleureusement Monsieur R.Bachir, Maître de Conférences à l'Université de Tlemcen. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance ainsi que pour l'aide qu'il m'a apporté au cours de mon travail.*

*J'adresse mes sincères remerciements à Madame S.Merad - Bedrane, Maître Assistante à l'Université de Tlemcen, pour m'avoir fait profiter de sa grande culture scientifique et de m'avoir aidée, guidé et conseillée tout au long de mon travail.*

*Je remercie vivement Monsieur B. Benyoucef, Professeur à l'Université de Tlemcen d'avoir accepté de juger mon travail, ainsi que pour l'honneur qu'il me fait de présider ce jury.*

*Je tiens à remercier très sincèrement Monsieur A.Bengueddach, Professeur à l'Université d'Oran Es-Senia pour m'avoir facilité la réalisation des analyses DRX au sein de son laboratoire ainsi qu'au laboratoire de Matériaux Catalytiques et Catalyse en Chimie Organique à l'Université de Montpellier. Merci également pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de juger ce travail.*

*Mes remerciements s'adressent également à Monsieur A.Choukchou-Braham, Professeur à l'Université de Tlemcen et Directeur du laboratoire pour avoir accepté de juger mon travail.*

*Je ne saurais oublier tous les membres du Laboratoire LCSCO, qui m'ont toujours témoigné sympathie et gentillesse ; que tous veuillent bien trouver ici, l'expression de ma reconnaissance et de mon amitié.*

# Sommaire

<b>INTRODUCTION</b> .....	<b>1</b>
<b>CHAPITRE I : Rappels bibliographiques</b> .....	<b>4</b>
1. Introduction .....	6
2. Pile à combustible .....	7
2. 1. Historique .....	7
2. 2. Les différents types de piles .....	7
2. 3. Principe de la pile H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> .....	8
3. Hydrogène .....	10
3. 1. Généralités .....	10
3. 2. Applications de l'hydrogène .....	11
3. 3. Technologies de production de l'hydrogène .....	12
3.3.1. Production de H <sub>2</sub> à partir de l'eau .....	13
3.3.2. Production de H <sub>2</sub> à partir des combustibles fossiles .....	14
3.3.3. Production de H <sub>2</sub> à partir du nucléaire .....	17
3.3.4. Production de H <sub>2</sub> à partir des énergies renouvelables .....	18
4. Choix du méthanol .....	18
4. 1. Synthèse du méthanol .....	21
4. 2. Production d'hydrogène à partir du méthanol .....	23
4.2.1. Décomposition .....	23
4.2.2. Oxydation partielle .....	24
4.2.3. Vaporeformage .....	24
4.2.4. Reformage autotherme .....	24
5. Le vaporeformage du méthanol .....	25
5. 1. Procédé .....	25
5. 2. Thermodynamique .....	26
5. 3. Catalyseurs .....	26
5. 4. Mécanisme .....	31
5.4.1. Décomposition du méthanol puis réaction de gaz à l'eau (WGSR) ---	31
5.4.2. Non formation de CO au cours de la réaction .....	32
5.4.3. Le vaporeformage puis la décomposition du méthanol .....	33

5.4.4. Le vaporeformage puis la réaction inverse de WGS	34
6. Conclusion	34
<b>CHAPITRE II : Partie expérimentale</b>	<b>36</b>
1. Préparation des catalyseurs	37
1. 1. Préparation des supports	37
1. 2. Précurseurs métalliques	37
1. 3. Imprégnation	39
1. 4. Coprécipitation	39
2. Traitements thermiques	40
2. 1. Dispositif expérimental	40
2. 2. Mode opératoire	41
3. Réaction catalytique	42
3. 1. Appareillage	42
3. 2. Conditions expérimentales	43
3. 3. Procédure	45
3. 4. Calcul de la conversion	45
3. 5. Analyse des produits	46
3.5.1. Etalonnage de la boucle d'injection	47
3.5.2. Calcul le volume de l'hydrogène contenu dans la boucle	48
<b>CHAPITRE III : Caractérisation par DRX</b>	<b>49</b>
1. Introduction	50
a) Principe	50
b) Appareillage-Mesure	50
c) Identification des phases cristallographiques	51
d) Estimation de la taille des cristallites	51
2. Caractérisation des supports	52
2. 1. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	52
2. 2. MgO	53
2. 3. ZnO	54
3. Caractérisation des catalyseurs	55
3. 1. Catalyseurs supportés sur Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	55
3. 2. Catalyseurs supportés sur MgO	57
3. 3. Catalyseurs supportés sur ZnO	59
3.3.1. Influence du précurseur sur la structure	61

<b>CHAPITRE IV: Etude de la réaction de vaporeformage du méthanol</b> -----	<b>64</b>
1. Tests préliminaires -----	65
a) Réaction à blanc -----	65
b) Choix du diluant -----	66
c) Influence du prétraitement -----	66
d) Influence de la masse de catalyseur -----	67
e) Influence de la teneur en métal -----	68
f) Influence du sel précurseur -----	69
g) Influence de la méthode de préparation -----	70
2. Résultats -----	71
2. 1. Catalyseurs à base de rhodium -----	71
2. 2. Catalyseurs à base de palladium -----	72
2. 3. Catalyseurs à base de cuivre -----	73
2. 4. Catalyseurs à base de cobalt -----	75
2. 5. Catalyseurs à base de nickel -----	76
3. Discussion -----	78
<b>CONCLUSION GENERALE</b> -----	<b>80</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b> -----	<b>83</b>

# *Introduction Générale*

Depuis quelques décennies, la communauté scientifique accorde de plus en plus d'intérêt à la qualité de vie sur notre planète. Actuellement, le secteur des transports figure parmi les plus grands responsables de pollution atmosphérique. Dans les grandes métropoles, le secteur automobile produit plus d'un tiers de toutes les émissions de CO<sub>2</sub>, principal gaz à effet de serre, dont l'accumulation en atmosphère engendre le réchauffement global de la terre.

Une prise de conscience générale de l'impact de cette pollution sur l'homme et l'environnement a abouti à des négociations internationales (Rio-1992, Kyoto-1997, La Haye-2000, Johannesburg-2002) visant à prendre des mesures urgentes pour limiter les émissions de gaz à effet de serre dans l'atmosphère.

Lors de la première conférence mondiale tenue à Rio en 1992, 153 pays ont ratifié la convention cadre de l'O.N.U sur le changement climatique, ayant pour objectif la stabilisation des émissions de gaz à effet de serre de l'an 2000 au même niveau qu'en 1990. Ces engagements ont été prolongés au sommet de Kyoto (1997) pour la période 2008-2012 [1].

Pour tenir de tels engagements, et avec un parc automobile mondial sans cesse croissant, diverses solutions à court et moyen terme ont été envisagées.

Les pétroliers d'une part, les constructeurs automobiles d'autre part, ont œuvré pour l'optimisation des carburants (sans plomb, sans soufre), l'optimisation du moteur thermique et la mise en place des convertisseurs catalytiques.

Cependant, face à des normes anti-pollution allant de plus en plus vers " Zéro émissions", des solutions technologiques et énergétiques durables sont nécessaires.

L'une des voies possibles est le développement du moteur électrique, à base de pile à combustible H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> pour remplacer à long terme le moteur thermique. En effet, la réaction ne produit que de l'eau et de l'énergie électrique. Mais cette technologie nécessite une alimentation en continu par l'hydrogène produit in situ (à bord du véhicule) et qui doit être d'une grande pureté et notamment exempt de CO (<10ppm) [2].



Aujourd'hui, des combustibles liquides notamment les alcools (méthanol, éthanol) sont les plus prometteurs pour la production embarquée d'hydrogène pour application pile à combustible [3].

L'objectif principal de notre travail est l'étude de la réaction de vaporeformage du méthanol issu de la biomasse.

Dans un premier temps, nous présenterons une partie bibliographique concernant l'historique de la pile à combustible, l'importance de l'hydrogène en tant que vecteur énergétique ainsi qu'une partie consacrée au vaporeformage du méthanol.

Le deuxième chapitre portera sur la partie expérimentale à savoir les méthodes de préparation des catalyseurs monométalliques, ainsi que les conditions opératoires des tests catalytiques.

Dans le troisième chapitre, nous aborderons les résultats des analyses de DRX des échantillons préparés, nous discuterons par la suite des résultats des tests catalytiques de la réaction de vaporeformage du méthanol lors du chapitre IV.

Enfin, nous terminons avec la discussion des résultats et la conclusion générale.

***Chapitre I :***  
***Rappels Bibliographiques***

Ce chapitre est consacré à une étude bibliographique qui permettra de très rapidement comprendre l'enjeu que représente l'utilisation de l'hydrogène issu de la biomasse (méthanol) comme source d'énergie du futur. Ce chapitre comprend :

- une introduction justifiant la nécessité de remplacer les sources d'énergies actuelles par d'autres sources respectueuses de l'environnement.
- l'historique de la pile à combustible.
- des généralités sur l'hydrogène (propriétés, applications, technologies de production...).
- un exemple de vaporeformage du gaz naturel.
- une étude sur l'utilisation du méthanol comme combustible pour la production embarquée d'hydrogène par la réaction de vaporeformage catalytique.

## 1. INTRODUCTION

A la fin des années 60, la région de Los Angeles, présentait une situation telle qu'il devenait urgent que des mesures soient prises pour y remédier. Il s'agissait de combattre le célèbre «smog», résultat d'une circulation automobile intense, une humidité élevée et peu de vent conduisant à une concentration de composés organiques, peroxydes et soufrés dans l'atmosphère. Ce brouillard toxique est à l'origine de nombreux problèmes respiratoires chez la population [4].

Actuellement, l'énergie mondiale est fortement basée sur les combustibles fossiles (pétrole, charbon...) en tant que principale source de production de l'électricité. Toutefois cette énergie fossile, bien que relativement peu chère, est très polluante et de plus limitée.

Il est donc nécessaire de chercher des solutions énergétiques durables, rentables et non polluantes.

Le tableau ci-dessous présente la répartition de la consommation énergétique mondiale et l'évolution attendue en 2020 :

	1997	2020
<b>Gaz naturel</b>	22,2%	27%
<b>Pétrole</b>	39,5%	37%
<b>Charbon</b>	25,5%	25%
<b>Nucléaire</b>	7,3%	3%
<b>Energies renouvelables (1)</b>	5,5%	8%

(1) hydroélectricité, bois, solaire, éolien, biomasse.

*Tableau I.1: la répartition de la consommation énergétique mondiale et l'évolution attendue en 2020 [1]*

L'une des voies qui suscitent beaucoup d'intérêt est l'hydrogène, en vue d'une application dans un moteur électrique à base de pile à combustible  $H_2/O_2$ .

## 2. PILE A COMBUSTIBLE

### 2.1 Historique

En 1802, sir Humphry Davy découvre le principe de l'électrochimie en construisant une cellule en carbone fonctionnant à haute température avec de l'acide nitrique comme électrolyte.

La première cellule hydrogène-oxygène fut construite en 1839 par Sir William Grove, qui réalisa la réaction inverse de l'électrolyse de l'eau en utilisant des électrodes de platine poreux et de l'acide sulfurique comme électrolyte [5].

En 1889, L.Mond et C.Langer apportent des perfectionnements dans la pile notamment avec l'introduction de catalyseurs (noir de Pt) ou des électrolytes pouvant être contenus dans des matrices poreuses en plâtre ou en amiante.

En 1921, E.Baur mis en évidence l'importance de la cinétique. Il met au point une cellule fonctionnant à haute température (1000°C) avec une anode de carbone, une cathode à base d'oxyde de fer et du carbonate alcalin comme électrolyte. Au début de siècle, l'électrolyte est amélioré : l'introduction de nouveaux matériaux carbonates fondus, oxydes solides, acide phosphorique seront la base des différents types de piles aujourd'hui.

En 1935, le français T.Bacon réalisa la première pile hydrogène-oxygène, qui aboutira en 1953 à la fabrication d'un premier générateur de 1KW électrique. Cette réalisation mis en évidence les différents avantages de cette pile : fonctionnement silencieux, rendement très élevé par rapport au générateur thermique et possibilité d'utilisation en stationnaire comme en traction [1].

### 2.2 Les différents types de piles

Différentes familles de piles à combustible ont été développées. Les piles sont classées selon la nature de leur électrolyte et leur température de fonctionnement. Nous pouvons distinguer six types de piles soit [5,6]:

- Les piles à membranes polymère échangeuses de protons (**PEMFC** Proton Exchange Membranes Fuel Cell)
- Les piles au méthanol direct (**DMFC** Direct Methanol Fuel Cell)
- Les piles à acide phosphorique (**PAFC** Phosphoric Acid Fuel Cell)
- Les piles alcalines (**AFC** Alkaline Fuel Cell)
- Les piles à oxydes solides (**SOFC** Solid Oxide Fuel Cell)
- Les piles à carbonates fondus (**MCFC** Molten Carbonate Fuel Cell)

	PEMFC	DMFC	PAFC	AFC	SOFC	MCFC
	Basse Température			Haute Température		
<b>Température</b>	70 à 100°C	70 à 90°C	150 à 220°C	50 à 250°C	700 à 1050°C	600 à 800°C
<b>Electrolyte</b>	Membrane en polymère solide	Membrane en polymère solide	Acide phosphorique liquide	Potasse (KOH) liquide	Céramique solide	Sel de carbonate fondu
<b>Combustibles possibles</b>	Hydrogène	Méthanol	Hydrogène, gaz naturel (reformage)	Hydrogène	Hydrogène, gaz naturel, méthanol	Hydrogène, gaz naturel, méthanol
<b>Rendement Electrique</b>	30-45%	30-45%	35-45% 75% en cogénération	55-60%	50-55% 70% en cogénération	50-60%
<b>Application</b>	Spatial Transport, Stationnaire, Equipement portable	Transport, Equipement portable	Stationnaire, Cogénération, Transport	Spatial Défense, Equipement portable	Stationnaire, Cogénération	Stationnaire Cogénération

*Tableau I.2: Caractéristiques et applications des différents types de piles à combustible [5].*

### 2.3 Principe de la pile H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>

Le principe de la pile à combustible a été démontré par Gallois William Grove en 1839. Il est généralement décrit comme l'inverse de l'électrolyse de l'eau.

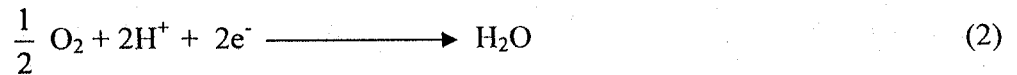
La pile est constituée de deux électrodes (anode et cathode) séparées par un électrolyte ; un matériau qui bloque le passage des électrons mais laisse circuler les ions.

Le réducteur le plus approprié est l'hydrogène (H<sub>2</sub>), l'oxydant : l'air (O<sub>2</sub>).

**A l'anode** : Pôle négatif (-) : l'hydrogène va se transformer en ions H<sup>+</sup> en libérant des e<sup>-</sup> selon la réaction (1) :

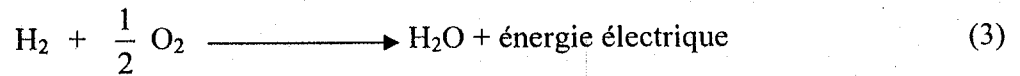


**A la cathode** : Pôle positif (+) : les ions H<sup>+</sup> se combinent aux ions O<sup>-2</sup> constitués à partir de l'oxygène de l'air pour former de l'eau selon la réaction (2) :



C'est le transfert des ions  $\text{H}^+$  et des électrons vers la cathode qui va produire un courant électrique continu et de l'eau à partir de l'hydrogène et de l'oxygène.

La réaction globale (3) s'écrit donc :



La production d'électrons à l'anode et leur consommation à la cathode assure la différence de potentiel qui permet la circulation du courant électrique. La réaction globale dans une pile à combustible  $\text{H}_2/\text{O}_2$  ne produit que de l'eau et de l'énergie électrique

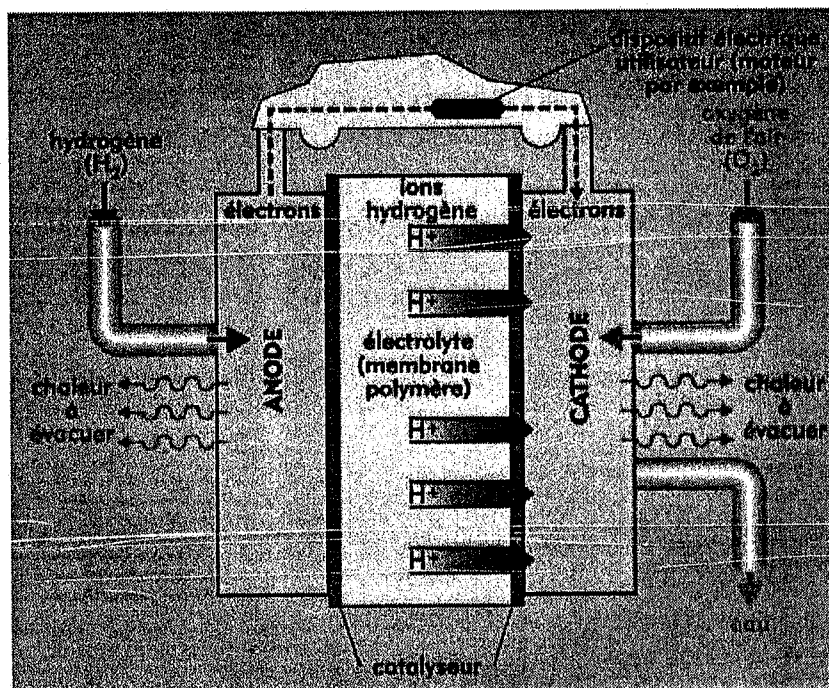


Figure I.1 : Schéma d'une pile à combustible  $\text{H}_2/\text{O}_2$  [7]

Toutefois, cette pile nécessite une alimentation en continue par un hydrogène de grande pureté (notamment exempt de CO).

Nous aborderons dans la deuxième partie de ce chapitre les différentes techniques de production de l'hydrogène et justifierons notre choix de la technique la plus appropriée à l'application dans un moteur électrique.

### 3. HYDROGENE

#### 3.1 Généralités

L'hydrogène doit son nom à Antoine Laurent de Lavoisier, chimiste français. Ce nom est dérivé de la langue grecque, soit *hudôr* pour eau et *gennân* pour générateur. Le nom hydrogène signifie donc « générateur d'eau » [8].

C'est un gaz connu depuis longtemps. En effet les alchimistes l'appelaient l'«*air inflammable*». Ses propriétés furent précisées par le chimiste Anglais Henry Cavendish en 1766 [2], alors que Lavoisier lui donna son nom en 1783 en constatant que sa combustion avec l'oxygène donnait de l'eau [1].

C'est un gaz incolore, inodore et non toxique. Il est le plus léger de tous les corps dans des conditions normales de température et de pression. Il est quatorze fois moins lourd que l'air, sa densité par rapport à l'air étant de 0,07. En conséquence, il a une grande facilité de diffusion à travers les parois métalliques et les substances poreuses.

C'est probablement l'élément le plus abondant de l'univers sous forme combinée mais ne représente que 0,9% en poids de la croûte terrestre.

La molécule d'hydrogène est très stable thermiquement, ce qui explique sa faible réactivité à basse température. Il est donc nécessaire d'amorcer les réactions à chaud ou utiliser un catalyseur qui favorise sa dissociation.

Il possède le pouvoir calorifique massique le plus élevé : 3,39 thermies par kilogramme, soit trois fois celui des hydrocarbures et quatre fois et demi celui du charbon.

C'est après l'hélium, le gaz le plus difficile à liquéfier : sa température de liquéfaction est en effet de - 253°C, c'est un assez bon conducteur de chaleur et d'électricité.

Toutefois, l'hydrogène présente quelques inconvénients. En effet, son emploi exige certaines précautions en raison de :

- sa faible énergie d'inflammation (0,02 m.J contre 0,44 mJ pour CH<sub>4</sub>).
- l'étendue de son domaine d'inflammabilité (4 à 75 % en volume).
- son aptitude à diffuser de part la petitesse de sa taille.
- de plus, son pouvoir calorifique volumique est faible ; à l'état gazeux et à pression atmosphérique, son pouvoir est 3 fois plus faible que celui du méthane et 290 fois plus faible que celui de l'essence. A l'état liquide, ces rapports sont encore de 1 à 2,3 avec CH<sub>4</sub> et de 1 à 3,5 avec l'essence.



Les propriétés thermiques de l'hydrogène sont résumées dans le tableau ci-dessous :

<b>Masse atomique</b>	1,0079 g/mol
<b>Température de solidification</b>	14 K
<b>Température d'ébullition</b>	20,3 K
<b>Densité liquide à (20,3K)</b>	70,79 kg/m <sup>3</sup>
<b>Densité gazeuse à (20,3K)</b>	1,34 kg/Nm <sup>3</sup>
<b>Densité gazeuse à (273K)</b>	0,08988 kg/Nm <sup>3</sup>
<b>PCI (Pouvoir calorifique inférieur)</b>	120 MJ/kg
<b>PCS (Pouvoir calorifique supérieur)</b>	142 MJ/kg
<b>Energie d'évaporation</b>	445 kJ/kg
<b>Energie de liquéfaction</b>	14112 kJ/kg
<b>Cp (293 K)</b>	14,3 kJ/kg K
<b>Cv (293 k)</b>	10,3 kJ/kg K
<b>Température d'auto inflammation dans l'air</b>	858 K
<b>Température de flamme dans l'air</b>	2318 K
<b>Limites d'inflammabilité dans l'air</b>	4-75 (%vol)
<b>Limites de détonabilité dans l'air</b>	13-65 (%vol)
<b>Energie d'inflammation</b>	0,020 mJ

*Tableau I.3: Propriétés thermiques de l'hydrogène [9]*

### 3.2 Applications de l'hydrogène

L'hydrogène est couramment utilisé dans un grand nombre de secteurs industriels : dans l'industrie des corps gras, en électronique, comme carburant et dans les industries chimiques.

#### a - L'industrie des corps gras

Les corps gras insaturés alimentaires (colza, soja, tournesol,...) doivent être hydrogénés afin de les rendre solides à la température ambiante et augmenter leur aptitude à la conservation. Les corps gras non alimentaires sont également hydrogénés pour fabriquer du savon, des lubrifiants, des peintures et des vernis.

#### b - L'industrie électronique

L'hydrogène est utilisé pour l'élaboration de cristaux de semi-conducteurs de silicium.

### c – L'hydrogène carburant

Sa température de flamme très élevée (2700°C) atteinte avec l'oxygène fait que l'hydrogène liquide soit un carburant de choix pour la propulsion des fusées et engins spatiaux.

### d – Les industries chimiques

Les utilisations de l'hydrogène sont très variées dans ce domaine [1, 2, 8]. Nous ne citerons que quelques unes des plus importantes :

- Synthèse de l'ammoniac par réaction avec l'azote pour fabriquer essentiellement des engrais, mais aussi des explosifs, des matières colorantes ou des résines.
- Raffinage : hydrosulfuration des fuels pour éliminer le soufre et hydroraffinage pour produire des essences spéciales.
- Synthèse du méthanol par réaction du gaz à l'eau pour la fabrication de caoutchoucs, de résines et de produits de base pour la synthèse chimique comme l'acide acétique, le chlorure de méthyle, les esters...
- Chimie organique : hydrogénation d'une part d'un certain nombre de matières pour la production de colorants et d'autre part de précurseurs des sulfamides ou des vitamines.
- Chimie minérale : production d'eau oxygénée.

### 3.3. Technologies de production de l'hydrogène

Actuellement, la production mondiale d'hydrogène est de l'ordre de 50 millions de tonnes par an. Bien que l'hydrogène soit très peu utilisé aujourd'hui dans les systèmes énergétiques, il pourrait l'être beaucoup plus dans l'avenir, surtout si les véhicules à pile à combustible étaient commercialisés à grande échelle. Ainsi, le *Committee on Alternatives and Strategies for Future Hydrogen Production and Use* des États-Unis postule, dans un scénario haut, que "les véhicules à piles à combustible accèderaient au plus tard en 2015 au marché des véhicules utilitaires légers où ils concurrenceraient les véhicules électriques classiques et hybrides, qu'ils pourraient détenir 25 % de ce marché vers 2027 et qu'ils remplaceront les véhicules utilitaires légers à essence à l'horizon 2050". Sur la base d'un parc mondial de 300 millions d'automobiles à pile à combustible, la consommation annuelle d'hydrogène nécessaire pour répondre aux seuls besoins énergétiques de ce secteur des transports est estimée à 120 millions de tonnes [10].

Le choix des méthodes de production de l'hydrogène variera selon la disponibilité de la matière de base ou de la ressource, la quantité d'hydrogène exigée et la pureté souhaitée de cet l'hydrogène.

A cet effet, les chercheurs et les industriels développent un éventail de processus pour produire l'hydrogène de manière économiquement et écologiquement satisfaisantes.

Toutes les ressources d'énergies, renouvelables et non renouvelables, sont envisagées pour permettre la production d'hydrogène, qui doit à terme satisfaire la demande en énergie sans peser sur le futur environnemental de notre planète [11].

