N°d'ordre : 40460

Université Lille I

Ecole Doctorale des Sciences de la Matière et du Rayonnement

Thèse

pour obtenir le grade de

Docteur

Mention : « Molécules et Matières Condensée »

Par

Cyril PIREZ

Production d'hydrogène par transformation catalytique du bioéthanol à basse température sur des catalyseurs oxyhydrures à base de cérium et nickel

09 décembre 2010

Hervé Jobic	Directeur de Recherches CNRS	IRCELYON	Rapporteur
Florence Epron-Cognet	Chargée de Recherches CNRS	Université de Poitiers	Rapporteur
Daniel Duprez	Directeur de Recherches CNRS	Université de Poitiers	Président
Nadine Suppo-Essayem	Directeur de Recherches CNRS	IRCELYON	Examinateur
Boris Estrine	Responsable département chimie	ARD	Examinateur
Louise Duhamel	Chargée de Recherches CNRS	Université Lille1	Examinateur
Franck Dumeignil	Professeur	Université Lille1	Examinateur
Mickael Capron	Maître de Conférences	Université Lille1	Examinateur

Remerciements

Ce travail a été effectué à l'Unité de Catalyse et de Chimie du Solide, UMR 8181, de l'Université des Sciences et Techniques de Lille. Je tiens en particulier à remercier M. Montagne et M. Payen (ancien directeur de l'Unité) de m'avoir permis de réaliser ce travail et d'avoir mis à ma disposition les ressources nécessaires.

Je remercie sincèrement Mme. Louise Duhamel avec qui j'ai travaillé pendant 3 ans sur ce sujet. Nos discussions scientifiques m'ont beaucoup apporté et m'ont permis d'élargir mes compétences et mes connaissances et aussi de prendre du recul par rapport aux résultats obtenus. Nous formions une bonne équipe basée sur la confiance et la sincérité.

Je remercie M. Franck Dumeignil pour son aide et ses conseils avisés tout au long de mon parcours. Il a toujours su se rendre disponible pour parler même en étant très pris par son travaille. Nos nombreuses discussions m'ont permis de mieux comprendre la recherche d'aujourd'hui.

Je remercie également M. Mickael Capron qui m'a souvent donné des conseils scientifiques et aussi techniques sur l'utilisation du matériel lors de l'élaboration des tests catalytiques.

Je tiens à exprimer M. Hervé Jobic pour sa disponibilité, ses conseils et son aide pour la réalisation des expériences INS réalisées à l'Institut Laue Langevin. Je lui suis aussi reconnaissant d'avoir bien voulu rapporter ce travail ainsi que pour sa participation au jury de cette thèse.

J'associe à ces remerciements tous les membres du laboratoire, docteur ou pas, qui par leur gentillesse et leur bonne humeur communicative ont rendu mon travail très agréable. Je leur exprime toute mon amitié et ma gratitude. Il y a tellement de personnes à remercier que ce serait trop long. Je garderai un très bon souvenir de vous (je suis sûr que vous vous reconnaitrez), et j'espère vous avoir laissé un très bon souvenir de moi.

"Pour ceux qui croient, aucune preuve n'est nécessaire.
Pour ceux qui ne croient pas, aucune preuve n'est possible"
Stuart Chase