### 3.3.1 Production de H<sub>2</sub> à partir de l'eau

#### 3.3.1.1 Décomposition thermochimique

Le procédé de dissociation thermochimique de l'eau consiste en une succession de réactions partielles fortement endothermiques mises en oeuvre à des niveaux de température inférieurs (800-1000 °C) [11]. Des milliers de cycles thermochimiques potentiels ont été testés afin d'évaluer leur viabilité et leurs performances pour la production d'hydrogène. De plus, une autre option peut être envisagée, en l'occurrence celle du procédé thermochimique hybride qui combine les réactions thermochimiques et électrolytiques de dissociation de l'eau et permet de mettre en oeuvre des réactions à basse température.

Un apport de chaleur au système est donc nécessaire, ce qui implique l'existence, à proximité, d'importantes sources d'énergies (réacteur à fission, réacteur à fusion...) capables de générer une température d'au moins 1100K. L'utilisation d'un catalyseur permettrait cependant d'augmenter les vitesses de réactions et donc de minimiser le système [2].

#### 3.3.1.2 Electrolyse

Jusqu'aux années 50, l'électrolyse de l'eau était utilisée pour la production d'hydrogène et d'oxygène. Aujourd'hui, l'électrolyse fournit seulement un petit pourcentage de l'hydrogène mondial, lequel est fourni aux applications qui exigent de petits volumes d'hydrogène de grande pureté [11]. Une tension de 1,24 V est exigée pour décomposer l'eau pure à température ambiante et à pression atmosphérique. La tension requise dépend de la température, de la pression, et des propriétés de l'électrolyte [12]. L'efficacité de l'électrolyse approche 65%, quoiqu'en théorie on puisse atteindre 80 ou 85%. Son coût est bien supérieur à celui du reformage en raison du coût de l'électricité. Pour que le procédé soit rentable, il faut une électricité à faible coût, mais l'intérêt est la production sur place supprimant tout problème de transport [9].

### 3.3.1.3 Photocatalyse

La photocatalyse est un procédé de décomposition de l'eau sous l'effet de la lumière et en présence d'un catalyseur. Le rayonnement UV permet simplement d'initier la réaction. Des chercheurs ont montré que le catalyseur Pt-RuO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> est le système le plus actif dans cette réaction [2]. D'autre part, la capacité photo - catalytique de catalyseurs à base d'or et de platine supportés sur titane pour la production d'hydrogène à partir d'éthanol a été étudiée [13].

Il a été prouvé que l'or est impliqué dans l'attraction et le piégeage des photo - électrons, générés dans la réduction des électrons, la formation et la désorption d'hydrogène.

A l'heure actuelle, plusieurs équipes travaillent sur l'utilisation directe du rayonnement solaire en photocatalyse [14].

### 3.3.2. Production de H<sub>2</sub> à partir des combustibles fossiles

#### 3.3.2.1. Décomposition thermique

La décomposition thermique impose un large apport de chaleur. Si le combustible est un hydrocarbure, la réaction conduit à la production d'hydrogène et de carbone.

Cependant des sous produits tels que le méthane et l'éthylène se forment également. La sélectivité est fonction de la température. Plus la température augmente plus la sélectivité en hydrogène est grande. L'application de ce procédé à la production embarquée d'hydrogène pose problème compte tenu du carbone formé au cours de la réaction [2].

#### 3.3.2.2. Reformage catalytique et vapocraquage

Le reformage catalytique est un procédé du raffinage, transformant entre 460 et 520°C, sous pression d'hydrogène, des coupes C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub> en supercarburant sur de catalyseurs composés le plus souvent de platine et de ruthénium déposés sur alumine chlorée [15].

Le procédé a été lancé pour la première fois aux Etats-Unis en 1939. L'objectif principal était de modifier la composition de coupes pétrolières légères afin d'augmenter leur indice d'octane [16]. Il est largement utilisé dans l'industrie chimique pétrolière et permet de produire des quantités importantes d'hydrogène. Les réactions mises en œuvre au cours du reformage catalytique sont nombreuses (déshydrogénation, déshydrocyclisation..). L'ensemble de ces réactions requiert une température de l'ordre de 500°C [2].

Le vapocraquage est un procédé basé sur la pyrolyse des hydrocarbures en présence de vapeur d'eau [17]. Il repose essentiellement sur l'instabilité, à haute température, des paraffines et des naphthènes. Les deux principales réactions sont : la coupure des liaisons C-C et la déshydrogénation donnant lieu à la production d'hydrogène. Cependant, des réactions secondaires de condensation d'oléfines en produits lourds conduisent à la formation de dépôts hydrocarbonés. Ces réactions sont endothermiques et favorisées à haute température.

Ces deux procédés sont très largement utilisés dans le domaine de la pétrochimie. Cependant, si la demande en hydrogène devait augmenter, l'industrie pétrolière ne saurait répondre à cette demande compte tenu de ses besoins propres en constante augmentation [2].

### 3.3.2.3. Craquage catalytique

Le craquage catalytique du méthane sur des catalyseurs métalliques (Ni, Co, Cu) supportés est envisagé comme moyen de production d'hydrogène et en particulier pour les piles à combustible.

Le craquage catalytique, à une température donnée, conduit à la production d'hydrogène exempt de toutes traces de CO et de carbone solide par décomposition de l'hydrocarbure sur les particules métalliques du catalyseur. Une étude économique montre que si le carbone produit peut être récupéré ou utilisé, le procédé pourrait être appliqué à la production d'hydrogène pour pile à combustible [2].

La formation de carbone s'effectue par décomposition de l'hydrocarbure sur les particules métalliques du catalyseur. Ce carbone peut être dissous dans le métal et /ou diffuser sur le support. L'accumulation de carbone en surface des catalyseurs entraîne une rapide désactivation. Il est donc indispensable de périodiquement régénérer le catalyseur par oxydation à l'air (4) :



Ou gazéification à la vapeur d'eau (5):



Il serait envisageable d'utiliser un cycle craquage- régénération (H<sub>2</sub>O) pour un système embarqué. Ce craquage catalytique pourrait même supplanter le vaporeformage en deux points :

-Aucune étape de séparation des produits gazeux n'est nécessaire compte tenu de la pureté de l'hydrogène produit.

-Un meilleur contrôle de la sélectivité est obtenu lors de la gazéification à l'eau.

### 3.3.2.4 Vaporeformage des hydrocarbures

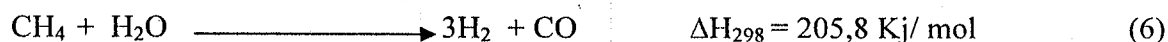
Le procédé de vaporeformage consiste en la conversion, en présence de vapeur d'eau des hydrocarbures ou des alcools en hydrogène [18].

Ce procédé sera plus amplement détaillé par la suite du fait qu'il est le procédé adopté dans notre travail. Néanmoins, nous présentons dans cette partie un exemple, soit le vaporeformage du gaz naturel

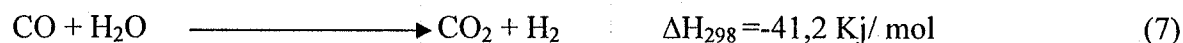
#### Principe

Le gaz naturel contient en majorité du méthane, mais contient aussi du CO<sub>2</sub> et du soufre. Ce dernier doit être d'abord éliminé par désulfuration. Le procédé de vaporeformage se sépare alors en deux réactions : la première est la réaction du méthane avec l'eau qui produit du CO et de H<sub>2</sub>, la seconde est la réaction de Water Gas Shift entre l'eau et le CO qui produit du CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>.

La première réaction du reformage a lieu vers 800-900°C pour une pression de 25 bars. Celle-ci donne un gaz riche en CO et en H<sub>2</sub> contenant aussi du CO<sub>2</sub>.



Il faut ensuite éliminer le CO, pour cela on utilise les réactions de *High Temperature Shift* (à 400°C) et de *Low Temperature Shift* (à 200°C). On obtient alors un gaz contenant essentiellement H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, un peu de CO et de CH<sub>4</sub>.



Cette étape est suivie d'une dernière purification du gaz : *la Pressure Swing Adsorption* (PSA) qui permet d'obtenir de l'hydrogène pur à 99,99%. On peut également purifier le mélange avec des procédés cryogéniques, soit par refroidissement dans des échangeurs, ce qui permet d'obtenir H<sub>2</sub> avec 2 à 5 % de CO, soit par méthanation. Dans ce dernier cas, on élimine d'abord une grande partie du CO<sub>2</sub> en le faisant réagir avec une solution d'hydroxyde de Sodium NaOH (CO<sub>2</sub> se dissout alors sous forme d'ions carbonates). Le CO et le CO<sub>2</sub> restant réagissent ensuite avec H<sub>2</sub> en formant du méthane.

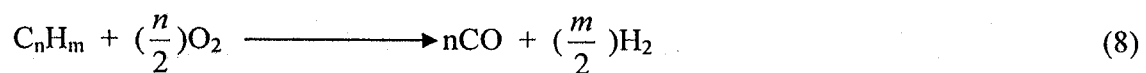
Ces procédés sont aujourd'hui bien maîtrisés. Des unités produisant de 20 à 100.000 m<sup>3</sup>/h existent déjà. Question prix, tout dépend de celui du gaz naturel et des coûts d'investissement. Pour les petites installations, les coûts les plus importants seront les coûts d'investissement, et pour les grosses installations, il s'agira du coût de la matière première [11].

### 3.3.2.5 Oxydation partielle

L'oxydation partielle est également un processus de production maîtrisé. Il s'agit de la réaction entre un carburant (gaz naturel, hydrocarbures légers, voire le charbon) et de l'oxygène.

La réaction d'oxydation partielle peut être catalytique ou non catalytique. Suite à la présence de monoxyde de carbone, celle-ci est suivie d'une purification du gaz. De plus, à l'image du processus de production précédent, on assiste au départ à une purification du carburant qui contient à la base du soufre, du CO<sub>2</sub> et du CO.

La réaction est exothermique et quasi complète. Un préchauffage des réactifs vers 300°C permet d'initier la réaction. La température peut ensuite atteindre 1000 à 1400°C. L'équation globale de la réaction s'écrit [2] :



Enfin, les scientifiques développent actuellement un réacteur à membrane en céramique qui permettrait la séparation simultanée de l'oxygène de l'air et des produits de l'oxydation partielle des matières possibles. S'il est réussi, ce processus pourrait avoir comme conséquence une production améliorée de l'hydrogène comparativement aux unités conventionnelles de reformage [11].

### 3.3.2.6 Reformage autotherme

Le reformage autotherme est une combinaison de l'oxydation partielle et du vaporeformage, le carburant étant mélangé avec de l'air et de l'eau. L'oxydation partielle étant exothermique, il y a dégagement de chaleur qui est utilisée ensuite par le vaporeformage. Au final, aucun apport supplémentaire de chaleur n'est nécessaire. S'en suit également une purification par les réactions de Water Gas Shift. On atteint une très bonne efficacité et plusieurs carburants peuvent être utilisés : le gaz naturel, le méthanol ou des hydrocarbures [11].

### 3.3.3. Production de H<sub>2</sub> à partir du nucléaire

Une autre possibilité de produire l'hydrogène réside dans le nucléaire. Depuis quelques années, des chercheurs étudient et optimisent les réacteurs nucléaires. Ils permettront non seulement une moindre consommation de combustible nucléaire, mais également la fourniture

d'électricité et la production d'hydrogène. Cette technologie ne serait commercialement disponible que vers 2030-2040 [11].

A l'heure actuelle, de grands groupes sont spécialisés dans la production d'hydrogène: Air Liquide (avec Messer Griesheim), Air Products, Linde Gas, Mahler et Praxair, mais plusieurs autres sociétés comme Shell Hydrogen, Norsk Hydro, GHW (MTU, Norsk Hydro et HEW) s'impliquent également vu l'intérêt en perspective ! .

#### 3.3.4. Production de H<sub>2</sub> à partir des énergies renouvelables

L'utilisation des énergies renouvelables pour la production d'hydrogène constitue une voie bénéfique pour l'environnement [8]. La biomasse est considérée comme l'une des énergies renouvelables les plus efficaces et plus abondantes pour la production d'hydrogène [19, 20].

La production d'hydrogène par transformation thermochimique de la biomasse est une voie a priori attrayante qui devrait bénéficier des développements technologiques en cours. Deux technologies permettent de réaliser la conversion de la biomasse en hydrogène : la pyrolyse suivie du vaporeformage des huiles produites et la gazéification atmosphérique ou sous pression. La pyrolyse consiste à porter très rapidement de fines particules de biomasse à 600°C; les huiles ainsi produites sont par la suite réformées à la vapeur d'eau en présence d'un catalyseur. La seconde voie ; la gazéification, présente l'intérêt particulier de produire le gaz de synthèse (CO+H<sub>2</sub>) qui peut être utilisé soit pour la production d'électricité, soit pour la production d'hydrogène [21]. Toutefois, la production d'hydrogène à partir de sources renouvelables est une technologie naissante qui requiert beaucoup de recherche pour son développement et son optimisation.

## **4. CHOIX DU METHANOL**

De nos jours, l'hydrogène est considéré comme un nouveau vecteur énergétique pour le futur. Ceci est essentiellement dû à son utilisation comme carburant dans les piles à combustible ainsi qu'à son impact positif sur l'environnement [22,23]. Différents procédés permettant la production d'hydrogène ont été passés en revue.

Des combustibles liquides tels que les alcools, sont aujourd'hui favorisés par l'industrie automotrice comme porteurs d'hydrogène pour des véhicules à pile à combustible [3,24]. Ils



permettent également la production de mélanges riches en hydrogène, soit par vaporeformage catalytique, soit par oxydation partielle.

Le gaz obtenu contient toutefois beaucoup de CO<sub>2</sub> et de CO et son usage nécessite un traitement d'épuration préalable. Sauf dans le cas l'utilisation dans les piles à haute température, la concentration du CO doit être abaissée à un niveau très bas (quelques ppm). Le CO<sub>2</sub> peut toutefois être conservé pour l'alimentation des piles à électrolyte acide, son élimination n'étant nécessaire que pour les piles alcalines. La mise en œuvre de ces divers procédés est courante au niveau industriel. Mais la réalisation d'installations entièrement automatisées, de petite taille, acceptant des démarrages et des permanentes de charge sans perte de rendement, ni émissions de polluants, reste encore très délicat et incertain [25]. Le tableau I.4 présente une comparaison des propriétés physicochimiques de quelques carburants :

	Hydrogène H <sub>2</sub>	Méthane CH <sub>4</sub>	Ammoniac NH <sub>3</sub>	Methanol CH <sub>3</sub> OH	Ethanol C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	Gazoline C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>
<b>Masse Moléculaire</b>	2,02	16,04	17,03	32,04	46,07	114,2
<b>Point de fusion (°C)</b>	-259,3	-182,4	-77,7	-97,6	-114,1	-107
<b>Point d'ébullition (°C)</b>	-252,9	-161,5	-33,4	64,6	78,5	99,2
<b>Pouvoir calorifique inférieur à 25°C (Kj/mol)</b>	241,8	802,5	316,3	638,5	1275,9	5512,0
<b>Chaleur de vaporisation (Kj/Mol)</b>	0,90	8,19	23,3	35,2	38,6	34,4
<b>Densité du liquide (Kg/m<sup>3</sup>)</b>	77 <sup>-253°C</sup>	423 <sup>-162°C</sup>	682 <sup>-33,4°C</sup>	791 <sup>20°C</sup>	789 <sup>20°C</sup>	690 <sup>25°C</sup>
<b>Chaleur Spécifique 25°C (j mol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>)</b>	28,8	35,5	35,1	81,1	112,3	239,1
<b>Flammibilité limite dans l'air (%)</b>	4-77	4-16	16-27	6-50	3-19	1-6

Tableau I.4: Propriétés de différents carburants [24]

En réalité, les alcools ont été proposés comme combustibles de substitution pour les véhicules à allumage commandé. Des véhicules à alcool existent au Brésil depuis 1931. Pendant la crise du pétrole en 1974, les brésiliens ont élaborés un programme " Pro alcool" afin d'utiliser l'éthanol comme combustible pour les véhicules cycle Otto [4]. De plus, les alcools peuvent être produits à partir de la biomasse qui est une source renouvelable et très abondante du fait qu'elle peut provenir de l'agriculture, des forêts, des algues et même des déchets organiques [8]. Aussi, l'utilisation de la biomasse est écologiquement respectueuse de l'environnement en réduisant les émissions de gaz à effet de serre. La conversion de la biomasse en hydrogène rejette une quantité de CO<sub>2</sub> équivalente au besoin de sa régénération. On parle donc d'un écobilan presque nul [26].

Du point de vue technologique, le biométhanol et bioéthanol constituent une source prometteuse pour la production embarquée d'hydrogène [27,28]. Etant déjà liquides, ils évitent les problèmes liés au stockage de l'hydrogène [29,30].

Bien que l'éthanol soit moins toxique que le méthanol, ce dernier présente de nombreux avantages [28, 31-33] :

- ✓ Basse température de réaction (200-300°C) et pression atmosphérique.
- ✓ Molécule simple avec un rapport molaire de l'hydrogène au carbone élevé.
- ✓ Basse concentration de CO.
- ✓ Aucune liaison C-C réduisant de ce fait la formation des sous produits.
- ✓ Aucune émission des polluants tels que NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>.

Il a été par conséquent, retenu pour faire l'objet de notre étude.

Par ailleurs, un autre avantage d'employer le méthanol comme carburant, et qui devrait être pris en considération, c'est qu'il bénéficie de plusieurs sources de production soit par extraction à partir de gaz naturel [34] ou par fermentation de la biomasse, comme source d'énergie renouvelable. A cet effet, la figure I.2 montre la capacité mondiale de production du méthanol [24] :

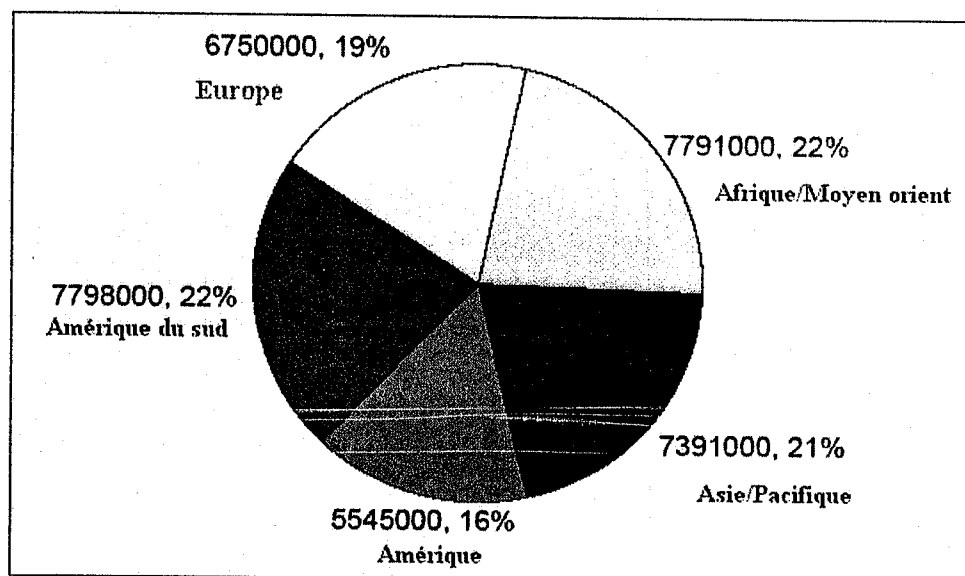
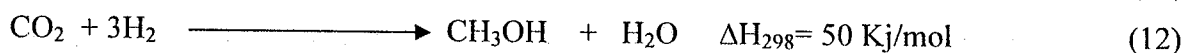
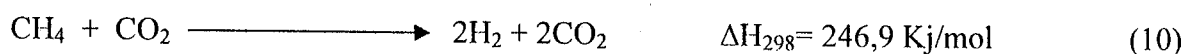
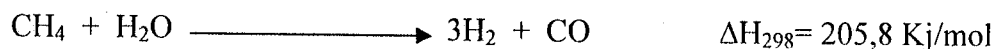


Figure I.2: La capacité mondiale de production du méthanol [24]

#### 4.1. Synthèse du méthanol

La première réalisation de production du méthanol à partir de composés inorganiques a été réalisée vers 1905 lorsque le scientifique français Paul Sabatier proposa que le méthanol puisse être synthétisé par hydrogénation de monoxyde de carbone CO. Le premier processus commercial a été établi en 1923 par BASF à Leuna, Allemagne [24].



L'hydrogénation de CO ou de CO<sub>2</sub> a été étudiée par Sakurai et al, cités par Ivanova [13]. Plusieurs catalyseurs ont été testés à des températures comprises entre 150 et 400°C et à une pression de 8 atm pour l'hydrogénation du CO<sub>2</sub>. Le rendement en méthanol atteint un maximum à 250°C pour le catalyseur supporté sur ZnO. Le catalyseur Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est le plus actif avec une activité comparable à celle du catalyseur conventionnel Cu/ZnO à 250°C. La production du méthanol à partir de CO est moins sélective et plusieurs hydrocarbures sont produits à haute température. La sélectivité est affectée par le choix du support. Les oxydes contenant du zinc sont très actifs et sélectifs pour la synthèse du méthanol, alors que les oxydes de fer ou de titane ont un meilleur rendement en hydrocarbures et pour la réaction du gaz à l'eau inverse.

E.K.Poels et al. [35], ont proposé le mécanisme suivant pour synthétiser le méthanol sur des catalyseurs à base de Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> :

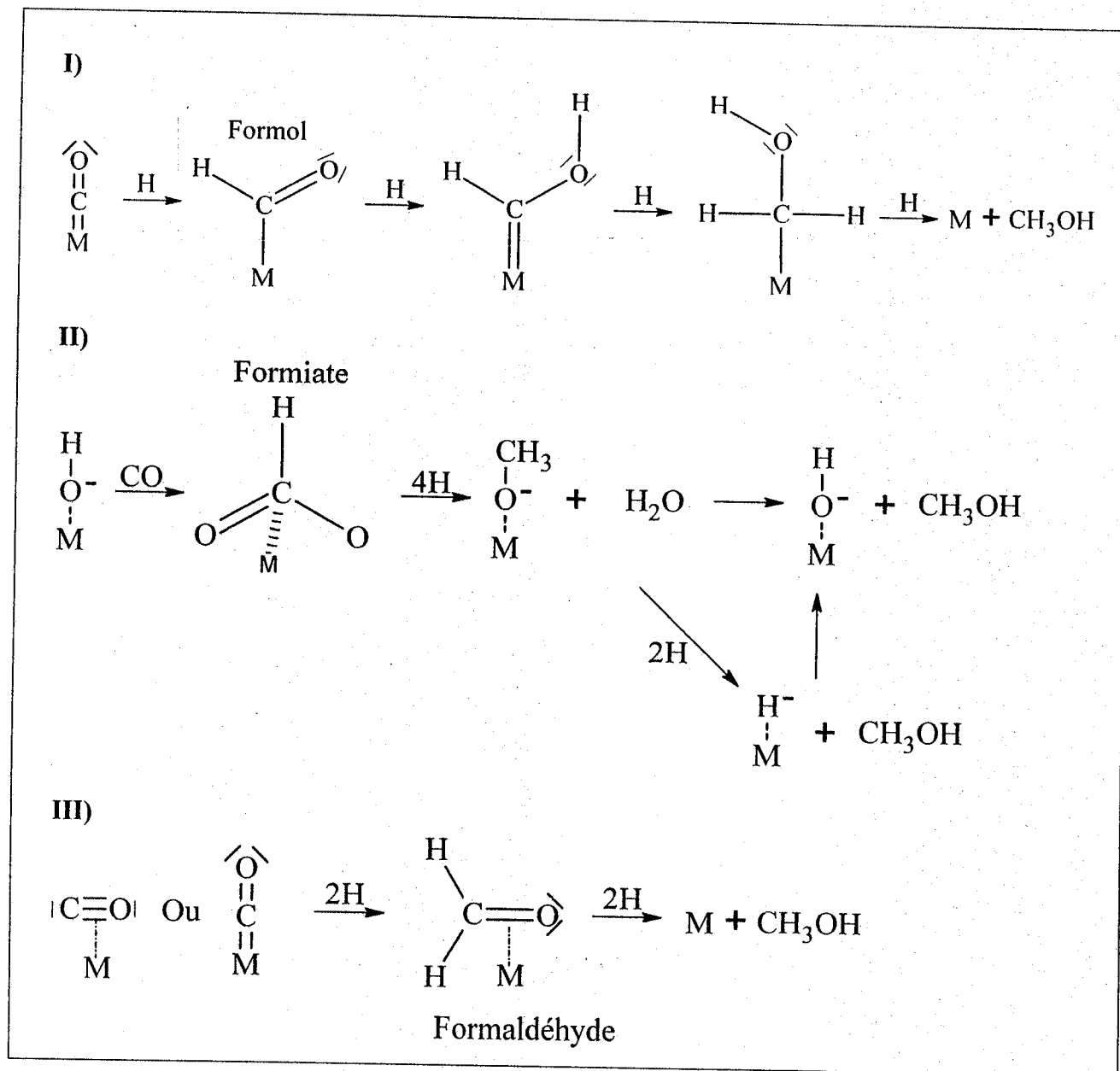


Figure 1.3: Mécanisme proposé pour la synthèse du méthanol [35]

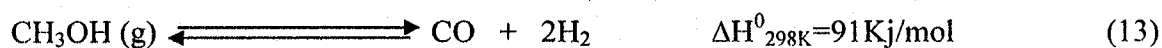
## 4.2. Production d'hydrogène à partir du méthanol

L'hydrogène peut être produit in situ par quatre processus :

*La décomposition, l'oxydation partielle, le vaporeformage, ou encore une combinaison de l'oxydation partielle et du vaporeformage [36].*

### 4.2.1 Décomposition

La réaction de décomposition est le processus le plus simple d'un point de vue chimique. Seul le méthanol est employé comme réactif de base [31].



Cependant la réaction est endothermique, ce qui signifie qu'elle exige un apport énergétique. Son rendement est de 67% en hydrogène et de 33% en monoxyde de carbone.

Dans un travail récent, W.J.S.Y. Shen et al [37] ont comparé les propriétés catalytiques d'un catalyseur 3%Pd/CeO<sub>2</sub> dans la réaction de décomposition du méthanol à basse température (433K). Ce catalyseur a été préparé par les méthodes de déposition-précipitation (soude et urée) et d'imprégnation, et à partir de deux précurseurs différents : Pd (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> et PdCl<sub>2</sub>. Les catalyseurs chloré et nitré ont présenté des comportements différents. Les auteurs ont établi que les précurseurs chlorés sont plus actifs mais moins sélectifs. Aussi, l'effet de la taille des particules de palladium a été mis en évidence dans la réaction. Les auteurs ont constaté que l'adsorption du monoxyde de carbone et l'hydrogène est faible sur les petites particules métalliques. Par conséquent, l'activité augmente suite à une forte interaction entre les particules de palladium et le support (SMSI ; *Strong Interaction Metal – Support*) pour le catalyseur préparé par la méthode de déposition-précipitation.

D'autre part, une étude cinétique, a été réalisée [38]. A basse température 433-498K et sur un catalyseur à base de Ni supporté sur la silice, les auteurs concluent que la présence d'une paire d'électron sur le nickel, est responsable de la forte adsorption de l'hydrogène et le monoxyde de carbone. Ils proposent ainsi un mécanisme réactionnel en trois étapes :

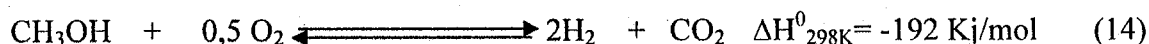
*Etape1* : adsorption dissociative du méthanol en groupe methoxy et adsorption de l'hydrogène sur les sites de nickel.

Etape 2 : décomposition du groupe methoxy en monoxyde de carbone et hydrogène.

Etape 3 : désorption de CO et H<sub>2</sub> à la surface.

#### 4.2.2. Oxydation partielle

Plusieurs chercheurs se sont intéressés à la réaction d'oxydation partielle du méthanol ces dernières années. L'oxydation partielle du méthanol est un processus fortement exothermique. Aucun approvisionnement additionnel en énergie n'est nécessaire [24].



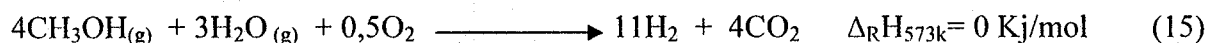
Théoriquement, la conversion complète de ce processus génère un produit jusqu'à 66% en hydrogène lorsque l'oxygène pur est employé et aussi bas que 41% quand de l'air est employé comme oxydant [39,40].

#### 4.2.3. Vaporeformage

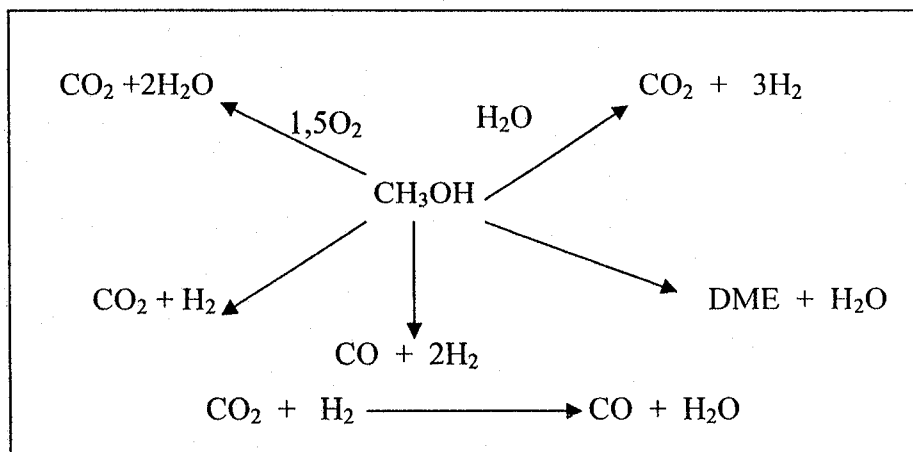
Cette technique, étant celle choisie pour produire l'hydrogène dans le cadre de notre étude, elle fera l'objet d'une plus ample description par la suite.

#### 4.2.4. Reformage autotherme

Par la combinaison de l'oxydation partielle et le vaporeformage, il est possible d'obtenir un système qui génère des concentrations relativement élevées en hydrogène.



Comme reporté par Lindström [24], le reformage autotherme du méthanol est une idée qui a été lancée pour la première fois par Huang et Wang en 1986 et qui proposent une nouvelle réaction pour la production d'hydrogène à partir du méthanol. Le processus implique plusieurs réactions, comme le montre la figure I.4 :



*Figure I.4: Réactions mises en jeu lors du reformage autotherme*

K.Geissler et al [41] ont également étudié le reformage autotherme dans un microréacteur pour produire l'hydrogène. Ils ont observé que la meilleure conversion est obtenue à 300°C et sur un catalyseur à base de CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

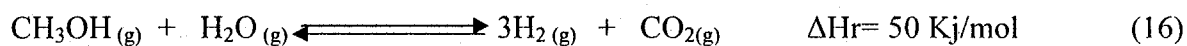
## 5. LE VAPOREFORMAGE DU METHANOL (Steam Reforming of Methanol SRM)

### 5.1. Procédé

La production embarquée d'hydrogène par vaporeformage ou oxydation partielle des hydrocarbures ou alcools attire de plus en plus l'intérêt des chercheurs.

A l'heure actuelle, le méthanol est considéré comme une source très prometteuse pour la production embarquée d'hydrogène par vaporeformage catalytique [42,43].

Danish. et Christiansen étaient les premiers à avoir étudié la réaction de vaporeformage du méthanol en 1921. Ils ont trouvé qu'un mélange (méthanol + eau) se décompose en dioxyde de carbone et hydrogène à 250°C sur un catalyseur de cuivre [24, 25, 44].



Il s'agit de la réaction inverse de la synthèse du méthanol. Néanmoins, en vue de la production d'hydrogène, le processus de vaporeformage du méthanol est plus favorable que la décomposition et l'oxydation partielle [31]. C'est une réaction lente et endothermique [45].

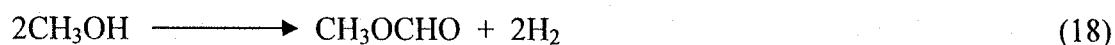
L'énergie nécessaire pour la réaction peut être assurée à partir d'un dispositif catalytique de brûleur [31].

En effet, le gaz produit a une forte concentration en H<sub>2</sub> (75%) et une bonne sélectivité envers CO<sub>2</sub>. De faibles quantités de CO sont formées. Ces traces de CO pourraient être éliminées par combinaison de CO avec H<sub>2</sub>O à température élevée (réaction du gaz à l'eau ou WGSR).

### 5.2 Thermodynamique

Même si nos études portent sur le vaporeformage catalytique, il est indispensable avant tout d'étudier la thermodynamique de cette réaction. En effet, un catalyseur ne permettra en aucun cas de modifier la thermodynamique d'une réaction. Son effet n'apparaît qu'au niveau de la cinétique [2].

Le travail d'Amphlett cité en [46,47] est le premier à étudier l'équilibre thermodynamique de la réaction de vaporeformage du méthanol conduisant à la formation d'hydrogène. Il a démontré qu'une température de 230°C, une pression atmosphérique et un excès d'eau dans le mélange, représentent les meilleures conditions pour maximiser la production d'hydrogène. En effet, la présence de l'eau dans le mélange diminue la formation de méthane et de diméthyle éther [48], suivant les réactions (17) et (18) :



De plus, la présence d'eau favorise d'autre part la formation de dioxyde de carbone (réaction 19)



### 5.3. Catalyseurs

Le développement de catalyseurs présentant de grandes performances pour le vaporeformage du méthanol est donc la clé pour la production embarquée d'hydrogène. Ces catalyseurs devraient répondre aux exigences suivantes [2] :



- ❖ Une activité en vaporeformage élevée pour permettre la miniaturisation du système.
- ❖ Une sélectivité élevée en CO<sub>2</sub>.
- ❖ Une activité optimale envers le déplacement de la réaction du gaz à l'eau (WGSR) ce qui permettrait par conséquent de limiter la concentration en CO.

Pour cela, plusieurs catalyseurs ont été reportés dans la littérature pour être efficaces dans la réaction de vaporeformage du méthanol. Les catalyseurs étudiés sont à base de cuivre [49,50] ou métaux de groupe VIII déposés sur différents oxydes [30,51].

Takezawa et al. [51] ont porté leur étude sur des catalyseurs à base de métaux du groupe VIII (Ni, Pd, Pt) déposés sur différents supports oxydes (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, MgO, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NdO<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, HfO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Ils ont montré que des concentrations en CO allant jusqu'à 25% pourraient être produites pendant le vaporeformage du méthanol, résultats comparables à la décomposition. Malgré une bonne activité, ces métaux sont peu sélectifs envers CO<sub>2</sub>.

Un autre groupe [52] a étudié cette réaction sur un catalyseur à base de palladium supporté sur oxyde de zinc. Il a constaté que ce catalyseur montre une activité élevée avec une faible sélectivité envers CO. Deux températures de réduction (125°C et 350°C) ont été étudiées. La conversion du méthanol entre 225°C et 300°C, a prouvé que la température de réduction n'a aucune influence sur l'activité. Par contre, la formation de CO s'avère sensiblement inférieure sur le catalyseur réduit à 350°C par rapport à celui réduit à 125°C.

Ils expliquent que la faible formation de CO sur le catalyseur réduit à 350°C est due à la formation d'un alliage de Pd-Zn. En effet, Takezawa et al. [51], ont constaté que la réduction à 125°C pouvait réduire le palladium mais n'est pas suffisante pour réduire ZnO et former l'alliage Pd-Zn.

Il est bien établi que le palladium métallique est actif dans la réaction de décomposition du méthanol. Une expérience sur un catalyseur Pd/SiO<sub>2</sub> a prouvé que le méthanol a été converti en CO et H<sub>2</sub> avec une quantité négligeable de CO<sub>2</sub>. Ce résultat montre bien que la présence du palladium métallique est indirectement confirmée par la formation élevée de CO [53].

Par ailleurs, le travail d'Iwaza et al. reporté en [54] porte sur l'étude de la réaction de vaporeformage du méthanol sur des catalyseurs à base de Pt déposé sur deux supports oxydes (ZnO, SiO<sub>2</sub>). Lors de cette étude, ces chercheurs ont observé que Pt/ZnO présente une grande sélectivité envers CO<sub>2</sub>, en comparaison avec Pt/SiO<sub>2</sub>. Cette différence de sélectivité a été expliquée par la forte interaction entre le Pt et ZnO qui favoriserait la formation de l'alliage Pt-Zn. Ce dernier serait responsable de la diminution de la concentration de CO.

En résumé, de nombreux travaux de la littérature montrent que les métaux nobles sont très actifs dans la réaction de décomposition du méthanol. Cependant, ces métaux ne sont pas des catalyseurs appropriés du fait qu'ils favorisent la formation d'importantes quantités de CO. Exception faite lorsqu'ils sont supportés sur ZnO, où ils deviennent plus sélectifs envers CO<sub>2</sub>. Un autre inconvénient d'employer des catalyseurs à base de métaux nobles pour la production embarquée d'hydrogène pour pile à combustible est le coût élevé de ces métaux qui vient s'ajouter aux autres charges supplémentaires liées à la fabrication des véhicules électriques.

Afin de pallier cette difficulté, les recherches se sont orientées vers les métaux de transition largement moins chers et qui, en combinaison avec des supports adéquats, pourraient donner des activités et sélectivités intéressantes en vaporeformage du méthanol. De nombreuses études ont montré que le cuivre est le métal le plus efficace pour la production d'hydrogène à basse température (503-573K) [39, 47, 55, 56]. En effet, le cuivre était déjà connu pour son activité dans la réaction du gaz à l'eau (WGS) ou encore en synthèse du méthanol [57,58]. Cependant, une désactivation, par agglomération thermique des particules de cuivre métallique, est observée au-dessus de 573K [59].

Dans les années 80, Takezawa [49] et Takahashi repris en [59], ont publié des études sur des catalyseurs Cu/SiO<sub>2</sub>. Ils ont étudié l'effet de la température de calcination ainsi que l'effet de la teneur en cuivre (>10%) sur la performance de ce catalyseur en vaporeformage du méthanol. Ils ont essayé de comprendre le processus réactionnel par comparaison avec un catalyseur Pt/SiO<sub>2</sub>. Ils ont pu suggérer que la réaction procède par différents intermédiaires (formaldéhyde, formate de méthyle) ayant pour résultat de meilleures sélectivités avec le système Cu/SiO<sub>2</sub>. Les catalyseurs de Cu/SiO<sub>2</sub> avec une teneur en cuivre (>10%) ou calcinés à des températures élevées se sont avérés fortement actifs et sélectifs du fait de la présence de clusters CuO aisément transformés en cuivre métallique pendant la réaction.

Plusieurs chercheurs ont montré que CuO/ZnO est le catalyseur le plus utilisé pour la synthèse du méthanol et par conséquent, il le serait pour la réaction inverse. Cependant, une désactivation de ce catalyseur est observée lorsque la température est au delà de 573K. Dans le but d'améliorer l'activité et la stabilité de ce catalyseur, des auteurs ont étudié cette réaction sur un catalyseur CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [61,62]. Des analyses par microscopie électronique à balayage (MEB) et spectre à dispersion d'énergie de rayons X (EDAX) ont prouvé que le rapport Cu/Zn =1,5 donne une meilleure activité et une stabilité à plus long terme.

D'autre part T.Shishido et al [36], ont étudié l'influence de la méthode de préparation sur l'activité de catalyseurs Cu/ZnO et Cu /ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ces deux catalyseurs ont été préparés soit par coprecipitation, soit par précipitation homogène (HP) par hydrolyse de l'urée. De meilleures performances ont été observées pour les catalyseurs Cu/ZnO et Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> préparés par la méthode de précipitation homogène (HP). Cela a été expliqué par la grande dispersion des particules de cuivre qui sont accessibles à la réaction.

De plus, Breen et Ross [48] ont publié une étude sur l'influence de la méthode de préparation et l'addition de l'oxyde de zirconium sur des catalyseurs à base de cuivre. Différents types de catalyseurs ont été examinés, tels que des matériaux binaires à base de cuivre supportés sur ZnO ou sur ZrO<sub>2</sub>, ou encore des systèmes ternaires ou quaternaires avec l'addition de l'alumine (coprecipitée avec des sels nitrés). La plupart des catalyseurs ont été préparés par la méthode de précipitation séquentielle, tandis que le matériau Cu-Zr a été préparé par coprecipitation. L'activité de Cu/ZrO<sub>2</sub> augmente avec l'augmentation de la quantité de cuivre dans les conditions de la réaction (H<sub>2</sub>O/CH<sub>3</sub>OH =1,3 :1). D'ailleurs, aucune quantité significative de CO n'a été détectée pour l'ensemble des catalyseurs jusqu'aux températures de 533K. Une faible production d'hydrogène par les systèmes de Cu-Zr, montre un plus grand TOF que pour les catalyseurs Cu-Zn. L'addition de ZnO aux matériaux de Cu-Zr, et à moindre degré, l'addition de l'alumine aux catalyseurs Cu-Zn-Zr augmente la dispersion de Cu, ainsi que l'activité. La meilleure combinaison était des catalyseurs Cu-Zn-Zr-Al.

Le travail de Breen, fut continué par Li.Y.Feng [63]. Ce dernier a étudié l'effet de l'addition de ZrO<sub>2</sub> sur la performance de CuZnAlO. Le catalyseur CuZn(Zr)AlO a été préparé par la méthode de coprecipitation. Ces auteurs ont remarqué que le catalyseur Cu<sub>60</sub>Zn<sub>25</sub>Zr<sub>10</sub>Al<sub>5</sub> (%masse) présente les meilleures performances quant à l'activité et la sélectivité, ainsi qu'une stabilité pouvant aller jusqu'à 150h. Ces résultats ont été confirmés par des analyses de

diffraction des rayons X (DRX) qui montrent que l'addition de  $ZrO_2$  améliore la dispersion de  $CuO$  et la cristallinité du cuivre. Par contre, la spectroscopie des photo électrons X (XPS), montre que l'addition de  $ZrO_2$  peut diminuer la quantité de  $Al_2O_3$  à la surface et affaiblit l'interaction entre  $CuO$  et  $Al_2O_3$ . Néanmoins, elle évite la formation de spinelle  $CuAl_2O_4$ .

D'autres résultats obtenus par J.Agrell et J.P.Breen [64,48] portant sur la production d'hydrogène à partir du méthanol sur des catalyseurs à base de cuivre supporté sur l'oxyde de zinc en présence de promoteurs ( $ZrO_2$  et  $Al_2O_3$ ), vont dans le même sens.

Les travaux de N.N.Bakhshi et al publié en [31] ont également porté sur l'influence de différents promoteurs sur la performance du catalyseur Cu-Al. Les promoteurs utilisés sont Mn, Cr et Zn. Les catalyseurs ont été préparés par imprégnation à partir d'une solution de nitrate de manganèse, nitrate de zinc, acétate de chrome. Les résultats ont montré que la présence de promoteurs améliore l'activité du catalyseur Cu-Al entre 170 et 250°C. Cu-Al en présence de Mn étant le plus actif à 250°C (99% du méthanol converti) suivi par Zn (96%) et le Cr (95%).

Lindström et al. [39] ont comparé l'activité des catalyseurs Cu/Zn, Cu/Cr, Cu/Zr dans la réaction de vaporeformage du méthanol (rapport molaire  $CH_3OH/H_2O=1$ ). Ils ont trouvé que pour des températures au-delà de 513K, l'activité de Cu/Zr était comparable à celle des catalyseurs Cu/Cr et Cu/Zn, alors que sa sélectivité envers  $CO_2$  est plus importante. Ce groupe a également étudié des catalyseurs à base de cuivre (avec 30% $H_2O$ ) et ont observé une meilleure sélectivité envers  $CO_2$  pour Cu /Zn dopé par  $ZrO_2$  pour toute les teneurs en cuivre étudiées [60].

Concernant la stabilité des catalyseurs à base de cuivre, Cu/ $ZrO_2$  a été comparé à un catalyseur commercial Cu/ $ZnO/Al_2O_3$  dans des conditions de SRM allant jusqu'à 250 h. Les chercheurs ont remarqué que pour les deux systèmes, dans un premier temps, la conversion diminue exponentiellement, puis prend un comportement linéaire. Cependant, après 150h, la conversion semble être constante pour le catalyseur binaire, alors qu'elle continue à diminuer pour le système ternaire [65].

L'une des étapes clés lors de l'élaboration des catalyseurs, après la préparation et la calcination du précurseur, est la réduction de l'oxyde de cuivre [57]. Le comportement en réduction et par conséquent le catalyseur résultant dépend de ce fait de la nature du précurseur, la teneur en métal, la dispersion, l'interaction métal- oxyde, la dimension des particules de l'oxyde

de cuivre et leur morphologie. D'ailleurs, l'agent réducteur, sa concentration et débit, mais également la montée de la température de réduction, la conception du réacteur et les propriétés du lit catalytique jouent un rôle décisif. Tous ces paramètres influencent la réduction de CuO. C'est la cinétique de réduction. Certains de ces aspects seront discutés brièvement dans le prochain paragraphe.

Le groupe de J.A. Rodriguez [57] a étudié la réduction isotherme de l'oxyde de cuivre commercial en présence d'hydrogène avec l'identification in-situ des différentes phases par DRX. Il n'a observé aucune phase intermédiaire jusqu'à ce que les conditions de réduction soient atténuées à 5%-vol H<sub>2</sub>/He avec un débit de 1 cm<sup>3</sup>/min au lieu de 20 cm<sup>3</sup>/min et la température augmentée à 300°C. Dans ces conditions, une quantité croissante de l'intermédiaire Cu<sub>2</sub>O a été observée. CuO subirait alors une réduction séquentielle à basse pression de l'hydrogène.

D'autre part, Fierro et al. reportée en [60] utilise la technique de la température programmée pour suivre la réduction de CuO préparé à partir de malachite et gerhadite. Seul un pic principal de H<sub>2</sub> a été détecté dans les deux cas, tandis que le matériau préparé à partir du gerhadite a eu besoin d'une plus importante température de réduction que celui de la malachite. Ils attribuent en partie ce comportement aux différences de dimensions des particules de CuO. Cependant, aucune information n'est fournie quant à la formation éventuelle d'intermédiaires.

D'autres travaux ont montré que l'utilisation de supports (par exemple ZrO<sub>2</sub>) diminue rigoureusement la température de réduction de CuO. Ce résultat indique une interaction Cu/support, qui facilite la réductibilité de CuO [48].

#### 5.4. Mécanisme

Plusieurs mécanismes ont été proposés dans la littérature pour la production de l'hydrogène et le dioxyde de carbone lors de la réaction de vaporeformage du méthanol. En effet, l'étude du mécanisme de formation de CO comme sous produit a suscité beaucoup d'attention. Différents schémas sont suggérés dans la littérature, mais la question reste encore matière à débats [2].

##### 5.4.1. Décomposition du méthanol puis réaction de gaz à l'eau (WGSR)

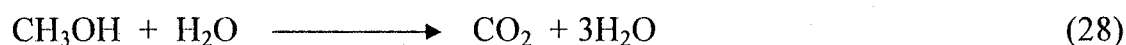
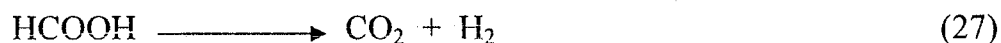
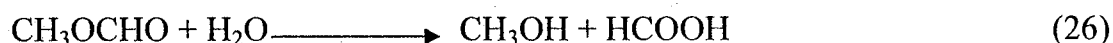
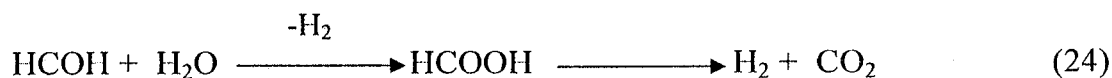
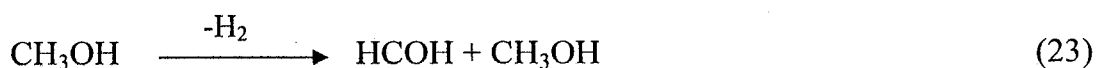
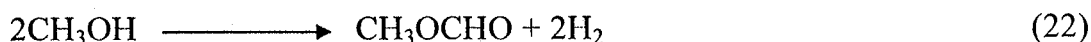
Initialement le méthanol se décompose en CO et H<sub>2</sub> (20). Par la suite, CO réagit avec de l'eau pour former CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> (21).



Ces arrangements ont été suggérés par Santacesaria et al, reportés en [31]. Les auteurs ont étudié la cinétique de vaporeformage du méthanol sur un catalyseur à base de Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à basse température. Ils ont constaté que la concentration de CO était négligeable dans le produit. Se basant sur ces résultats, ils ont supposé que la concentration de CO est produite à partir de la décomposition du méthanol suivi par la réaction du gaz à l'eau. Quand la réaction de décomposition est l'étape déterminante, selon cet arrangement, CO est un produit intermédiaire.