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE **11**

I. PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE **13**

I.1. HYDROGENE : ENERGIE ET VECTEUR ENERGETIQUE DU FUTUR ? 13

I.1.1. Production d'hydrogène : les procédés connus *13*

I.1.1.1. Les technologies thermochimiques de production 14

I.1.1.1.1. Le reformage du gaz naturel ou du biogaz 14

I.1.1.1.2. La gazéification et la pyrolyse. 15

I.1.1.2. La production à partir du nucléaire. 15

I.1.1.3. La production par électrolyse 16

I.1.1.4. Les procédés photolytiques 16

I.1.1.4.1. Le procédé photobiologique 16

I.1.1.4.2. La photoélectrolyse 16

I.1.2. Infrastructure de production *17*

I.1.3. Les usages actuels de l'hydrogène *17*

I.1.4. Les usages futur de l'hydrogène : la pile à combustible *17*

I.2. LE BIOETHANOL 18

I.2.1. Production de bioéthanol issu de la biomasse. *18*

I.2.1.1. Production à partir des sucres simples. 18

I.2.1.2. Production à partir des sucres complexes (lignocellulose) 19

I.2.2. Utilisation du bioéthanol pour produire de l'hydrogène. *21*

I.3.1. VAPOREFORMAGE DE L'ETHANOL 23

I.3.1.1. Vaporeformage catalytique de l'éthanol. *23*

I.3.1.1.1. Réactions 23

I.3.1.1.2. Etude thermodynamique 25

I.3.1.1.3. Vaporeformage à hautes températures 27

a) Les métaux nobles 27

b) Les métaux de transition 29

I.3.1.1.4. Vaporeformage à basses températures 31

a) Les métaux nobles 31

b) Les métaux de transition 33

I.3.2. VAPOREFORMAGE OXYDANT DE L'ETHANOL 39

I.3.2.1. Etude thermodynamique *39*

I.3.2.2. Etude de la réaction en l'absence de catalyseur *40*

I.3.2.3. Vaporeformage oxydant de l'éthanol à hautes températures *40*

a) Les métaux nobles 41

b) Les métaux de transition 41

I.3.2.4. Vaporeformage oxydant de l'éthanol à basses températures *42*

a) Les métaux nobles 42

b) Les métaux de transition 42

I.3.3. OXYDATION PARTIELLE DE L'ETHANOL. 43
I.3.3.1. Etudes thermodynamiques *44*
I.3.3.2. ETUDE DE LA REACTION EN L'ABSENCE DE CATALYSEUR. 44
I.3.3.3. ETUDE DE LA REACTION EN PRESENCE DE CATALYSEUR 45
UN TABLEAU REGROUPANT LES CATALYSEURS ETUDIES EN OXYDATION PARTIELLE EST DISPONIBLE A LA PAGE 295 45

II. CARACTERISATION DES CATALYSEURS 49

II.1. ETUDE DE LA PREPARATION DES CATALYSEURS $CeNi_xO_Y$ 49
II.1.1 Etude de la vitesse d'ajout et de la température de synthèse *50*
II.1.1.1 Analyse texturale 50
II.1.1.1.1 Aire spécifique et volume poreux 50
II.1.1.1.2 Distribution poreuse 51
II.1.1.1.3 Teneur en nickel attendue et obtenue 51
II.1.1.1.4 Analyse DRX 52
II.1.2 Etude du temps de mélange *53*
II.1.3 Etude de la solution précipitante *54*
II.1.3.1 Propriétés texturales. 54
II.1.3.2 Analyse TPR 56
II.1.4 Etude de la température de calcination *56*
II.2.1. Présentation et analyses élémentaires des solides $CeNi_xO_y$ et $CeNi_xZr_{0,43}O_y$ *58*
II.2.2. Textures des solides *59*
II.2.2.1. Isothermes d'adsorption et de désorption des solides 60
II.2.2.2. Distribution poreuse des solides. 62
II.2.2.3. L'aire spécifique des solides. 65
II.2.3. Etude DRX des solides *66*
II.2.4. Etude XPS *69*
II.3. CARACTERISATION DES CATALYSEURS A L'ETAT PARTIELLEMENT REDUIT (SOUS H_2) 72
II.3.1. Etude de la réduction en température programmé (TPR) des solides *72*
II.3.2. Etude DRX des solides sous H_2 en température *75*
II.3.3. Etude INS *78*
II.3.3.1. Influence du pompage sur l'analyse des spectres INS 79
II.3.3.2. Influence de la température de traitement 80
II.3.3.3. Influence de la teneur en nickel sur les catalyseurs $CeNi_xO_y$ 83
II.3.3.4. Influence de la teneur en nickel sur les catalyseurs $CeNi_xZr_{0,5}O_y$ 86
II.4. CONCLUSION 90

III. VAPOREFORMAGE DE L'ETHANOL 93

III.1. ETUDE DES CATALYSEURS BINAIRES $CeNi_xO_Y$ 94
III.1.1. Etude des catalyseurs $CeNi_xO_y$ à l'état calciné *94*
III.1.1.1. Etude en fonction du temps. 94