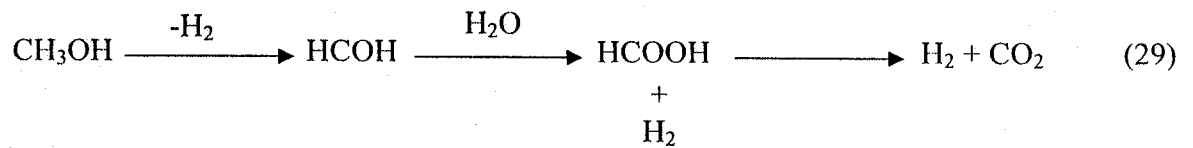
#### 5.4.2. Non formation de CO au cours de la réaction

D'autres auteurs proposent que le système faisant intervenir le formate de méthyle dépend du support (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et qu'il n'y a pas de formation de CO. Ils ont suggéré que le formate de méthyle et l'acide formique seraient les produits intermédiaires dans le cas des catalyseurs supportés sur l'alumine  $\gamma$  [24, 31, 66]:

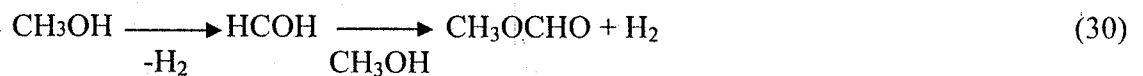


Une autre étude a été réalisée par Takezawa et al. [51] sur un catalyseur à base de Cu/SiO<sub>2</sub>. Ces auteurs ont observés que HCHO et CH<sub>3</sub>OOCH peuvent intervenir dans la réaction. Une conversion complète de HCHO en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> est observée. La réaction de HCHO et de l'eau se fait très rapidement en comparaison avec le vaporeformage. En se basant sur ces résultats, les auteurs concluent que la production de l'hydrogène et du dioxyde de carbone sur un catalyseur à

base de cuivre inclut la formation de formaldéhyde et l'acide formique comme produits intermédiaires, selon le schéma suivant :



La vitesse de formation du formate de méthyle en présence du méthanol à température entre 350K à 450K est 20 fois plus importante qu'en son absence. Ceci indique que la formation de formate de méthyle du mélange de HCHO et de CH<sub>3</sub>OH est beaucoup plus rapide que la déshydrogénation du méthanol en formate de méthyle. Ils ont conclu que la formation de formate de méthyle sur des catalyseurs à base de cuivre se produit selon la voie suivante [31] :



#### 5.4.3. Le vaporeformage puis la décomposition du méthanol



En employant la réaction irréversible de vaporeformage et de décomposition du méthanol, Amphlett et al. cités en [31], ont constaté que la réaction de gaz à l'eau pourrait être négligée. Une étude cinétique a été développée. Les équations de vitesse pour les deux réactions peuvent être écrites comme suit :

$$V_{\text{CH}_3\text{OH}} = -K_1 C_{\text{CH}_3\text{OH}} - K_2$$

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = -K_1 C_{\text{CH}_3\text{OH}}$$

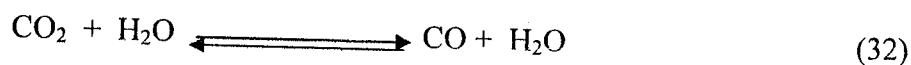
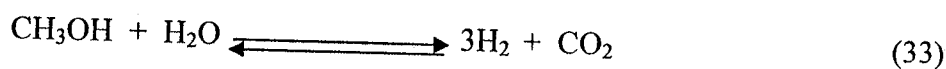
$$V_{\text{CO}_2} = K_1 C_{\text{CH}_3\text{OH}}$$

$$V_{\text{CO}} = K_2$$

$$V_{\text{H}_2} = 3K_1 C_{\text{CH}_3\text{OH}} + 2K_2$$

La vitesse de consommation du méthanol et de l'eau dépend seulement de la concentration du méthanol et pas de la concentration de l'eau. En outre, la vitesse de formation de CO est de l'ordre 0, ce qui signifie que la formation de CO est indépendante de la concentration des réactifs.

#### 5.4.4. Le vaporeformage puis la réaction inverse de WGS



Les résultats expérimentaux de la pression partielle de CO en fonction du temps de contact à différentes températures prouvent très clairement que CO a été formé comme produit consécutif. Le schéma de réaction montre la formation directe du CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> par la réaction de vaporeformage, puis la formation de CO en tant que produit consécutif par la réaction inverse de WGS [31].

D'autre part, Breen et al. [48] ont observé que CO est formé aux conversions élevées du méthanol et aux longs temps de contact. Ceci indique que CO est un produit secondaire, constitué par la réaction inverse de Water Gaz Shift. Ce résultat est confirmé par Agrell et al. [32] qui ont constaté que le niveau de CO diminue quand le temps de contact diminue.

## 6. CONCLUSION

Les travaux présentés dans cette étude bibliographique ont permis d'expliquer l'intérêt positif sur l'environnement que peut apporter l'utilisation du biométhanol en vue d'une production embarquée d'hydrogène pour véhicules électriques. Cet hydrogène peut être produit par vaporeformage catalytique du méthanol. Ce choix repose sur le fait que le biométhanol est un combustible respectueux de l'environnement. Ainsi sa transformation en hydrogène présente une balance équilibrée en CO<sub>2</sub>. De plus, le rendement en hydrogène de la réaction est élevé.

L'utilisation de catalyseurs permet d'abaisser la température de réaction et donc la dépense énergétique mais également d'améliorer la sélectivité en CO<sub>2</sub> en déplaçant l'équilibre de la réaction de Water Gaz Shift. Les catalyseurs reportés dans la littérature sont à base de cuivre ou de métaux nobles supportés sur différents oxydes.



L'objectif de notre travail est d'élargir cette gamme de catalyseur à d'autres métaux de transition tels que le nickel ou le cobalt en plus du Cu et certains métaux nobles (Rh, Pd).

Ces métaux seront supportés sur différents oxydes ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , MgO, ZnO). Une étude détaillée et comparative de l'activité de l'ensemble de ces catalyseurs en vaporeformage du méthanol sera présentée. Les résultats seront discutés à la lumière des caractéristiques de chacun des catalyseurs et des travaux de la littérature.

***Chapitre II :***  
***Partie Expérimentale***

## 1. PREPARATION DES CATALYSEURS

### 1.1. Préparation des supports

Pour préparer les catalyseurs, trois supports ont été utilisés : l'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), l'oxyde de magnésium ( $\text{MgO}$ ) et l'oxyde de zinc ( $\text{ZnO}$ ).

a). L'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) industrielle est fournie par Fluka. Elle est commercialisée sous le nom « Chemika 06285 Aluminium oxyde ». Elle se présente sous forme d'une poudre fine de couleur blanche dont les principales impuretés sont :  $\text{SO}_4$  et Na ( $\leq 1000$  mg/Kg), K et Fe ( $\leq 100$  mg/Kg).

b). L'oxyde de magnésium ( $\text{MgO}$ ) est fourni par Aldrich. Il est commercialisé sous le nom « Magnésium oxyde, 98% A.C.S. reagent ». L'oxyde se présente sous forme d'une poudre fine de couleur blanche dont les principales impuretés sont :  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\leq 0,4$  %), Na ( $\leq 0,5\%$ ), Fe et Cl ( $\leq 0,01$  %).

c). L'oxyde de zinc ( $\text{ZnO}$ ) est fourni par Fluka. Il est commercialisé sous le nom « Zinc oxyde, 98% A.C.S. reagent ». Il se présente sous forme d'une poudre fine de couleur blanche dont les principales impuretés sont :  $\text{SO}_4$  ( $\leq 50$ mg/Kg), Cl ( $\leq 10$ mg/Kg).

Ces supports sont lavés avec de l'eau distillée afin d'en éliminer les particules ioniques. Après séchage à l'étuve pendant une nuit à  $120^\circ\text{C}$ , la poudre est broyée pour ne garder après tamisage que des particules de diamètres compris entre 0,1 et 0,125 mm. Enfin ces oxydes sont stockés dans des récipients pour usage ultérieur.

### 1.2. Précurseurs métalliques

Les catalyseurs utilisés dans cette étude sont des catalyseurs monométalliques de rhodium (Rh), de palladium (Pd), de cuivre (Cu), de cobalt (Co) et de nickel (Ni) déposés sur les supports cités ci-dessus.

Les précurseurs métalliques utilisés sont regroupés dans le tableau II.1 :

Métal	Rh	Ni	Cu	Co	Pd	
Sel Précurseur	Rh(acac) <sub>3</sub>	NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
Pureté (%)	97	-	99	97	98	-
Forme	cristaux	cristaux	cristaux	cristaux	cristaux	cristaux
Fournisseur	Aldrich	Windsor Laboratories limited	Merck	Fluka	Fluka	Aldrich
Solvant	Toluène	eau	eau	eau	eau	eau

Tableau II.1 : Caractéristiques des sels métalliques

### 1.3. Imprégnation

Cette méthode consiste en une imprégnation du support avec la solution du sel précurseur, soit par remplissage des pores du support avec la solution (imprégnation à humidité naissante), soit par suspension du support dans une grande quantité de solution qui sera par la suite évaporée (imprégnation en excès de solvant).

#### Mode opératoire

Les catalyseurs ont été préparés de façon à avoir une teneur de 1% massique en rhodium et palladium et de 10% massique en cobalt, en cuivre et en nickel.

Les catalyseurs sont préparés par imprégnation d'une quantité déterminée du support avec la solution aqueuse du sel métallique correspondant. Le mélange est agité pendant 2 heures sous agitation magnétique (700 tours/min). Ensuite, un séchage du précurseur, permettant d'enlever l'excès de solvant, est effectué en deux temps : un premier séchage au bain de sable avec agitation jusqu'à obtention d'une poudre bien sèche (environ 5h, 60°C) suivi d'un séchage à 120°C pendant une nuit à l'étuve. Enfin, les catalyseurs séchés sont traités thermiquement.

### 1.4. Coprecipitation

La méthode consiste en une coprecipitation simultanée de la phase active et du support dans la solution. Les nitrates des métaux de transition ainsi que ceux de l'aluminium et du magnésium sont les précurseurs de supports les plus utilisés. Les composés basiques utilisés pour augmenter le pH au cours de la précipitation sont le plus souvent le carbonate de sodium, mais aussi le carbonate ou l'hydroxyde d'ammonium ou la soude.

Les catalyseurs préparés par coprecipitation et sels utilisés sont résumés dans le tableau II.2 :

Catalyseur	Cu/ZnO		Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
	Cu	Zn	Cu	Al
Sel précurseur	Cu (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .3H <sub>2</sub> O	Zn (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	Cu (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .3H <sub>2</sub> O	Al (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O
Pureté (%)	98	98	98	98
Forme	cristaux	cristaux	cristaux	cristaux
Fournisseur	Fluka	Fluka	Fluka	Fluka
Solvant	eau	eau	eau	eau

*Tableau II.2 : Caractéristiques des sels métalliques utilisés dans la méthode de coprecipitation*

### Mode opératoire

Prenons l'exemple de la préparation d'un gramme de catalyseur 10% Cu/ZnO. Les masses correspondantes de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  et de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  sont dissoutes séparément dans de l'eau distillée, puis mélangées dans un même bécher. Le mélange est agité magnétiquement à une température égale à  $70^\circ\text{C}$ . Une solution de bicarbonate de sodium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) est ensuite ajoutée goutte à goutte en tant qu'agent de précipitation jusqu'à  $\text{pH}=7$ . Par la suite, le mélange est lavé avec de l'eau bidistillée plusieurs fois, filtré et enfin le solide est séché à l'étuve pendant une nuit à  $T=120^\circ\text{C}$ . En dernier, le catalyseur est traité thermiquement (voir tableau II.3).

## 2. TRAITEMENTS THERMIQUES

Les matériaux préparés comme décrit ci-dessus sont encore des précurseurs de catalyseurs. Avant utilisation, ils doivent être activés. Cette activation est en effet, la dernière étape de la préparation. Les paramètres de l'activation peuvent déterminer la morphologie du catalyseur. La température du traitement thermique doit être toujours supérieure à la température de la réaction.

Dans un premier temps, **une calcination** (sous  $\text{O}_2$  ou air) est effectuée dans le but de brûler les ligands du complexe métallique ainsi que toute impureté ou trace de solvant. Le métal est transformé en oxyde ( $\text{MO}_x$ ), souvent facile à réduire.

La **réduction** de l'oxyde formé, permet au métal de passer au degré d'oxydation 0 et d'obtenir le catalyseur définitif sous forme de M/support.

### 2.1. Dispositif expérimental

Le montage utilisé pour les traitements thermiques des catalyseurs est représenté sur la figure II.1.

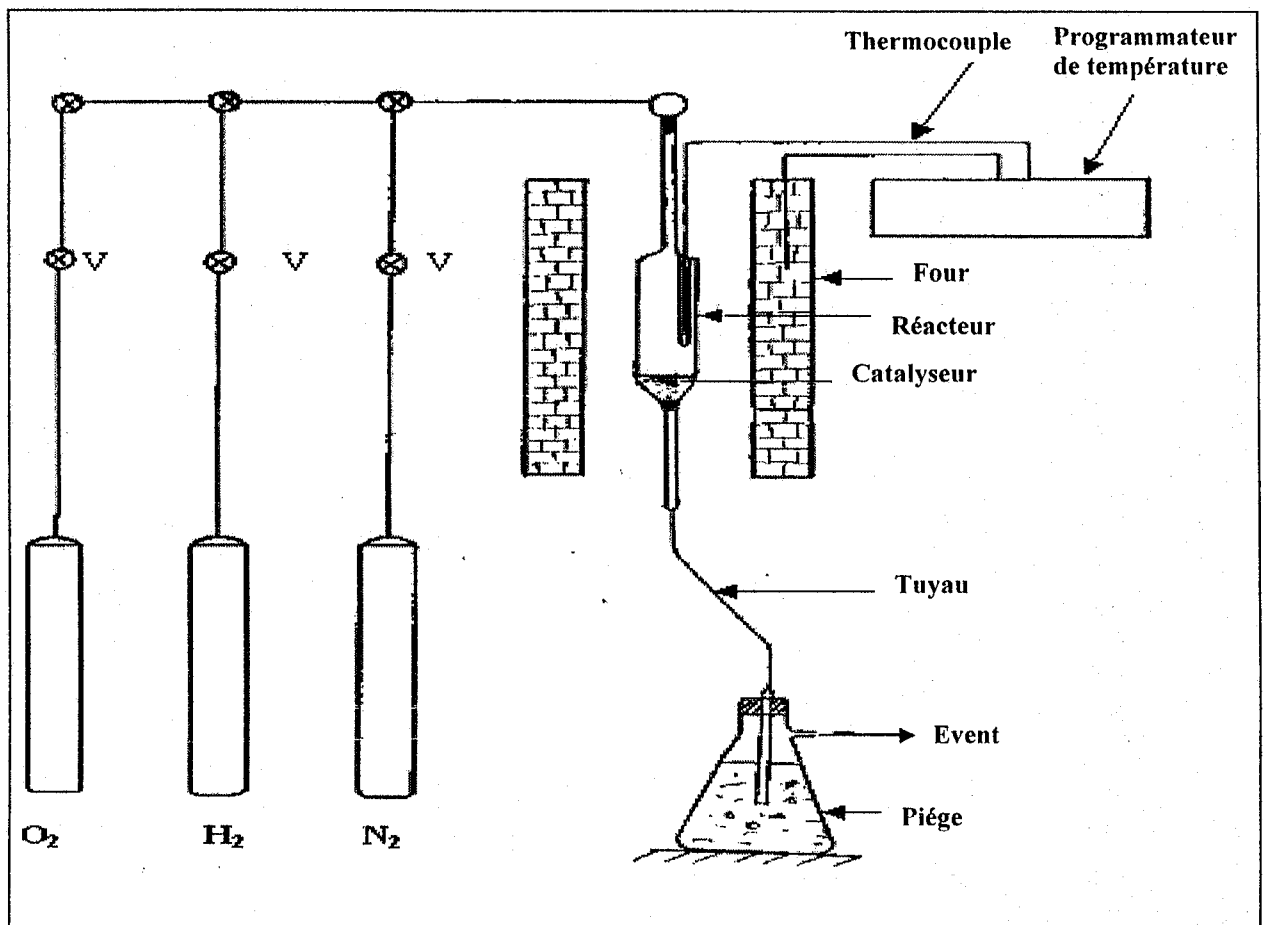


Figure II.1 : Montage de traitement thermique.

### 2.2. Mode opératoire

Le catalyseur est introduit dans un réacteur en pyrex ou en quartz où il est déposé sur un fritté. Le tout est mis verticalement dans un four tubulaire contrôlé par un programmeur de température. L'échantillon est balayé par un flux de  $N_2/O_2$  avec un débit de  $30 \text{ cm}^3/\text{min}$  (montée en température :  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ). Le four est chauffé progressivement jusqu'à atteindre la température de calcination ( $500^\circ\text{C}$ ). Un palier de 4h est alors maintenu à cette température afin de s'assurer que le complexe est entièrement décomposé. Le réacteur est ensuite refroidi sous les mêmes conditions jusqu'à température ambiante. Il est ensuite purgé à l'azote pendant 10 minutes pour chasser toute trace d'air. Ces catalyseurs seront par la suite réduits juste avant le test catalytique. L'ensemble des catalyseurs a été traité dans exactement les mêmes conditions. Celles-ci sont résumées dans le tableau II.3 :

Calcination				Réduction			
Gaz	Débit (cm <sup>3</sup> /min)	Température (°C)	Durée (h)	Gaz	Débit (cm <sup>3</sup> /min)	Température (°C)	Durée (h)
N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>	30	500	4	H <sub>2</sub>	30	300	1

*Tableau II.3 : Conditions de traitement thermique des catalyseurs*

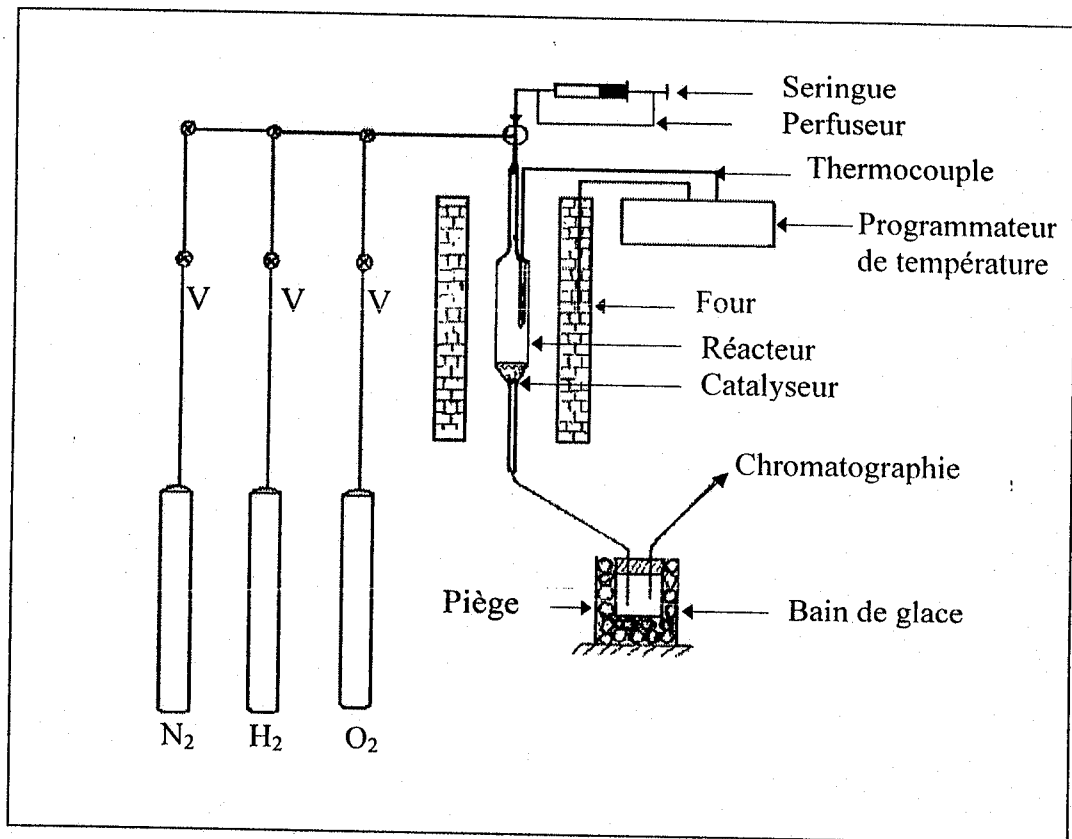
### 3. REACTION CATALYTIQUE

#### 3.1. Appareillage

Toutes les réactions ont été effectuées en phase gaz. La réaction de vaporeformage du méthanol est réalisée à pression atmosphérique dans un réacteur dynamique à lit fixe (R) monté dans un four tubulaire vertical contrôlé par un programmeur de température. Les deux réactifs eau et méthanol sont mélangés et injectés dans le réacteur à vitesse fixe à l'aide d'une seringue poussée par un perfuseur automatique.

Le montage des réactions tests est représenté sur la figure II.2.





*Figure II.2 : Montage utilisé pour les tests catalytiques*

### 3.2. Conditions expérimentales

Les conditions expérimentales de la réaction sont les suivantes :

- Masse du catalyseur : 200 mg diluée dans 800 mg d'alumine calcinée.
- Température de réaction : 300°C.
- Débit de l'azote (éluant) : 10 cm<sup>3</sup>/min.
- Débit des réactifs (méthanol+eau) : 0,033 ml/min.

Réactifs

- Méthanol à 99% (Prolabo).
- Eau distillée.
- Rapport molaire (méthanol : eau) = 1:1.



La réaction a lieu entre 1 mole de  $\text{CH}_3\text{OH}$  et 1 mole de  $\text{H}_2\text{O}$

- La masse molaire de méthanol (99%) est égale à 32,04 g/mole.

$$1 \text{ mole de } \text{CH}_3\text{OH} \longrightarrow \frac{32,04 \times 100}{99} = 32,36 \text{ g/mole}$$

- La densité du méthanol est égale à 0,79.

$$d = \frac{m}{V} \quad V = \frac{32,36}{0,79} = 41 \text{ cm}^3.$$

1 mole méthanol	→	41 cm <sup>3</sup>
-----------------	---	--------------------

-La masse molaire de l'eau est égale à 18g/mole.

$$1 \text{ mole de } \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 18 \text{ g.}$$

- La densité de l'eau est égale à 1

$$d = \frac{m}{V} \quad \longrightarrow V = 18 \text{ cm}^3$$

1 mole d'eau	→	18 cm <sup>3</sup>
--------------	---	--------------------

Par conséquent, pour obtenir un rapport molaire 1/1, un mélange composé de 18 cm<sup>3</sup> d'eau et 41 cm<sup>3</sup> de méthanol a été utilisé.

### 3.3. Procédure

Chaque échantillon est réduit in situ avant le test catalytique, en respectant les étapes suivantes :

- balayage de l'enceinte réactionnelle avec de l'azote pendant 15 min.
- balayage avec de l'hydrogène à température ambiante pendant 30 min.
- montée en température sous courant d'hydrogène ( $30 \text{ cm}^3/\text{min}$ ) jusqu'à  $300^\circ\text{C}$  (montée en température  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ).
- réduction pendant 1h à  $300^\circ\text{C}$  sous flux d'hydrogène ( $30 \text{ cm}^3/\text{min}$ )
- balayage de l'enceinte réactionnelle sous un débit d'azote ( $30 \text{ cm}^3/\text{min}$ ) pendant 1h.
- diminution du débit d'azote à  $10 \text{ cm}^3/\text{min}$  pour la réaction.

La température de la réaction étant celle de la réduction, à l'aide du système de perfuseur, on injecte le mélange réactionnel (méthanol + eau) avec un débit de  $0,033 \text{ ml}/\text{min}$ . A la sortie du réacteur, les produits de la réaction passent dans un condenseur plongé dans un bain de glace salée maintenu entre  $-5^\circ\text{C}$  et  $-10^\circ\text{C}$ . Ainsi, la partie liquide constituée essentiellement d'eau et de méthanol sera piégée. Elle servira à estimer la conversion approximative des réactifs. Les gaz sont quant à eux analysés par chromatographie en phase gaz (équipée d'un détecteur à conductivité thermique) pour l'analyse de l'hydrogène.

### 3.4. Calcul de la conversion

Connaissant le volume initial des réactifs introduits, la conversion peut être estimée à partir de l'équation (1) :

$$\text{Conversion (\%)} = \frac{V_0 - V_r}{V_0} \times 100 \quad (1)$$

$V_0$  = Volume des réactifs introduits.

$V_r$  = Volume de la phase liquide récupérée.

## 3.5. Analyse des produits

L'hydrogène, produit par vaporeformage, est analysé à la sortie du réacteur par chromatographie en phase gazeuse. L'appareil est un Girdel serie 300, équipé d'une colonne de tamis 5A de longueur 1,27 m et d'un détecteur catharométrique (TCD), muni d'une vanne d'injection automatique permettant un échantillonnage à intervalles de temps réguliers (70 s). Un système de vannes (3 voies) permet de sélectionner l'arrivée des différents gaz. L'azote est utilisé comme gaz vecteur et gaz de référence. L'analyse de l'hydrogène est réalisée à température ambiante. Les pics chromatographiques sont enregistrés sur un enregistreur CHIMADZU C-8A.

Les conditions d'analyse chromatographique lors de la réaction de vaporeformage du méthanol sont reportées sur le tableau II.4 :

Gaz détecté	Colonne	Détecteur	Gaz vecteur	T°C	
				Injecteur, Détecteur	
H <sub>2</sub>	Tamis 5A	Catharomètre	N <sub>2</sub> , (10 cm <sup>3</sup> / 6 s)	ambiante	

Tableau II.4 : Conditions de l'analyse chromatographique lors de la réaction de vaporeformage du méthanol

Le montage de la chromatographie pulsée est représenté sur la figure II.3 :

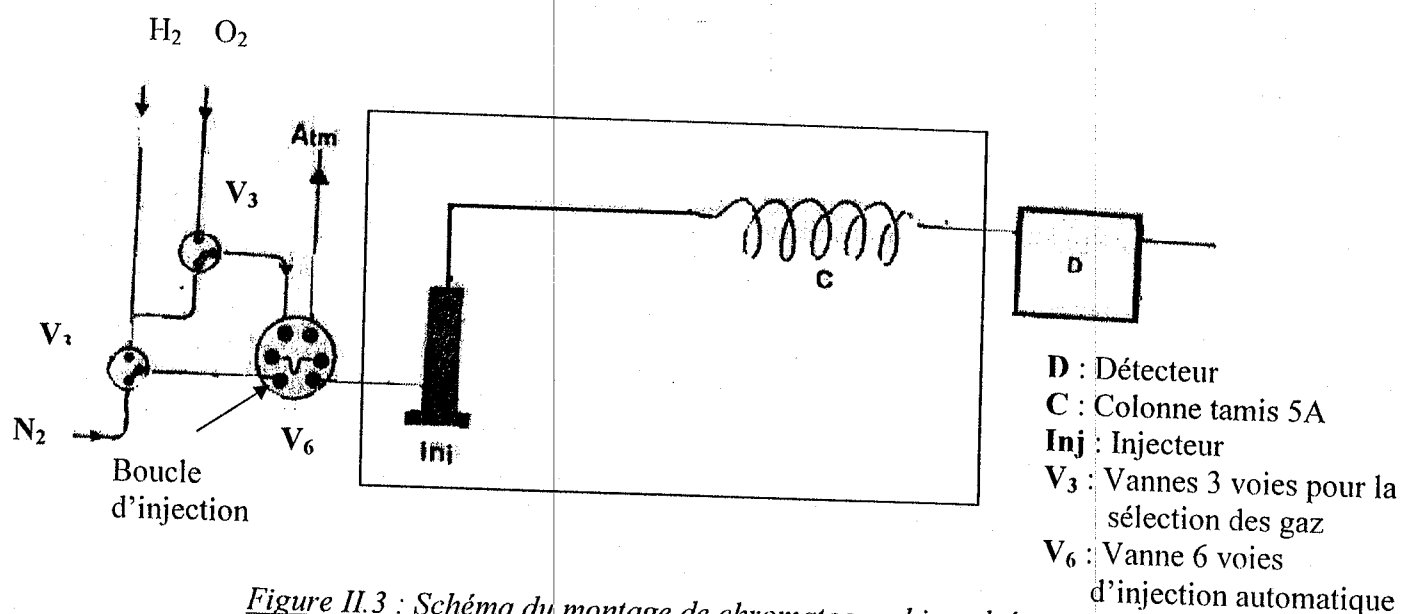


Figure II.3 : Schéma du montage de chromatographie pulsée

### 3.5.1. Etalonnage de la boucle d'injection

Afin de connaître la quantité de gaz injecté, un étalonnage est nécessaire pour déterminer le volume de la boucle de la vanne d'injection. L'étalonnage est réalisé par comparaison de deux injections, l'une par pulse (A) et l'autre en continu (B) selon la figure II.5. Pour cela, on dispose d'un mélange de gaz qui contient 2,6% d'H<sub>2</sub> dans N<sub>2</sub>. On injecte un pulse du mélange (L'azote étant le gaz vecteur dans les deux branches du détecteur) et l'on note la surface de pic. Dans une deuxième expérience, l'azote étant toujours le gaz vecteur, on remplace le gaz vecteur dans l'une des branches du chataromètre par le mélange et on note la déviation "h" obtenue sur l'intégrateur [67]. Le volume de la boucle est :

$$V_B = d_{GV} \frac{S}{h \cdot V_{\text{papier}}} \quad (2)$$

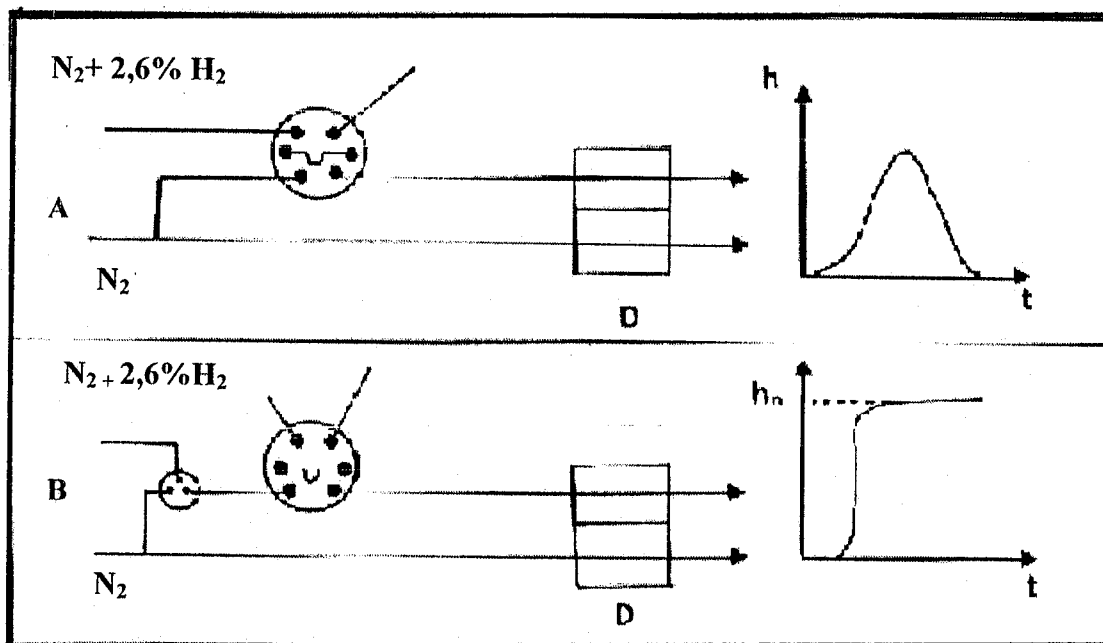
$V_B$  = Volume de la boucle (cm<sup>3</sup>)

$d_{GV}$  = débit du gaz vecteur (T, P) (cm<sup>3</sup>/min<sup>-1</sup>)

$S$  = surface du pic sur l'enregistreur (cm<sup>2</sup>)

$V_{\text{papier}}$  = vitesse de défilement du papier (cm/min).

$h$  = hauteur de la déviation (cm).



*Figure II.5* : Etalonnage de la boucle d'injection

### 3.5.2. Volume d'hydrogène contenu dans la boucle

Le volume de l'hydrogène contenu dans la boucle est calculé en déterminant les paramètres de l'équation (2)

En ce qui concerne la surface du pic, celle-ci est donnée par l'intégrateur en unité arbitraire. Pour la convertir en  $\text{cm}^2$ , il suffit de peser, le plus exactement possible la surface d'un pic du chromatogramme. En parallèle, une surface unitaire ( $1 \text{ cm}^2$ ) est découpée dans le même papier et pesée. Une règle de trois nous donne enfin la surface du pic en  $\text{cm}^2$ .

La procédure d'étalonnage de la boucle a été réalisée à plusieurs reprises. Le volume moyen de la boucle d'injection est

$$\overline{V_B} = 0,264 \text{ cm}^3$$

Connaissant le volume de la boucle, la quantité d'hydrogène contenu dans une boucle peut être simplement calculée selon la loi des gaz parfaits

$$PV = n_{\text{H}_2}RT \longrightarrow n_{\text{H}_2} = \frac{PV}{RT}$$

*Chapitre III :*  
*Caractérisation par Diffraction des Rayons X*

## 1. INTRODUCTION

L'ensemble des catalyseurs étudiés a été caractérisé par diffraction des rayons X (DRX). Cette technique permet en effet d'identifier la nature des phases cristallines présentes dans un solide. Cependant, plusieurs mailles cristallines doivent se succéder pour former un cristal et obtenir des raies de diffraction visibles. Si le nombre de mailles constituant les cristallites est faible, les raies de diffraction apparaîtront larges et peu intenses. Cette propriété permet dans certains cas de déterminer la taille des cristallites (grains du matériau).

Néanmoins, avant d'aborder les résultats de cette caractérisation, nous présenterons tout d'abord un aperçu sur la technique, son principe et l'exploitation de ces résultats.

### a) Principe

Les rayons X sont des rayonnements électromagnétiques avec des longueurs d'onde de l'ordre de l'angström. Ces longueurs d'onde étant proches des distances interatomiques des solides que nous désirons analyser, les rayons X seront diffractés lorsqu'ils traversent un réseau cristallin. La méthode consiste à envoyer un faisceau de rayons X de longueur d'onde  $\lambda$  bien définie sur un échantillon solide. Le faisceau est diffracté par les plans cristallins du matériau selon la loi de Bragg :

$$2 d_{hkl} \sin\theta = \lambda \quad (1)$$

- Seuls les échantillons bien cristallisés (présentant un ordre à longue distance) peuvent être caractérisés par diffraction des rayons X.

### b) Appareillage - Mesure

Les diffractogrammes sont obtenus à température ambiante avec un diffractomètre Philips PW 1710, équipé d'une anode de cuivre Cu ( $\lambda K\alpha_1 = 1,54060\text{\AA}$ ) et d'un monochromateur arrière en graphite, le tout est piloté par un micro-ordinateur.

L'enregistrement des diffractogrammes est effectué entre  $20$  et  $80^\circ$  en  $2\theta$  avec un pas d'analyse de  $0,02^\circ$  et un temps d'acquisition de deux secondes / pas.



### c) Identification des phases cristallographiques

La structure cristalline des matériaux est déterminée soit (i) par comparaison des diffractogrammes expérimentaux avec les fiches ICDD (International Center of Diffraction Data). Ces fiches ICDD contiennent toutes les données cristallographiques des composés cristallins répertoriés, soit (ii) par comparaison avec des diffractogrammes calculés à l'aide d'un logiciel de cristallographie (caRIne version 3.1).

### d) Estimation de la taille des cristallites

Lorsque la taille des cristallites devient très inférieure au micron, le nombre de plans (hkl) cohérents participant à une réflexion (hkl) devient suffisamment petit pour que l'on observe un relâchement des conditions de diffraction qui provoque un élargissement des raies sur le diffractogramme. La taille moyenne des cristallites sera estimée selon la relation de Debye-Scherrer. :

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$$

(2)

D : taille moyenne des cristallites (Å)

$\lambda$  : longueur d'onde du faisceau de RX incident (Å)

$\theta$  : Angle de Bragg pour la réflexion hkl (en radian).

$\beta$  : largeur à mi-hauteur des pics de diffraction

K : Constante de Scherrer (= 0,9 lorsque la largeur mesurée est à mi-hauteur du pic de diffraction).

Les matériaux catalytiques utilisés dans notre étude ont fait l'objet d'une caractérisation par Diffraction des Rayons X (DRX). Dans un premier temps, nous présenterons une identification des supports "nus" ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  et  $\text{ZnO}$ ). Par la suite, une caractérisation des catalyseurs métalliques nous permettra de mettre en évidence d'éventuelles modifications de ces supports par imprégnation d'un métal. Nous vérifierons également, dans la mesure du possible, le degré d'oxydation du métal dans le catalyseur prétraité.

## 2. CARACTERISATION DES SUPPORTS

### 2.1. $\text{Al}_2\text{O}_3$

La figure III.1 représente le diffractogramme de l'alumine commerciale. Nous remarquons que les pics correspondent à  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (fiche ICDD n° 46-1212). L'oxyde présente une structure rhomboédrique avec des paramètres de maille  $a = 4,7587 \text{ \AA}$  et  $c = 12,9929 \text{ \AA}$ . La présence de pics de diffraction fins et intenses est caractéristique d'un composé bien cristallisé. La taille moyenne des cristallites, estimée à partir de la largeur à mi-hauteur des pics, est d'environ  $520 \text{ \AA}$ .

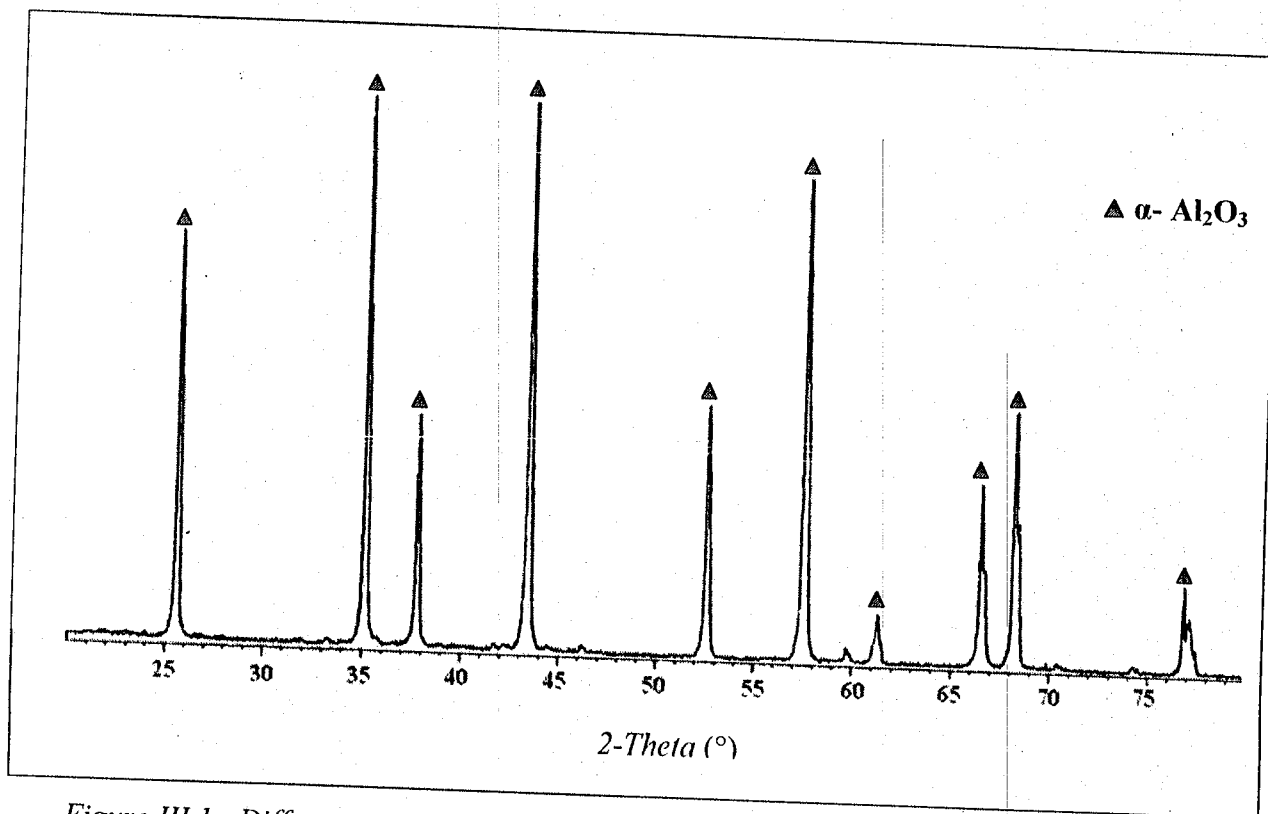


Figure III.1 : Diffractogramme de l'alumine

## 2.2. MgO

La figure III.2 représente le diffractogramme de l'oxyde de magnésium (MgO)

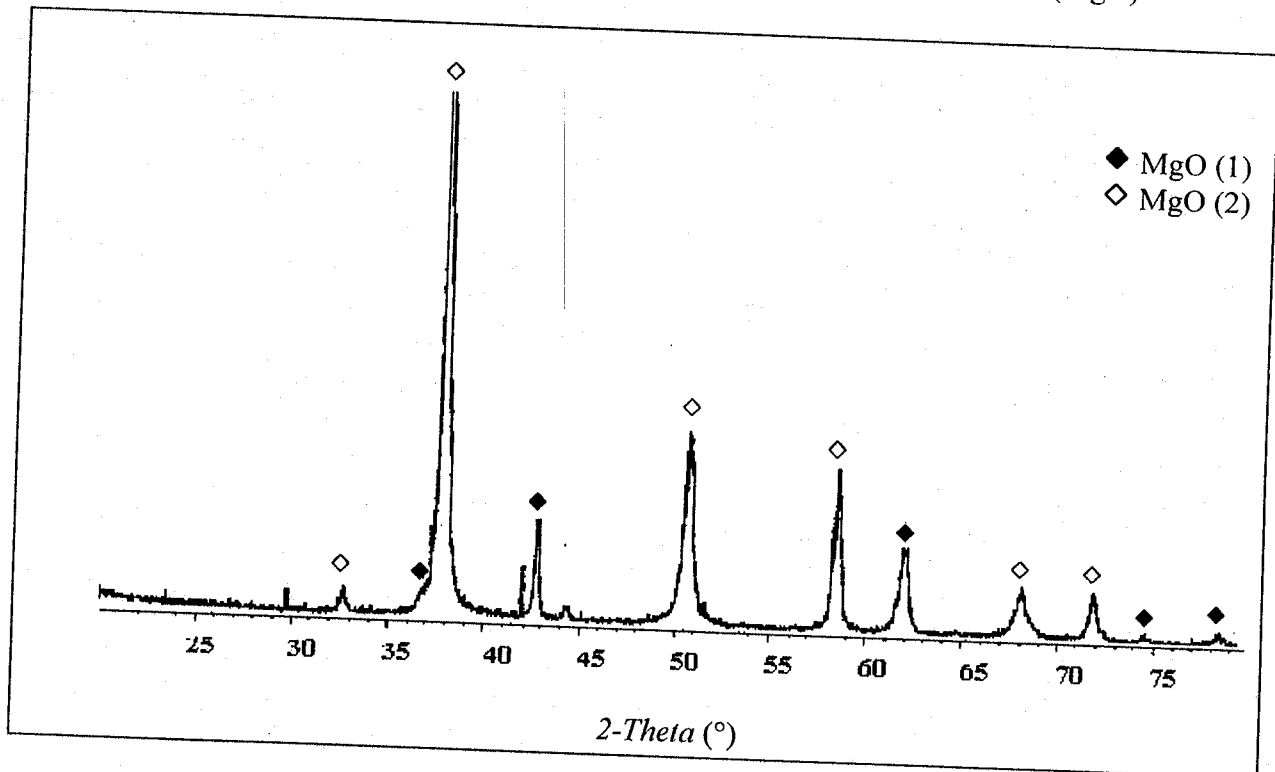


Figure III.2 : Diffractogramme de l'oxyde de magnésium (MgO)

La caractérisation par DRX de l'oxyde de magnésium MgO montre la présence de pics fins, caractéristiques d'un composé bien cristallisé. Toutefois, deux phases coexistent. En effet, les pics de diffraction indiqués par (◆) qui apparaissent aux positions 42,9 ; 62,29 ; 36,93 ; 78,61 et 74,67° correspondent à une structure MgO cubique avec un paramètre de maille  $a = 4,2123 \text{ \AA}$  (fiche ICDD n° 78-0430). Le reste des pics pourrait être attribué à une deuxième phase cristallographique de MgO.

La taille moyenne des cristallites est d'environ  $400 \text{ \AA}$  pour les deux phases.

### 2.3. ZnO

Le diffractogramme de l'échantillon d'oxyde de zinc (figure III.3) est caractéristique de la structure zincite monophasique (fiche ICDD n° 36-1451). Il s'agit d'une structure hexagonale. La présence de pics de diffraction fins et intenses indique que l'oxyde est bien cristallisé. La taille moyenne des cristallites est estimée à 450 Å.

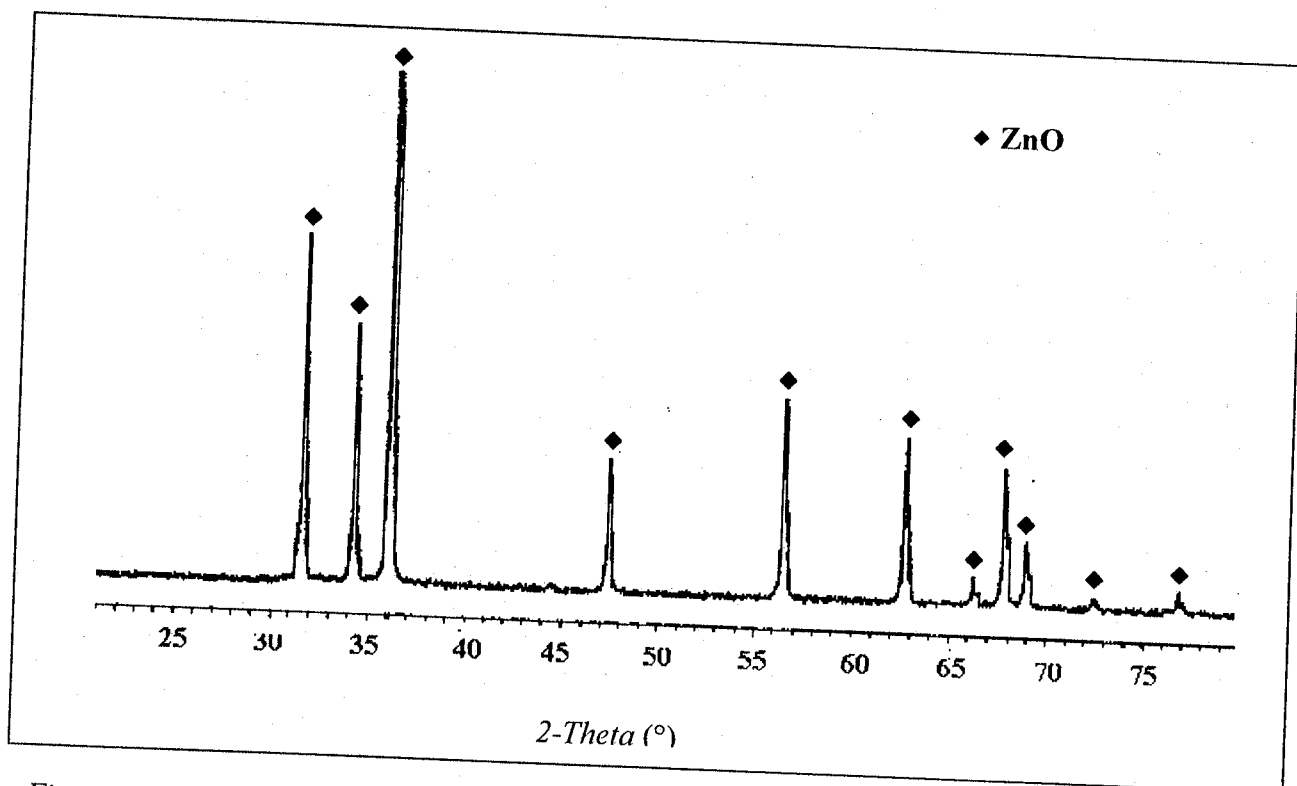


Figure III.3 : Diffractogramme de l'oxyde de zinc (ZnO)

### 3. CARACTERISATION DES CATALYSEURS

Dans cette partie, seuls les catalyseurs à base de métaux de transition, calcinés à 500°C ont été caractérisés par DRX. Les catalyseurs de rhodium et de palladium présentent une teneur en métal très faible (1% massique). A cette teneur, le métal peut être détecté dans nos conditions de mesure ( Page 50).

#### 3.1. Catalyseurs supportés sur $Al_2O_3$

Les différents diffractogrammes des catalyseurs supportés sur alumine (figure III.4) montrent la présence majoritaire de pics de diffraction du support. La structure initiale de l'alumine ( $\alpha-Al_2O_3$ ) n'a pas été modifiée par imprégnation de la phase métallique. Toutefois, la taille moyenne de grains de l'oxyde a diminué de 520 Å pour le support "nu" à environ 450 Å pour l'ensemble des catalyseurs (quel que soit le métal). Ceci serait probablement causé par le traitement thermique (calcination sous  $N_2/O_2$  à 500°C pendant 4 h) qu'ont subi les catalyseurs après imprégnation.

Par ailleurs, des pics supplémentaires, correspondant à la phase métallique, ont été observés. Pour le catalyseur 10%Co/ $Al_2O_3$ , le cobalt est présent sous forme oxyde  $Co_3O_4$  (fiche ICDD 42-1467).

Pour le catalyseur 10%Cu/ $Al_2O_3$ , le cuivre est également oxydé sous forme de CuO (fiche ICDD 45-937). La présence des métaux à l'état oxydé est prévisible du fait que les catalyseurs ont été analysés après l'étape de calcination (oxydation sous  $N_2/O_2$ )

En revanche, le nickel dans le catalyseur 10%Ni/ $Al_2O_3$  est à l'état métallique Ni dont le pic principal apparaît à  $2\theta = 44,5^\circ$  (fiche ICDD 87-0712). Dans ce cas, après élimination des ligands, de grosses particules de nickel, ont pu se former et dont seule la couche superficielle s'est oxydée en NiO conservant un cœur réduit de Ni.

Toutefois, étant donné que les pics des phases métalliques sont peu intenses, nous n'avons pu estimer une taille moyenne des particules de métal.

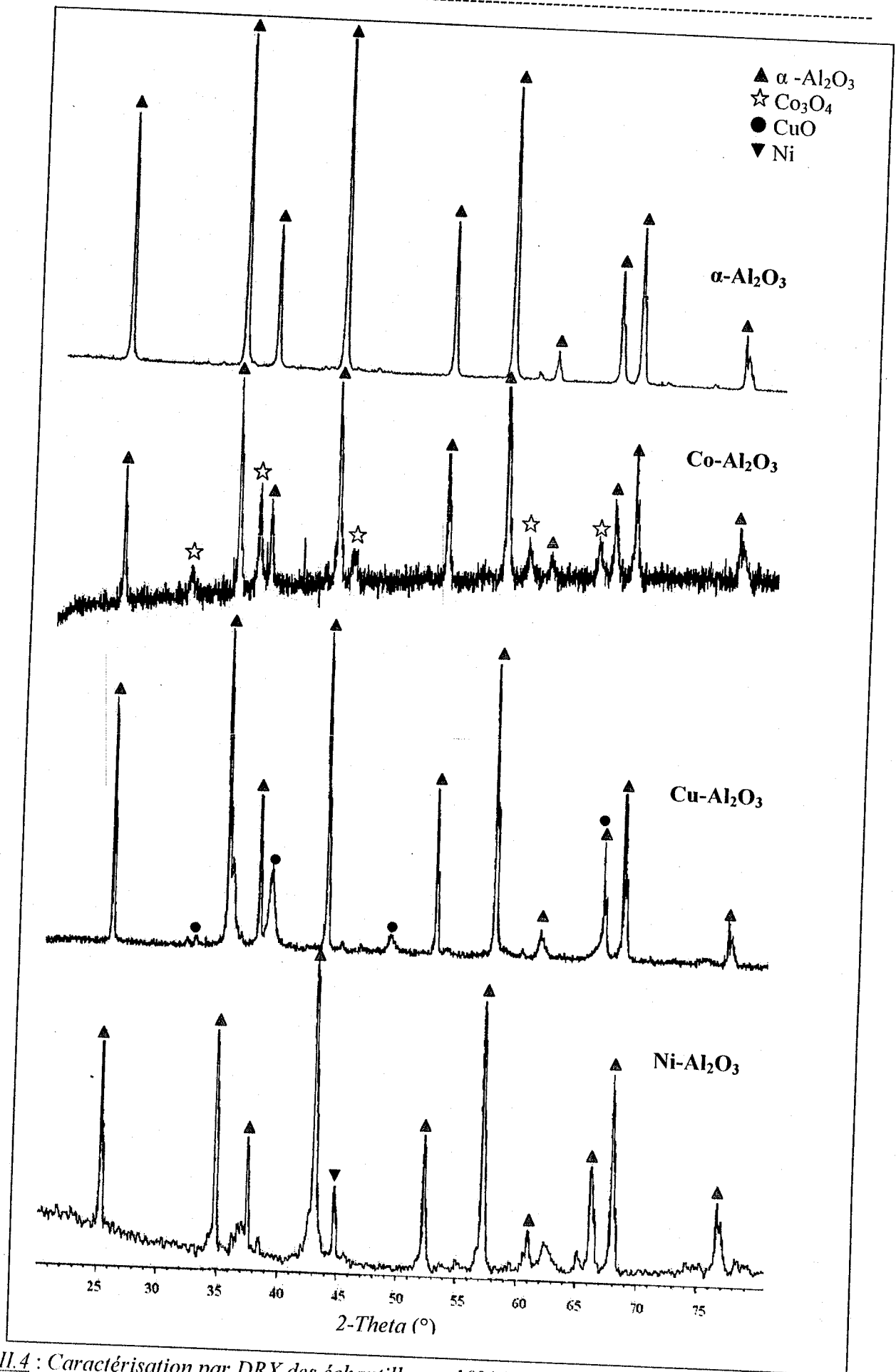


Figure III.4 : Caractérisation par DRX des échantillons : 10%Co, 10%Cu et 10%Ni supportés sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$

### 3.2. Catalyseurs supportés sur MgO

Les diffractogrammes des catalyseurs supportés sur MgO sont regroupés dans la (figure. III.5). Pour le catalyseur Ni/MgO, la structure initiale du support est conservée (deux phases cristallographiques) avec apparition d'un pic supplémentaire correspondant au nickel métallique Ni (fiche ICDD 87-0712).

Pour le catalyseur Cu/MgO, une augmentation de la phase cubique par rapport à la seconde forme cristallographique est observée. Le cuivre est quant à lui présent sous forme d'oxyde CuO (fiche ICDD 45-937).

En revanche, pour le catalyseur Co/MgO, nous observons que seule la phase cubique de MgO est présente. La taille moyenne est toujours d'environ 400 Å. La seconde phase a quant à elle complètement disparu. De plus, nous notons la présence de pics caractéristiques de l'oxyde de cobalt  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (fiche ICDD 42-1467). Cette modification de la structure de l'oxyde support serait probablement due à la présence de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  conjuguée à l'effet thermique de la calcination.

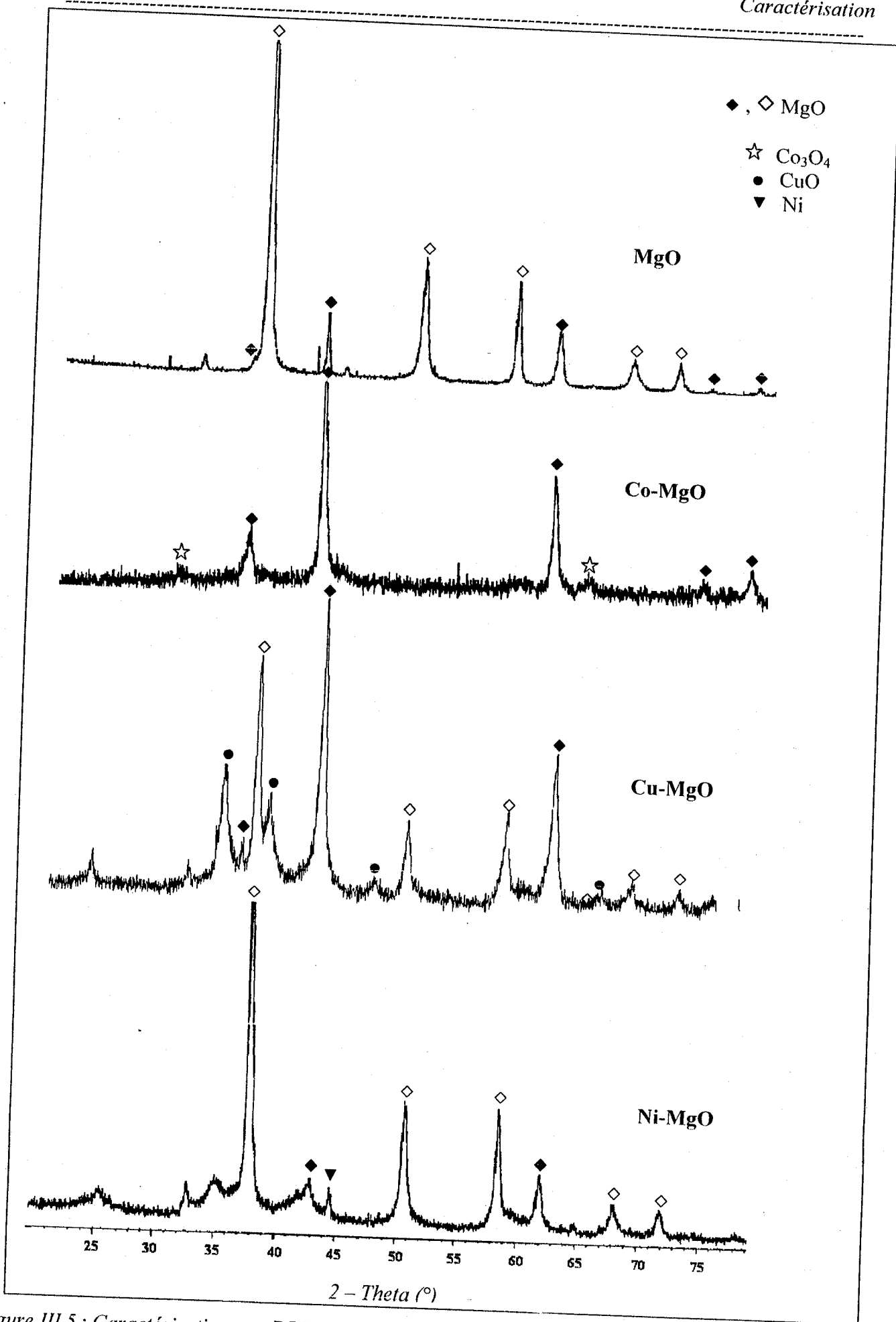


Figure III.5 : Caractérisation par DRX des échantillons : 10%Co, 10%Cu et 10%Ni supportés sur MgO



### 3.3. Catalyseurs supportés sur ZnO

Les diffractogrammes des catalyseurs supportés sur ZnO sont regroupés dans la figure III.6. Ces diffractogrammes montrent une conservation de la structure initiale du support ZnO. La taille moyenne des cristallites du support reste d'environ 450 Å pour les deux catalyseurs analysés.

De plus, nous observons l'apparition de pics caractéristiques de la phase métallique. Pour le catalyseur à base de cuivre (10%Cu/ZnO), ce dernier est présent sous forme d'oxyde CuO (fiche ICDD 45-937). De même, pour le catalyseur 10%Co/ZnO, le métal est sous forme oxyde Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (fiche ICDD 42 – 1467).

Pour le catalyseur 10%Ni/ZnO, le nickel est présent sous forme d'oxyde NiO (identifié par comparaison avec un diffractogramme calculé par le logiciel cristallographique caRIne version 3.1). Nous remarquons que pour les catalyseurs Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Ni/MgO, le nickel était à l'état métallique. Ceci indique que ZnO favoriserait l'oxydation de Ni en NiO.

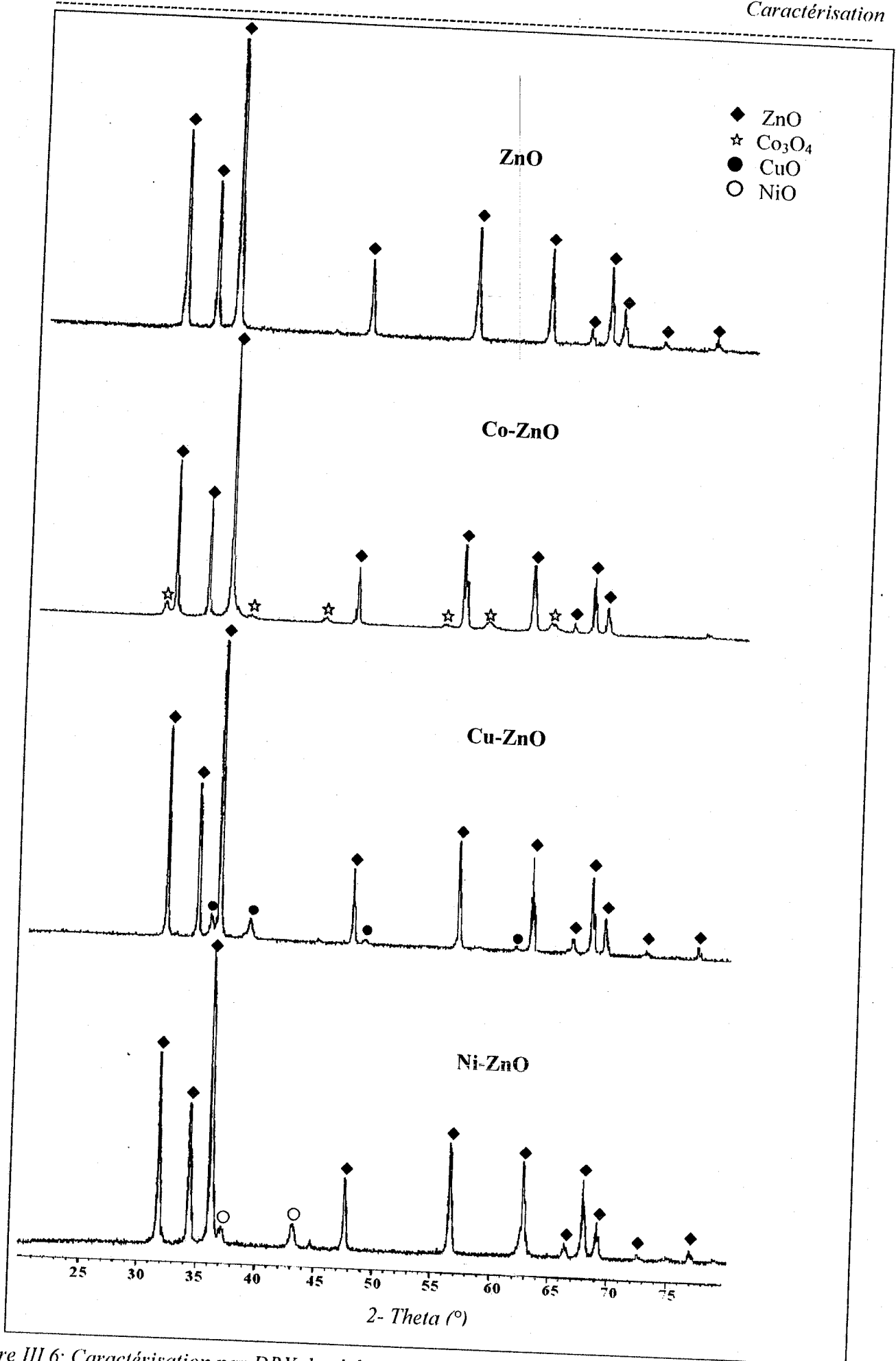


Figure III.6: Caractérisation par DRX des échantillons : 10%Co, 10%Cu et 10%Ni supportés sur ZnO

### 3.3.1. Influence du précurseur sur la structure

La figure III.7 présente, à titre de comparaison, deux diffractogrammes de catalyseurs  $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$  préparés soit à partir d'un précurseur chloré ( $\text{CuCl}_2$ ) soit à partir d'un précurseur nitré ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ).

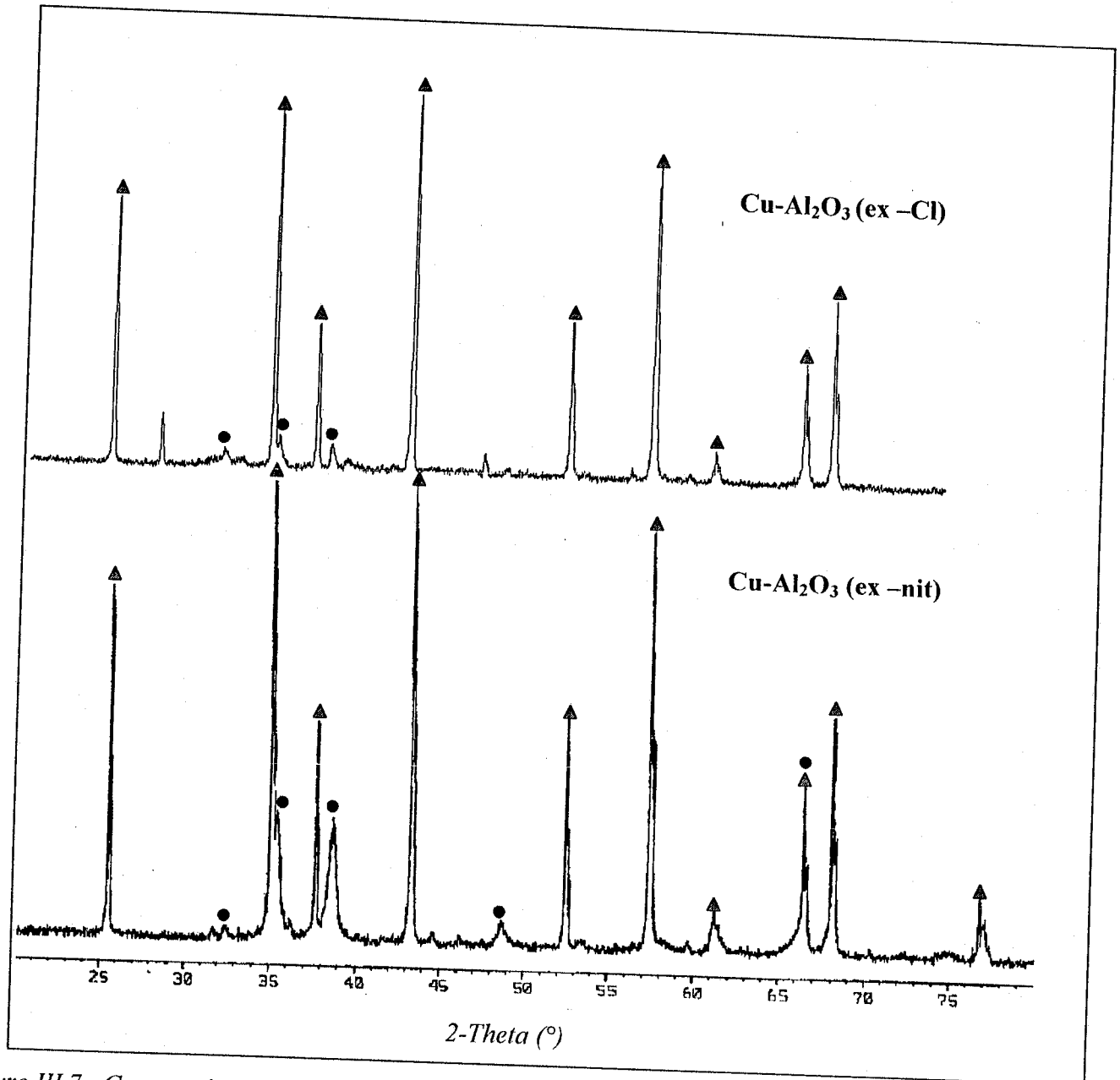


Figure III.7 : Comparaison par DRX des échantillons : 10%Cu (Cl) et 10%Cu (nit) supportés sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$

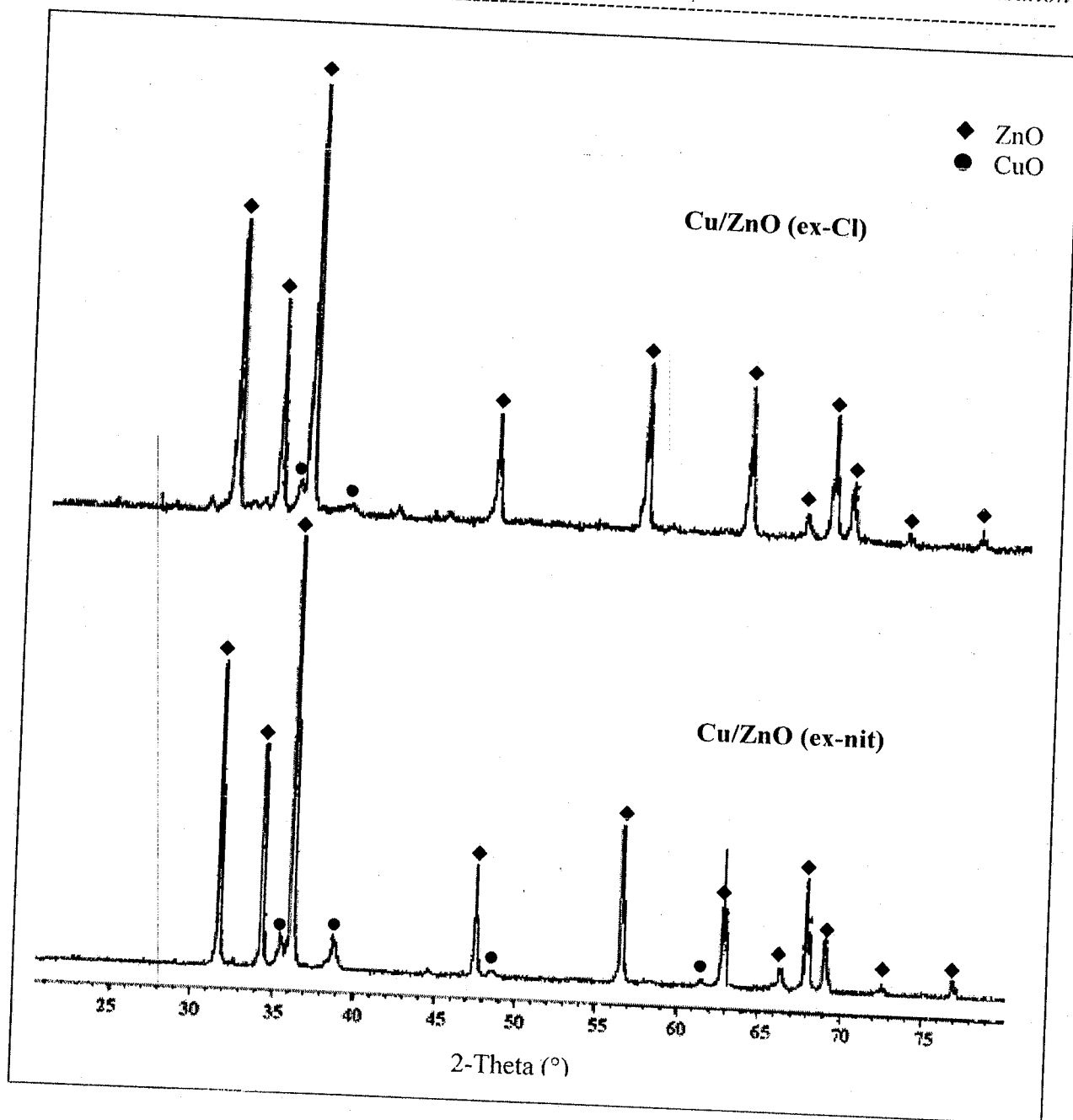


Figure III.8 : Comparaison par DRX des échantillons : 10%Cu (Cl) et 10%Cu (nit) supportés sur ZnO

La comparaison des diffractogrammes présentés sur les figures III.7, III.8 montre que, quel que soit le précurseur utilisé, le cuivre est sous forme de CuO. Cependant, les pics de diffraction de l'oxyde de cuivre sont plus nets et plus intenses dans le cas du catalyseur préparé à partir d'un précurseur nitré (surtout dans le cas des catalyseurs supportés sur alumine). Ceci indique que dans ce cas la phase métallique (CuO) formerait des particules de tailles plus importantes. La présence d'ions  $\text{Cl}^-$  favoriserait donc la disparition du cuivre à la surface du support. Toutefois, une taille moyenne ne peut pas être estimée à partir des diffractogrammes. Une si faible hauteur de la raie de diffraction induirait une grande erreur

---

dans le calcul de la taille moyenne des particules. Nous vérifierons dans le chapitre suivant, l'influence sur l'activité catalytique de la différence entre ces deux catalyseurs.

*Chapitre IV:*  
*Etude de la Réaction de Vaporeformage du Méthanol*

Le présent travail consiste à étudier la réaction de vaporeformage du méthanol pour la production embarquée d'hydrogène sur des catalyseurs monométalliques supportés.

Dans un premier temps, un certain nombre de tests préliminaires a été réalisé afin de déterminer les conditions optimales pour la réaction. Par la suite, l'ensemble des catalyseurs a été testé sous les mêmes conditions préalablement déterminées.

## 1. TESTS PRELIMINAIRES

Ces tests ont pour but d'optimiser les conditions opératoires dans lesquelles se déroule la réaction catalytique

- Réaction à blanc
- Choix de diluant
- Influence de prétraitement
- Influence de la masse du catalyseur
- Influence de la teneur en métal
- Influence de la nature du précurseur
- Influence de la méthode de préparation

### a) Réaction à blanc

Dans un premier temps, nous avons suivi la réaction à blanc, en absence de catalyseur (réacteur vide) à différentes températures afin d'estimer la quantité de pertes dans le dispositif expérimental.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau IV.1 :

Température (°C)	Volume des réactifs (eau-méthanol) introduit (ml)	Volume de la phase liquide condensée (ml)	Temps de réaction (heures)
200	5	4,8	4
250	5	4,8	4
300	5	4,8	4

Tableau IV.1 : Réactions à blanc à différentes températures

Cette étude nous a permis à la fois d'ajuster le volume des réactifs à injecter (soit 5 ml) et de déterminer l'erreur sur le volume récupéré ( $\Delta V = 0,2$  ml)

- $V_{inj} = 5$  ml
- $\Delta V = 0,2$  ml

#### b) Choix du diluant

Une étude antérieure réalisée dans notre laboratoire [68] a montré que l'alumine peut être utilisée comme diluant du fait qu'elle présente une activité négligeable en vaporeformage.

Pour notre étude, nous adopterons ce même choix.

- diluant =  $Al_2O_3$

#### c) Influence du prétraitement

Ce test a été réalisé sur un catalyseur 10%Cu/ $Al_2O_3$ . Suite à l'étape de préparation, le catalyseur a été divisé en deux lots ; le premier a subi une simple calcination (il sera noté Cu/ $Al_2O_3$  oxydé) alors que le second a subi une calcination plus une réduction in-situ avant la réaction. Les deux catalyseurs ainsi obtenus ont été testés catalytiquement dans les mêmes conditions. Les résultats sont reportés dans le tableau IV.2

Catalyseurs	T réaction (°C)	Volume des réactifs introduit (ml)	Volume de la phase liquide condensée (ml)	Conversion (%)
10%Cu/ $Al_2O_3$ (oxydé)	300	5	3,1	38
10%Cu/ $Al_2O_3$ (pré-réduit)	300	5	2,8	44

Tableau IV.2: Comparaison entre le catalyseur à l'état oxydé et celui pré réduit.



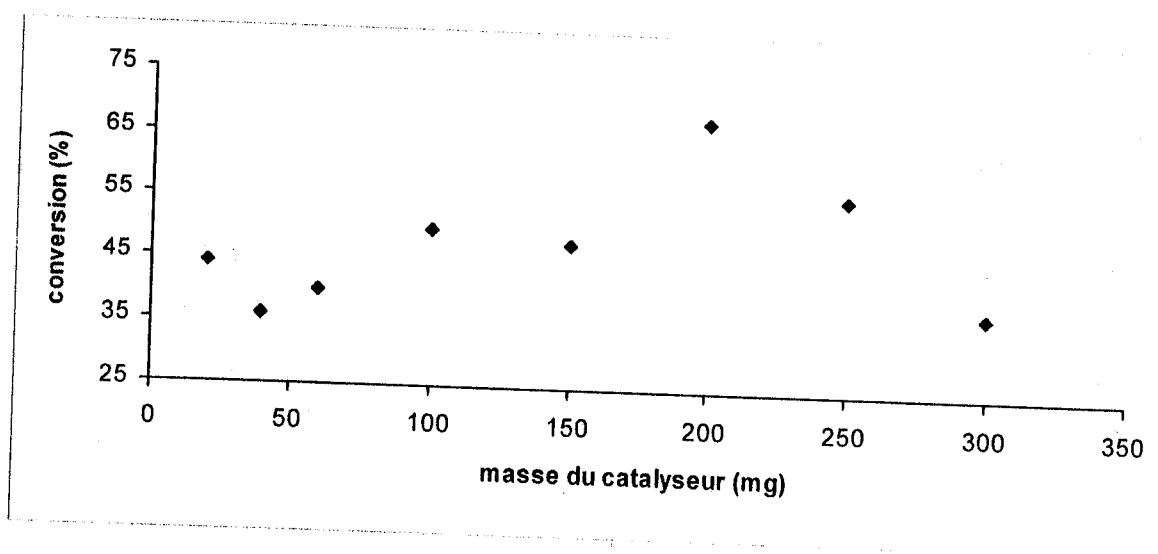
Ces résultats montrent que le catalyseur réduit présente une meilleure activité que celui oxydé. Ceci indique que les espèces métalliques seraient plus actives que les oxydes MOx.

➤ **Par la suite, les catalyseurs seront pré-réduit in-situ avant introduction des réactifs**

#### d) Influence de la masse du catalyseur

Dans cette partie, nous avons examiné l'influence de la masse de l'échantillon sur les performances catalytiques. Pour ceci, un catalyseur de 10%Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a été utilisé. Plusieurs tests catalytiques ont été réalisés en faisant varier la masse de l'échantillon de 10 à 300 mg.

Les résultats sont reportés sur la figure IV.1.



*Figure IV.1: Evolution de la conversion des réactifs (eau-méthanol) en fonction de la masse du catalyseur (10% Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, T=300°C, t=4h)*

Les résultats reportés sur la figure IV.1 montrent que la conversion du mélange eau-méthanol augmente jusqu'à un maximum de 68% pour un échantillon de masse 200 mg.

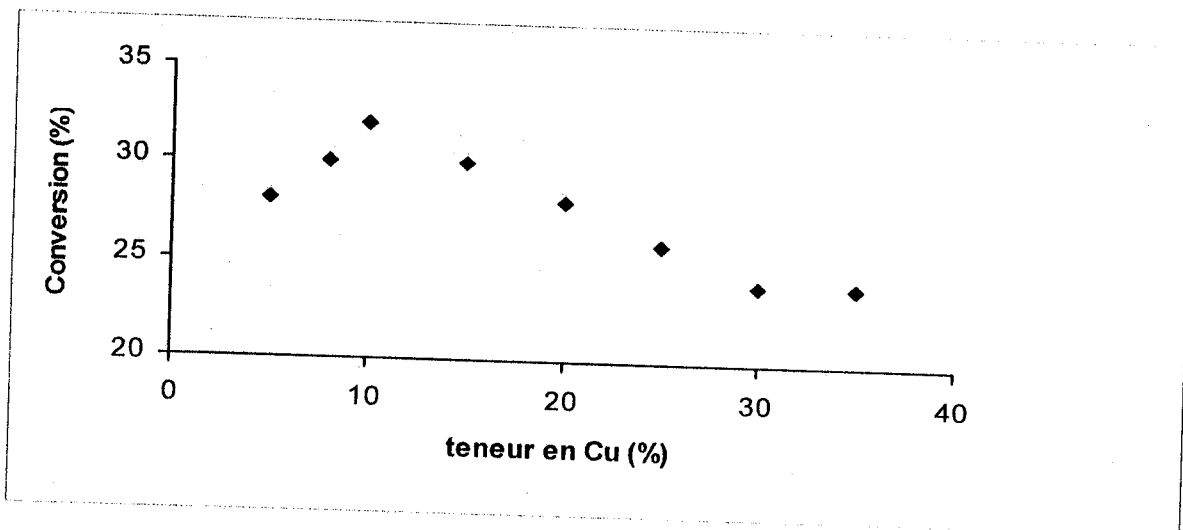
Au-delà de cette masse la conversion diminue progressivement.

Cette observation pourrait être expliquée par le fait qu'au fur et à mesure que la masse de l'échantillon augmente, la quantité "d'espèces actives" augmente et par conséquent la conversion est en hausse. Cependant, au-delà de 200 mg de catalyseur (plus la masse du diluant) un problème de diffusion des réactifs à travers le lit catalytique pourrait exister, provoquant une diminution de la conversion.

➤  $m=200$  mg

#### e) Influence de la teneur en métal

Afin d'étudier l'influence de la teneur en métal sur l'activité catalytique, une série de catalyseurs à base de cuivre supporté sur oxyde de zinc a été préparée puis testée catalytiquement. Les résultats obtenus sont reportés sur la figure IV.2.



*Figure IV.2: Variation de la conversion du mélange (eau-méthanol) avec la teneur en cuivre pour des catalyseurs Cu/ZnO ( $T=300^{\circ}\text{C}$ ,  $t=4$  h,  $m_{cat.} = 20$  mg)*

Nous remarquons que la conversion des réactifs augmente avec la teneur en cuivre du catalyseur pour atteindre son maximum à 10%massique en Cu. Au-delà de cette teneur, nous observons une baisse de l'activité qui pourrait être attribuée à une agglomération des particules de métal et par conséquent, diminution des sites actifs accessibles à la surface.

➤ **Par la suite, les catalyseurs à base de métaux de transition seront préparés avec une teneur de 10% massique en métal.**

### f) Influence du sel précurseur

Dans cette partie, nous avons utilisé deux familles de catalyseurs Cu/ZnO avec différentes teneurs en Cu ; l'une a été préparée à partir d'un précurseur chloré ( $\text{CuCl}_2$ ), l'autre à partir d'un précurseur nitré ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ).

Les résultats sont résumés dans la figure IV.3.

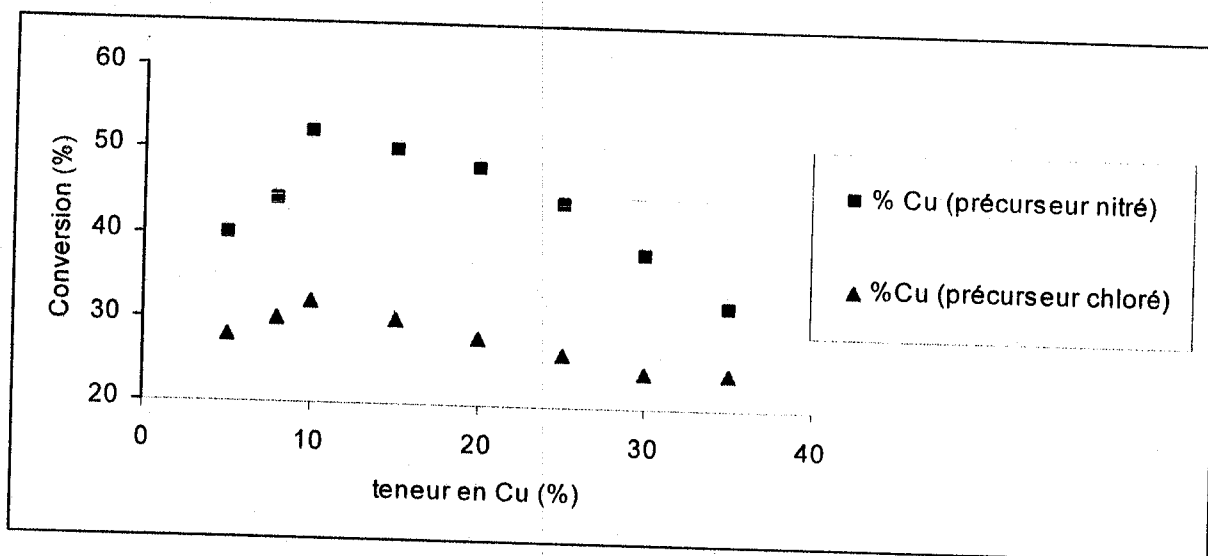


Figure IV.3 : Variation de la conversion du mélange eau-méthanol avec la teneur en cuivre pour les catalyseurs Cu/ZnO ( $T_{\text{réaction}}=300^\circ\text{C}$ ,  $t=4\text{h}$ ,  $m_{\text{cat}} = 20\text{mg}$ )

La figure IV.3. montre clairement que, quelle que soit la teneur en métal, les catalyseurs préparés à partir d'un précurseur chloré ( $\text{CuCl}_2$ ) sont moins actifs que leurs homologues nitrés. Ceci serait dû au rôle inhibiteur des ions  $\text{Cl}^-$  souvent mentionné dans la littérature [4]. Par ailleurs, lors de la caractérisation de ces catalyseurs par DRX, nous avons observé que CuO formait des particules de tailles plus importantes sur les catalyseurs nitrés. Or, d'après la littérature [36,48], l'activité en vaporeformage du méthanol augmente avec la dispersion du cuivre. Ceci indique que l'effet inhibiteur des ions  $\text{Cl}^-$  l'emporte sur la dispersion du Cu à la surface de l'oxyde.

➤ Les catalyseurs préparés à partir d'un précurseur non chloré sont plus actifs.

### g) Influence de la méthode de préparation

Afin de vérifier si la méthode de préparation du catalyseur a une influence sur l'activité catalytique, nous avons utilisé deux catalyseurs (10%Cu/ZnO et 10%Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) dont chacun a été préparé par deux méthodes différentes, l'imprégnation ou la copréciptation. Les modes opératoires des deux méthodes ont été préalablement décrites dans le chapitre II.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau IV.3

Catalyseur	Méthode de préparation	Volume (eau-méthanol) introduit (ml)	Volume de la phase liquide Condensée (ml)	Conversion
10%Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	imprégnation	5	2,6	48
10%Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	coprecipitation	5	2,8	44
10%Cu/ZnO	imprégnation	5	2,4	52
10%Cu/ZnO	copréciptation	5	2,2	56

*Tableau.IV.3 : L'influence de la méthode de préparation sur l'activité catalytique en vaporeformage du méthanol (T réaction = 300°C, t=4 h, m cat = 20 mg)*

Ces résultats montrent une faible variation de l'activité en fonction de la méthode de préparation. Etant donné que l'imprégnation est plus simple et moins coûteuse, elle sera retenue pour la préparation de nos catalyseurs.

#### ➤ **Méthode de préparation : imprégnation**

Les tests préliminaires réalisés lors de notre travail nous ont permis de fixer les conditions opératoires optimales de la réaction, à savoir :

- Volume des réactifs (méthanol + eau) à injecter : 5 ml
- Marge d'erreur :  $\Delta V = 0,2$  ml
- Réduction in situ des catalyseurs (T=300°C).
- Masse du catalyseur : m = 200 mg
- Diluant : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (m = 800 mg)
- Teneur en métal : 10% Cu, 10%Ni, 10%Co, (1% pour les métaux nobles Rh et Pd).
- Précurseur non chloré.

➤ Méthode de préparation : imprégnation.

## 2. RESULTATS

Suites aux tests préliminaires réalisés précédemment, nous avons entrepris une étude plus détaillée de la réaction de vaporeformage du méthanol sur l'ensemble de nos catalyseurs, et ce, selon les conditions résumées dans le paragraphe précédent.

Lors de cette étude, et en plus de la conversion des réactifs, nous nous sommes intéressés, à l'aide de la chromatographie, à la production d'hydrogène en fonction du temps ainsi qu'à la quantité totale d'hydrogène produite par gramme de catalyseur. Les résultats obtenus sont détaillés ci-après.

### 2.1. Catalyseurs à base de rhodium

Le suivi de la cinétique de formation d'hydrogène en fonction du temps pour les catalyseurs de rhodium supporté sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  et  $\text{ZnO}$  est représenté sur la figure IV.4.

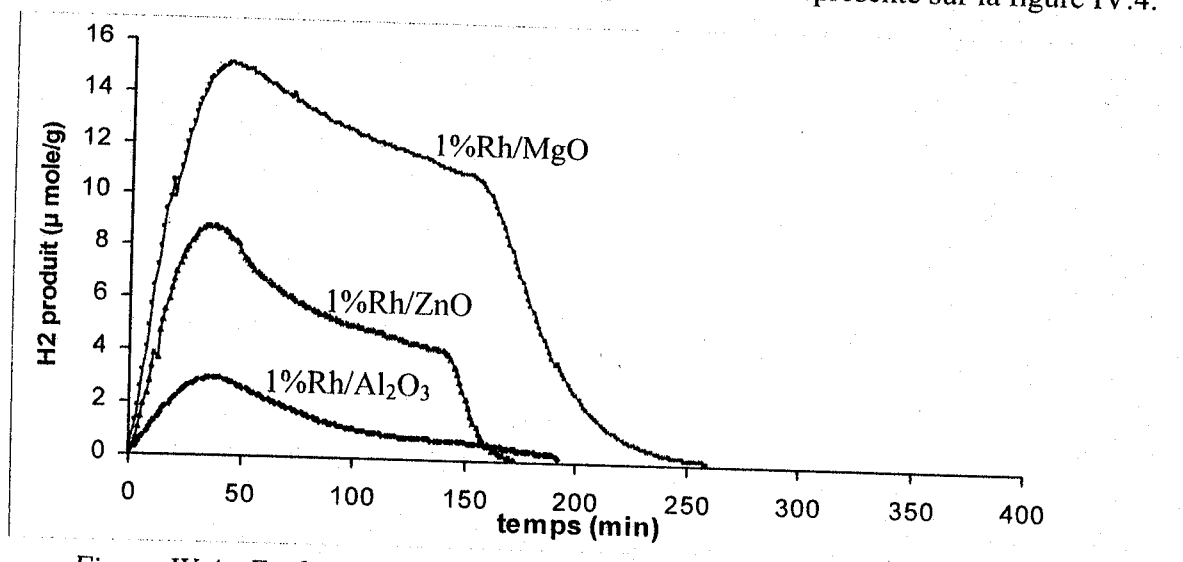


Figure IV.4 : Evolution de la production d'hydrogène en fonction du temps sur les catalyseurs de rhodium

Cette figure montre que la courbe de production d'hydrogène en fonction du temps présente la même allure pour les trois catalyseurs de rhodium. Dans les trois cas, un maximum d'activité est atteint après une demi-heure de réaction, puis une désactivation est observée. Toutefois, même si les allures se ressemblent, le catalyseur 1%Rh/MgO est bien

plus actif que les deux autres avec une production totale égale à 1785  $\mu\text{moles}$  d'hydrogène par gramme de catalyseur. Le total d'hydrogène produit ainsi que la conversion des réactifs pour les trois catalyseurs de rhodium sont résumés dans le tableau IV.4.

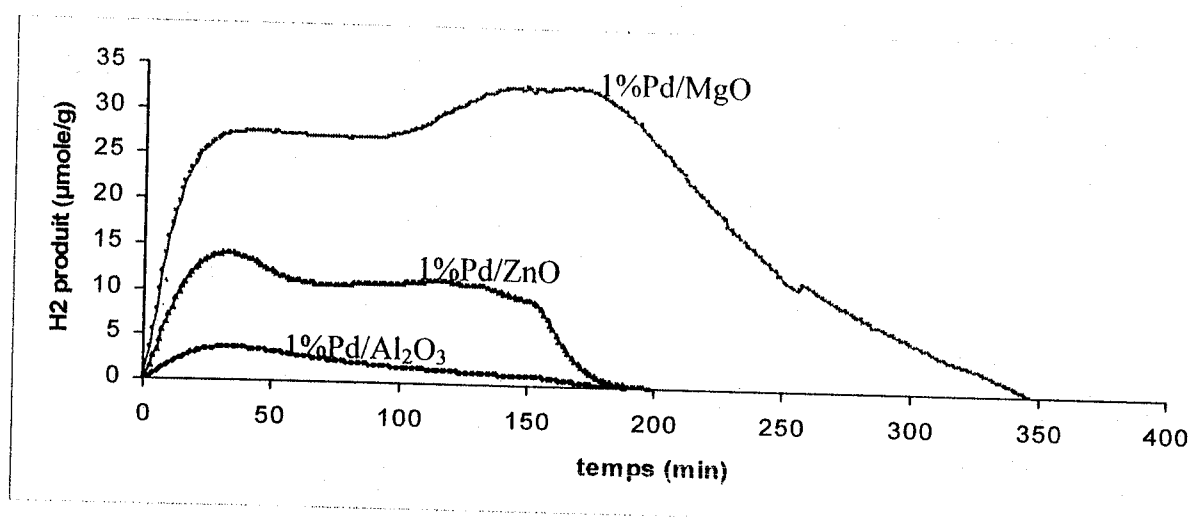
Catalyseur	Conversion (%)	H <sub>2</sub> produit ( $\mu\text{mole/g}$ )
1%Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	34	206
1%Rh/MgO	46	1785
1%Rh/ZnO	40	684

*Tableau IV.4 : Production totale d'hydrogène et conversion des réactifs sur les catalyseurs de rhodium*

Les résultats du tableau IV.4 montrent clairement que le catalyseur Rh/MgO est largement plus actif que Rh/ZnO, lui-même plus actif que Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, et ce aussi bien en terme de conversion qu'en terme de production d'hydrogène. De plus, pendant que les deux catalyseurs Rh/ZnO et Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> atteignent le zéro, un peu avant 200 minutes de réaction, Rh/MgO est légèrement plus stable et continue à produire de l'hydrogène jusqu'à 260 minutes de réaction.

## 2.2. Catalyseurs à base de palladium

La formation d'hydrogène en fonction du temps sur l'ensemble des catalyseurs à base de palladium est représentée sur la figure IV.5.



*Figure IV.5 : Evolution de la production d'hydrogène en fonction du temps sur les catalyseurs de palladium*

Comme dans le cas des catalyseurs de rhodium, les catalyseurs de palladium présentent qualitativement la même allure de production de l'hydrogène en fonction du temps.

Dans ce cas aussi, le catalyseur supporté sur MgO est nettement plus actif que ses homologues supportés sur ZnO et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. De plus, il est plus stable et ne se désactive complètement que vers les 350 minutes de réaction (contre seulement 200 minutes pour Pd/ZnO et Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). La quantité totale d'hydrogène produite ainsi que les conversions des réactifs sur les trois catalyseurs de palladium sont résumées dans le tableau IV.5.

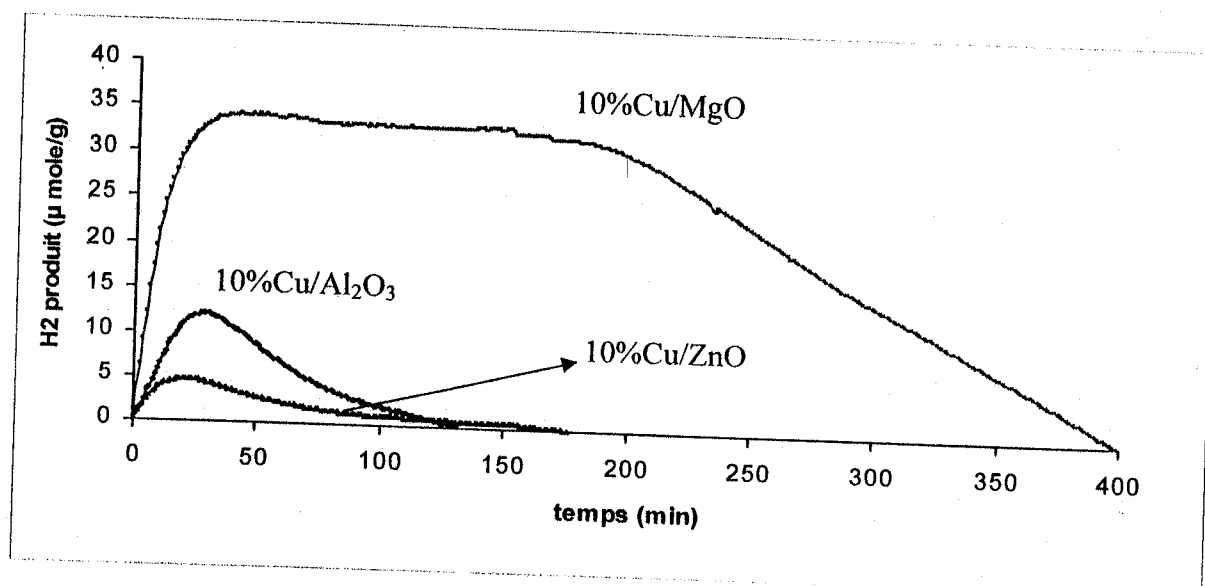
Catalyseur	Conversion (%)	H <sub>2</sub> produit (µmole/g)
1%Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	36	289
1%Pd/MgO	68	5785
1%Pd/ZnO	46	1447

*Tableau IV.5 : La production totale d'hydrogène et conversion des réactifs sur les catalyseurs de palladium*

Quantitativement, le catalyseur 1%Pd/MgO, avec une conversion de 68% et un total d'hydrogène produit de 5785 µmoles par gramme de catalyseur montre une très bonne activité. Il est quatre fois plus actif que Pd/ZnO et jusqu'à 20 fois plus actif que Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ce résultat est d'autant plus intéressant que peu de catalyseurs à base de MgO sont cités dans la littérature. Les oxydes supports couramment utilisés sont Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et ZnO.

### 2.3. Catalyseurs à base de cuivre

La cinétique de formation d'hydrogène sur les catalyseurs à base de cuivre est représentée sur la figure IV. 6



*Figure IV.6 : Evolution de la production d'hydrogène en fonction du temps sur les catalyseurs de cuivre*

Cette figure montre que le catalyseur 10% Cu/MgO se détache nettement du lot avec une très bonne activité ainsi qu'une très bonne stabilité. En effet, le catalyseur atteint son maximum de production d'hydrogène dès la demi-heure de réaction et maintient un palier de production maximale jusqu'à 200 minutes de réaction. Au-delà, une lente désactivation s'amorce pour n'atteindre le zéro qu'après 400 minutes de réaction. L'excellente activité de ce catalyseur se traduit quantitativement par un total d'hydrogène produit égal à 7530 μmoles d'hydrogène par gramme de catalyseur et une conversion des réactifs allant jusqu'à 72% (voir tableau IV. 6).

A l'inverse, le catalyseur 10% Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> présente qualitativement une allure de production de l'hydrogène en fonction du temps complètement différente. Dans ce cas, une activité maximale est obtenue après une demi-heure de réaction. Mais une désactivation rapide du catalyseur mène la production de l'hydrogène au zéro dès les 130 minutes de réaction (soit avant même que la totalité des réactifs ne soit injectée).

Dans ce cas, un encrassement du catalyseur par formation du coke pourrait être à l'origine de cette rapide désactivation. A la fin de la réaction, le catalyseur 10% Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> n'a produit que 645 μmoles d'hydrogène par gramme de catalyseur pour une conversion de 44%.

Enfin, le catalyseur 10% Cu/ZnO, est très peu actif (264 μmol H<sub>2</sub>/g). Il présente la même allure que le catalyseur 10% Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> avec un sommet de production de H<sub>2</sub> vers 25



minutes de réaction puis une lente désactivation jusqu'à 180 minutes de réaction. Le total d'hydrogène produit par chacun de ces catalyseurs ainsi que les conversions des réactifs sont récapitulées dans le tableau IV. 6.

Catalyseur	Conversion (%)	H <sub>2</sub> produit (μmoles H <sub>2</sub> /g)
10% Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	44	645
10% Cu/MgO	72	7530
10% Cu/ZnO	38	264

Tableau IV.6 : Production totale d'hydrogène et conversion des réactifs sur les catalyseurs de cuivre

Une comparaison des résultats présentés jusque là met clairement en évidence l'intérêt d'utiliser l'oxyde de magnésium MgO comme support des catalyseurs de vaporeformage du méthanol. Que ce soit avec Rh, Pd ou Cu, les catalyseurs supportés sur MgO sont nettement plus actifs et plus stables que leurs homologues supportés sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou ZnO.

En revanche, les catalyseurs supportés sur ZnO, dont l'utilisation est pourtant répandue dans la littérature, ne présentent qu'une faible activité dans nos conditions de travail.

#### 2. 4. Catalyseurs à base de cobalt

Pour l'ensemble des catalyseurs à base de cobalt, l'évolution de la production d'hydrogène en fonction du temps est représentée sur la figure IV. 7.

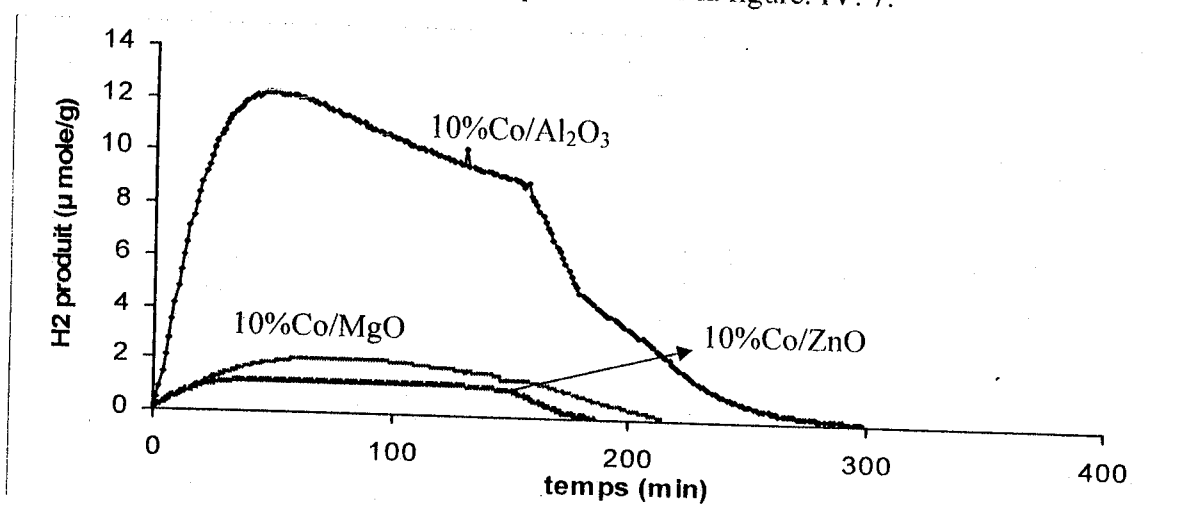


Figure IV.7 : Evolution de la production d'hydrogène en fonction du temps sur les catalyseurs de cobalt

A l'inverse des résultats obtenus jusque là, dans le cas des catalyseurs à base de cobalt, c'est le catalyseur supporté sur alumine ( $10\%Co/Al_2O_3$ ) qui se montre le plus actif et le plus stable. En effet, pour ce catalyseur, une activité maximale est atteinte vers 40 minutes de réaction, s'ensuit une désactivation du catalyseur pour atteindre le zéro après 300 minutes de réaction. A la fin de la réaction, le catalyseur  $10\%Co/Al_2O_3$  a produit 1549  $\mu$ moles d'hydrogène par gramme de catalyseur pour une conversion de 44% (tableau IV. 7.)

Catalyseur	Conversion (%)	H <sub>2</sub> produit ( $\mu$ moles H <sub>2</sub> /g)
10% Co/ $Al_2O_3$	44	1549
10% Co/MgO	32	240
10% Co/ZnO	28	149

Tableau IV.7 : Production totale d'hydrogène et conversion des réactifs sur les catalyseurs de cobalt

Par ailleurs, les deux catalyseurs 10% Co/MgO et 10% Co/ZnO sont très peu actifs en produisant respectivement 240 et 149  $\mu$ moles d'hydrogène par gramme de catalyseur. De plus, ces deux catalyseurs se désactivent complètement autour de 200 minutes de réaction.

### 2.5. Catalyseurs à base de nickel

Le suivi de la cinétique de formation de l'hydrogène sur les catalyseurs à base de nickel est représenté sur la figure IV.8.

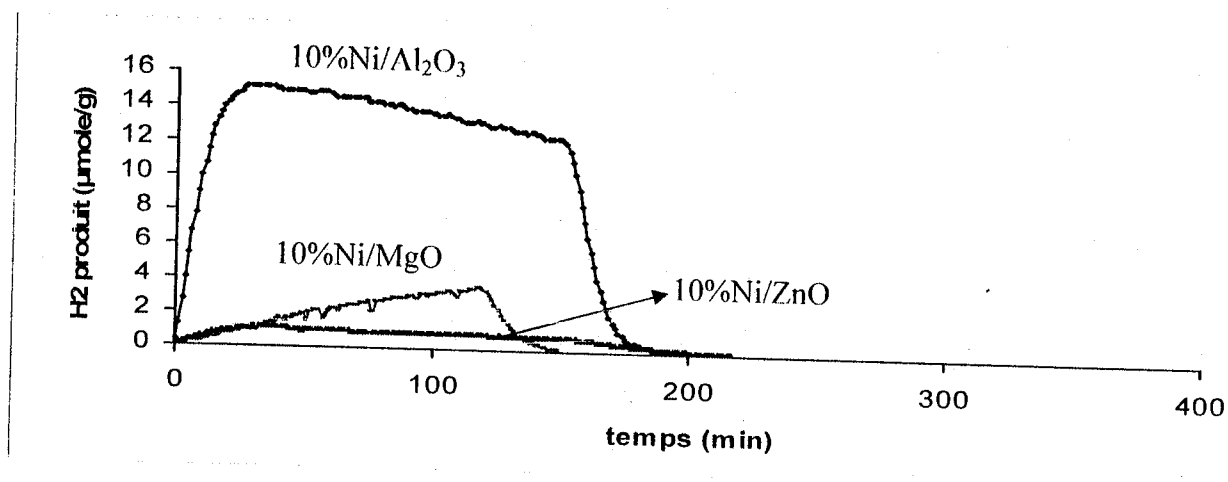


Figure IV.8 : Evolution de la production d'hydrogène en fonction du temps sur les catalyseurs de nickel

D'après cette figure, on constate encore une fois que c'est le catalyseur supporté sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$  qui est le plus actif et le plus stable. En effet, le maximum d'activité est rapidement atteint après 25 minutes de réaction. Ce palier est pratiquement maintenu jusqu'à 150 minutes de réaction, au-delà desquelles une chute de l'activité ramène la production de l'hydrogène à zéro après 180 minutes de réaction. A la fin de la réaction, le catalyseur 10%Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  a produit 1751  $\mu\text{moles}$  d'hydrogène par gramme de catalyseur pour une conversion de 46%.

Toutefois, les deux catalyseurs 10%Ni/MgO et surtout 10%Ni/ZnO, sont beaucoup moins actifs avec une production totale d'hydrogène égale à 226 et 134  $\mu\text{moles}$  d'hydrogène par gramme de catalyseur respectivement (Tableau IV.8).

Dans le cas du catalyseur 10%Ni/MgO, la production de l'hydrogène augmente progressivement pour atteindre un sommet vers 120 minutes de réaction. Une désactivation du catalyseur s'en suit. En revanche, pour le catalyseur 10%Ni/ZnO, la formation d'hydrogène est très faible et stable tout au long de la réaction.

Catalyseur	Conversion (%)	H <sub>2</sub> produit ( $\mu\text{mole/g}$ )
10%Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	46	1751
10%Ni/MgO	36	226
10%Ni/ZnO	28	139

Tableau IV.8 : Production totale d'hydrogène et conversion des réactifs sur les catalyseurs de nickel

### 3. DISCUSSION

Une comparaison générale de l'ensemble des résultats obtenus lors de ce chapitre met en évidence l'intérêt particulier des catalyseurs 10%Cu/MgO ; 1%Rh/MgO ; 1%Pd/MgO ; 10%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et 10%Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> . Ces catalyseurs présentent en effet à la fois une bonne activité et une bonne stabilité en vaporeformage du méthanol.

Suivant la quantité totale d'hydrogène produite par gramme de catalyseur, nous pouvons classer ces catalyseurs comme suit :

Catalyseur	Total H <sub>2</sub> produit (µmoles/g)	Conversion (%)
10%Cu/MgO	7530	72
1%Pd/MgO	5785	68
1%Rh/MgO	1785	46
10%Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1751	46
10%Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1549	44

*Tableau IV.9 : Comparaison de l'activité des catalyseurs les plus intéressants en vaporeformage du méthanol*

Le tableau ci-dessus montre que le cuivre, le palladium et le rhodium donnent de très bonnes activités lorsqu'ils sont supportés sur MgO. En revanche, le nickel et le cobalt sont plus actifs lorsqu'ils sont supportés sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ce constat indique que l'activité en vaporeformage du méthanol n'est pas due à la phase métallique toute seule ni au support tout seul mais plus probablement à la combinaison des deux à la fois. En effet, l'interaction métal-support, particulièrement lorsqu'une SMSI a lieu (Strong Metal – Support Interaction) produit à l'interface métal/support des sites nettement plus actifs que les sites métalliques eux-mêmes [69]. L'activité du catalyseur se trouve ainsi exaltée et dépasse largement la somme des activités du métal et du support pris séparément. Les fortes interactions métal-support ont été démontrées dans la littérature, notamment dans le cas de catalyseurs supportés sur TiO<sub>2</sub> ou CeO<sub>2</sub> [70]. Ceci pourrait être très bien le cas pour nos catalyseurs à base de Rh, de Pd et de Cu supportés sur MgO.

De plus, dans le cas du catalyseur Cu/MgO, qui est notre meilleur catalyseur, l'importante quantité d'hydrogène produite pourrait être expliquée comme suit :

- (i) les atomes de cuivre de surface s'oxydent en CuO par contact avec la vapeur d'eau,

- (ii) ce sont les clusters CuO qui catalysent le reformage du méthanol en hydrogène en se transformant aisément en Cu métallique. Ce schéma a été mis en évidence pour des catalyseurs Cu/SiO<sub>2</sub> [49] et pourrait très bien expliquer l'excellente activité de notre catalyseur Cu/MgO.

Concernant les catalyseurs supportés sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, nous nous baserons sur une étude portant sur la chimie des réactions de surface métal/eau [69] pour expliquer pourquoi le nickel et le cobalt se montrent plus actifs que les autres métaux supportés sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Cette étude, dans le cadre du vaporeformage du toluène, a montré que Ni et Co s'oxydent en présence de vapeur d'eau avec un dégagement corrélatif d'hydrogène. Dans ce cas, le support Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> joue le rôle de siège de l'activation de la molécule d'eau et favorise la migration des groupes hydroxyles à la surface [2]. A l'inverse, les métaux nobles (Rh, Pd) sont très peu oxydables par la vapeur d'eau. En conséquence, la quantité totale d'hydrogène formée sera moins importante.

## ***Conclusion Générale***

L'objectif principal de notre travail est d'étudier la réaction de vaporeformage du méthanol en vue de la production embarquée d'hydrogène. La réaction est réalisée en phase gaz à 300°C et sous pression atmosphérique. L'étude a porté sur un ensemble de cinq métaux (Rh, Pd, Cu, Co, Ni) supportés sur des oxydes tels que Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO et ZnO.

La conversion des réactifs a été estimée en récupérant les réactifs (eau-méthanol) n'ayant pas réagi. La production d'hydrogène en fonction du temps a quant à elle été suivie par chromatographie en phase gazeuse. Cette technique permet également de connaître la quantité totale d'hydrogène produit par chaque catalyseur.

Les différents catalyseurs préparés par imprégnation et calcinés à 500°C ont été caractérisés par Diffraction des Rayons X. Ces analyses ont montré que les oxydes sont bien cristallisés (avec une taille moyenne des grains d'environ 520 Å pour Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 400 Å pour MgO et 450 Å pour ZnO). Dans la majorité des cas, la structure initiale de l'oxyde est conservée après imprégnation du métal. La phase métallique est sous forme oxyde (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, CuO, NiO) pour la plupart des catalyseurs. Pour les catalyseurs supportés sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et ZnO, le nickel reste à l'état métallique malgré une calcination du catalyseur à 500 °C.

Avant de tester l'activité catalytique des différents catalyseurs préparés, des tests préliminaires ont été effectués afin de fixer les conditions optimales de la réaction (marge d'erreur, masse du catalyseur, nature de précurseur, méthode de préparation...).

Le suivi de l'évolution de la production d'hydrogène en fonction du temps pour l'ensemble des catalyseurs étudiés a permis de ressortir cinq catalyseurs étant les plus actifs et les plus stables en vaporeformage du méthanol. Par ordre d'activité décroissant, ces catalyseurs sont : 10%Cu/MgO > 1%Pd/MgO > 1%Rh/MgO > 10%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > 10%Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Pour ce qui est des catalyseurs supportés sur MgO, l'exaltation de la production d'hydrogène pourrait être attribuée à une forte interaction entre le métal et le support MgO.

Dans le cas du catalyseur Cu/MgO, le meilleur des catalyseurs étudiés de ce travail, une oxydo-réduction du métal Cu  $\longrightarrow$  CuO  $\longrightarrow$  Cu pendant la réaction (en plus d'une forte

interaction du cuivre avec le support MgO) serait à l'origine de sa performance exceptionnelle.

Enfin, ce travail s'insère dans le cadre de la production embarquée d'hydrogène pour véhicules électriques. Pour une telle application, il est indispensable d'avoir des systèmes catalytiques très actifs pour que leur miniaturisation soit possible. Sur ce point, les catalyseurs reportés dans la littérature sont à base de ZnO ou Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Dans notre travail, nous avons découvert que les catalyseurs de Cu, Rh et Pd supportés sur l'oxyde de magnésium MgO sont nettement plus actifs et même plus stables que leurs homologues supportés sur ZnO et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Un autre point primordial quant à l'application moteur électrique (pile H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>) est la sélectivité envers CO<sub>2</sub>. En effet, l'hydrogène produit doit être exempt de CO (qui est un poison pour la pile). Toutefois, nous n'avons pu pour le moment déterminer les quantités de CO et de CO<sub>2</sub> formés, faute de matériel adéquat. L'une des premières perspectives de ce travail est de s'équiper d'une seconde chromatographie en phase gaz équipée d'une colonne en Porapak Q et qui permettra d'analyser CO et CO<sub>2</sub>.

Par ailleurs, une plus ample caractérisation des catalyseurs (chimisorption de l'hydrogène sur les métaux nobles, Réduction à Température Programmée ou encore la Microscopie Electronique) nous permettra de tenter d'établir une corrélation entre la structure du matériau et son activité. En effet, l'identification des sites actifs dans la réaction de vaporeformage du méthanol est la clé de l'optimisation du catalyseur.

Enfin, concernant la réaction elle-même, nous projetons par la suite d'utiliser des alcools issus de la biomasse (biométhanol, bioéthanol) pour produire de l'hydrogène par vaporeformage catalytique. Ceci nous rapprochera d'autant plus du cas réel.



## *Références Bibliographiques*

- [1] R.Galley, C. Gatignol, **Rapport sur les perspectives offertes par la technologie de la pile à combustible** (2001)
- [2] F. Aupretre, C. Descorme, D. Duprez, *Ann. Chim. Sci. Mat.*, **26-4** (2001) 93
- [3] S.assabumrungrat, N.Laosirinpojana, V.Pavarajarn, W.Sangtongkitcharoen, P.praserthdam A.Tangjitmatee, *J.Power Sources*, **139** (2005) 55 – 60
- [4] A.M.Da Silva, **Oxydation de l'éthanol sur catalyseurs de post combustion automobile** ; *Thèse de Doctorat, Université de Poitiers (1996)*.
- [5] J.Lachaise, **Etude des stratégies et des structures de commande pour le pilotage des systèmes énergétiques à pile à combustible (PAC) destinés à la traction**, *Thèse de Doctorat, Université de Toulouse(2004)*.
- [6] A.Gonzalez, B.Ó Gallachóir, **FUEL CELLS Current Status**, IEI Education Centre, Dublin April 7, 2003.
- [7] M.Romanowski, J.Semedo de Barros, A.Vanhille, **Rapport sur les piles à combustible**, 2003/2004
- [8] Rapport du gouvernement du Québec, Bibliothèque Nationale du Québec  
 Numéro de publication : 2000-4010.  
 Numéro ISBN: 2-550-36018-4.
- [9] Hand Book of chemistry and physics, 1<sup>st</sup> student edition.
- [10] National Academy of Engineering, Board on Energy and Environmental Systems (2004), *The Hydrogen Economy: Opportunities, Costs, Barriers, and R&D Needs*, National Academic Press, Washington D.C.
- [11] D.M.Mastrangelo, J.F.Valmage ; **Quelle place pour l'hydrogène dans les systèmes énergétiques?** Thèse 2004
- [12] N. N. Ponomarev-Stepnoi, *Atomic Energy*, Vol. **96**, No. 6, 2004
- [13] S.Ivanova, **Formation de nanoparticules d'or supportés : de la préparation à la réactivité catalytique**, *Thèse de Doctorat, Université de Strasbourg (2004)*.
- [14] M.Momirlan, T.Veziroglu, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **3** (1999) 219-231
- [15] M.Hadj Aissa, **Influence de la vapeur d'eau sur le cokage des catalyseurs métalliques**, *Thèse de Doctorat, Université de Poitiers (1987)*.
- [16] N. Baba Ahmed, **Préparation de catalyseurs supportés bimétalliques : application au reformage**, *Mémoire Magister, Université de Tlemcen (2003)*

- [17] S.Hanini, M.N.Bouaziz, Y.Bal et K.E Bal *Rev.Energ.Ren. : Journées de Thermique* (2001)97-102
- [18] J.R. Rostrup-Nielsen, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3** (2002) 283-288
- [19] C.N. Hamelinck, A.P.C. Faaij, *J. Power Sources* **111** (2002) 1-22
- [20] G.Chen, J.Andries, H.Splithoff, *Energy Conversion and Management* **44** (2003) 2289-2296
- [21] Lettre trimestrielle N°20, publiée par la direction générale de l'Energie et des matières premières, France (2002)
- [22] J.Llorca, J.A.Dalmon, P.R.de la Piscina, N.Homs, *Appl Catal A: General* **243** (2003) 261-269
- [23] J.Llorca, P.R. de la Piscina, J.A.Dalmon, J.Sales, N.Homs. *Appl Catal B: Environmental* **43** (2003)355-369
- [24] B. Lindström, **Development of a methanol reformer for fuel cell vehicles; Thèse de Doctorat, Université Stockholm (2003).**
- [25] M.Prigent, *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, **52-3** (1997) 349
- [26] T.A.Milne, C.C.Elam, R.J.Evans, *Hydrogen from biomass*, IEA/H<sub>2</sub>/TR-02/001
- [27] J.R.Lattner, M.P.Harold, *Appl.Catal B: Environmental* **56** (2005) 149-169
- [28] V.Agarwal, S.Patel, K.K.Pant, *Appl.Catal A: General* **279** (2005) 155-164
- [29] V.D.Kumari, M.Subrahmanyam, A.Ratnamala, D.Venugopal, B.Srinivas, M.V.P.Shama, S.S.Madhavendra, B.Bikshapathi, K.Venkateswarlu, T.Krishnudu, K.B.S.Prasad, K.V.Raghavan, *Catal Communications* **3** (2002) 417-424.
- [30] S.R.Segal, K.B.Anderson, K.A.Carrado, C.L.Marshall, *Appl Catal A: General* **231** (2002) 215-226.
- [31] H.Purnama, **Catalytic Study of Copper based Catalysts for Steam Reforming of Methanol; Thèse de Doctorat, Université de Berlin (2003)**
- [32] J.Agrell, M.Boutonnet, J.L.G.Fierro, *Appl Catal A: General* **253** (2003) 213-223
- [33] Y.M.Lin, M.H.Rei, *Catal.Today* **67** (2001) 77-84.
- [34] A.Muramatsu, H.Sato, T.Akiyama, J.I.Yagi, *ISIJ International*, Vol.**33** (1993), No.11, 1144-1149.
- [35] E.K.Poels, D.S.Brands, P.C.J.Kamer et G.Rothenberg, *Catal Theory*: January 2002.
- [36] T.Shishido, Y.Yamamoto, H.Morioka, K.Takaki, K.Takehira, *Appl.Catal A: General* **263** (2004) 249-253.
- [37] W.J.SY.Shen, Y.Matsumura, *Phys.Chem.Chem.Phys*, **2**, 2000, 1519-1522.

- [38] Y.Matsumura, N.Tode, *Phys.Chem.Chem.Phys.*, **3**, 2001, 1284-1288.
- [39] B.Lindström, L.J.Pettersson, *Intern. J. Hydrogen Energy* **26** (2001) 923-933.
- [40] B.Lindström, L.J.Pettersson, *J.Power Sources* **118** (2003) 71-78.
- [41] K.Geissler, E.Newson, F.Vogel, T.B.Truong, P.Hottinger A.Wokaun  
*Phys.Chem.Chem.Phys.*, **3**, 2001, 289-293.
- [42] B.M.H.Rei, G.T.Yeh, C.W.Pan, *Catal.Today* **97** (2004) 167-172.
- [43] B.Emonts, J.B.Hansen, H.Schmidt, T.Grube, B.Höhlein, R.Peters, A.Tschauder, *J. Power Sources* **86** (2000) 228-236.
- [44] V.Diem, N.Boukis, W.Habicht, E.Hauer, E.Dinjus, **Reforming of Methanol in Supercritical Water- Catalysis by Reactor Material**, *Ind.Eng. Chem. Res.*, 2003.
- [45] B.Lindström, L.J.Pettersson, P.G.Menon, *Appl. Catal A: General* **234** (2002) 111-125
- [46] H.Agaras, G.Cerrella, *Appl.Catal*, **45** (1988) 53-60
- [47] Y.Lwin, W.R.W.Daud, A.B.Mohamad, Z.Yaakob, *Inter. J. Hydrogen Energy* **25** (2000) 47-53.
- [48] J.P.Breen, J.R.H.Ross, *Catal Today* **51** (1999) 521-533
- [49] N.Takezawa, H.Kobayashi, A.Hirose, M.Shimokawabe, K.Takahashi, *Appl. Catal* **4** (1982) 127-134.
- [50] D.G.Löffler, S.D.McDermott, C.N.Renn. *J. Power Sources* **114** (2003) 15-20
- [51] N.Takezawa, N.Iwasa, *Catal.Today* **36** (1997) 45-56.
- [52] Y.H.Chin, Y.Wang, R.A.Dagle, X.S.Li, *Fuel Processing Technology* **83** (2003) 193-201
- [53] N.Iwasa, T.Mayanagi, W.Nomura, M.Arai, N.Takezawa, *Appl Catal A: General* **248** (2003) 153-160
- [54] Y.Suwa, S.I.Ito, S.Kameoka, K.Tomishige, K.Kunimori, *Appl Catal A : General* **267** (2004) 9-16
- [55] Y.Li, X.Dong, W.Lin, *Journal of Natural Gas Chemistry* **13** (2004) 49-52.
- [56] T.Takeguchi, Y.Kani, M.Inoue, K.Eguchi, *Catal Lett*, **83**, No.1-2, 2002.
- [57] J.A. Rodriguez, J.Y. Kim, J.C. Hanson, M. Pérez, A.I. Frenkel, *Catal. Lett.* **85** (2003) 247
- [58] X.R.Zhang, P Shi, J.Zhao, M.Zhao, C.Liu, *Fuel Processing Technology* **83** (2003) 183 - 192
- [59] M. V.Twigg, M.S.Spencer, *Topics in Catal*, **22**, Nos.3-4, April 2003.
- [60] A. Szizybalski, **Zirconium dioxide supported Copper Catalysts for the Methanol Steam Reforming; Thèse de Doctorat, Université de Berlin (2005).**

- [61] F.Raimondi, B.Schnyder, R.Kötz, R.Schelldorfer, T.Jung, J.Wambach, A.Wokaun, *Surface Science* 532 -535 (2003) 383-389.
- [62] B.A.Peppley, J.C.Amphlett, Lyn M.Kearns, R.F.Mann, *Applied Catalysis A: General* **179** (1999) 21-29.
- [63] Li.Y.Feng, D.X.Fa, L.W.Ming, *International Journal of Hydrogen Energy* **29** (2004) 1617-1621.
- [64] J.Agrell, H.Birgersson, M.Boutonnet, I.M.Cabrera, R.M.Navarro et J.L.G.Fierro, *J. Catal* **219** (2003) 389-403.
- [65] H.Purnama, F.Girgsdies, T.Ressler, J.H.Schattka, R.A.Caruso, R.Schomäcker, R.Schlögl, *Catal Lett* **94**, April 2004, 83.
- [66] J.K.Lee, J.B.Ko, D.H.Kim, *Appl Catal A: General* **278** (2004) 25-35
- [67] J.R.Mahoungou, **Etude de la thioresistance des catalyseurs métalliques supportés**; *Thèse de Doctorat, Université de Poitiers (1990)*
- [68] M.Haicha; **Etude de la réaction de vaporeformage de l'éthanol ; Production d'hydrogène**, *Mémoire de fin d'étude, Université de Tlemcen (2005)*
- [69] M.A.Miloudi, **Conversion Catalytique des Hydrocarbures en présence de Vapeur d'Eau sur les métaux du groupe VIII ;** *Thèse de Doctorat, Université de Poitiers (1982).*
- [70] S.Bedrane, **Catalyseurs trois – voies de dépollution automobile ; Etude du stockage et de la mobilité de l'Oxygène ;** *Thèse de Doctorat, Université de Poitiers (2002).*