III.1.1.2. Etude en température. 95
III.1.1.3. Influence de la teneur en nickel. 98
III.1.2. Etude des catalyseurs $CeNi_xO_y$ traités sous H_2 100
III.1.2.1. Etude en fonction du temps 101
III.1.2.2. Etude en température 101
III.1.3. Influence de la température de traitement sur les catalyseurs $CeNi_xO_y$. 106
III.1.3.1. Influence de différentes températures de traitement sur la température de réaction 106
III.1.2.4. Etude de la température de traitement 110
III.1.3.2. Influence sur la teneur en nickel. 113
III.2. ETUDE DES CATALYSEURS TERNAIRES $CeNi_xZr_{0.43}O_y$ 117
III.2.1. Etude des catalyseurs ternaires $CeNi_xZr_{0.43}O_y$ calcinés 117
III.2.2. Etude des catalyseurs ternaires $CeNi_xZr_{0.43}O_z$ traités sous H_2 118
III.3. INFLUENCE DU ZIRCONIUM DANS LE SOLIDE 120
III.3.1. La température de réaction 120
III.3.2. La teneur en nickel 122
III.4. COMPARAISON DES CATALYSEURS $CeNi_xO_y$ ET $CeNi_xZr_{0,43}O_y$ TRAITES SOUS H_2 124
III.4.1. Etude sur la température de réaction 124
III.4.2. La teneur en nickel 128
III.5. INFLUENCE DU TRAITEMENT SOUS H_2 131
III.6. CONCLUSION 137
IV. VAPOREFORMAGE OXYDANT DE L'ETHANOL 139
IV.1. ETUDE DES CATALYSEURS BINAIRES $CeNi_xO_y$ 140
IV.1.1. Etude du rapport O_2/EtOH 140
IV.1.2. Etude des catalyseurs $CeNi_xO_y$ traités sous H_2 144
IV.1.2.1. Etude de l'activation 144
IV.1.2.2. Etude en température 145
IV.1.2.3. Etude de la teneur en nickel 147
IV.1.3. Etude du catalyseur $CeNi_{0,8}O_y$ calciné 150
V.1.3.1. Etude de l'activation sous mélange réactionnel 150
V.1.3.2. Etude en température 152
IV.1.4. Influence du traitement sous H_2 153
IV.1.5. Etude de la température de traitement 156
IV.2. COMPARAISON DES CATALYSEURS $CeNi_xO_y$ ET $CeNi_xZr_{0.43}O_z$ 158
IV.2.1. Etude de l'activation des catalyseurs à l'état oxydé 158
IV.2.2. Etude en température des catalyseurs à l'état partiellement réduit. 159
IV.2.3. Etude de la teneur en nickel 160
IV.2.3.1. A basses températures 161
IV.2.3.2. A hautes températures 164

IV.3. INFLUENCE DE LA DILUTION DANS SiC 168
IV.4. INFLUENCE DE LA MASSE DE CATALYSEUR 169
IV.5. CONCLUSION 173

V. OXYDATION PARTIELLE ET DECOMPOSITION DE L'ETHANOL 175

V.1. OXYDATION PARTIELLE DE L'ETHANOL 176
V.1.1. Influence du rapport O_2/EtOH 176
V.1.2. Influence du traitement sous H_2 180
V.1.3. Influence de la concentration en éthanol et en oxygène 182
V.1.3.1. L'activation du catalyseur 182
V.1.3.2. Influence de la concentration en éthanol pour un rapport O_2/EtOH constant 188
V.1.4. Influence du traitement sous H_2 191
V.1.5. Influence de la masse 194
V.2. DECOMPOSITION DE L'ETHANOL 194
V.2.1. Influence du traitement sous H_2 195
V.2.2. Influence de la concentration d'éthanol 197
V.3. CONCLUSION 200

VI. DISCUSSION GENERALE 203

VI.1. ETAT PARTIELLEMENT REDUIT DU CATALYSEUR 203
VI.2. INFLUENCE D'H_2O SUR LA REACTIVITE DES CATALYSEURS 212
VI.3. INFLUENCE D'O_2 SUR LA REACTIVITE DES CATALYSEURS 216
VI.4. SITES ACTIFS 220
VI.5. MODELE DE SITES ACTIFS ET MECANISME REACTIONNEL 225
VI.6. ETUDE DE LA STABILITE DES CATALYSEURS 232
VI.6.1. A l'état réduit et à basse température 232
VI.6.1.1. Vaporeformage de l'éthanol 232
VI.6.1.2. Vaporeformage oxydant de l'éthanol 238
VI.6.2. A l'état réduit et à haute température 240

CONCLUSION GENERALE 245

***PARTIE EXPERIMENTALE* 249**

***ANNEXE* 267**

Introduction générale

En sport, les records sont faits pour être battus. Il semble en être malheureusement de même, pour le réchauffement global de notre planète et le changement climatique qui en découle. En 2100, l'homme aura rejeté dans l'atmosphère, le gaz carbonique que la nature a mis 600 millions d'années à piéger. L'homme aura mis moins de 200 ans pour bouleverser totalement l'équilibre gazeux de la planète.

Il est quand même très impressionnant de voir avec quelle ardeur l'homme scie la branche sur laquelle il est assis !!!

L'homme a aujourd'hui deux problèmes majeurs, mais qui se complètent très bien :

Le premier est que les réserves mondiales d'énergies fossiles bien connues sont limitées et commencent à s'appauvrir. Dans le même temps les besoins énergétiques de la planète ne cessent de croître. Actuellement ils s'évaluent à 4730 térawattheures (répartie selon les différentes ressources énergétiques qui existent à travers le monde). Dans son rapport, *Perspectives énergétiques mondiales 2004*, l'Agence internationale de l'énergie prévoit que la demande mondiale d'énergie s'accroîtra de 60 % d'ici à 2030.

Le second est que depuis le début de l'ère industrielle, la composition de l'atmosphère terrestre change. Ce fait est désormais incontestable, compte tenu de la multiplicité des observations et de leur fiabilité. L'évolution du climat résulte de processus physiques, géophysiques, chimiques et biologiques qui sont aujourd'hui de mieux en mieux connus. Même si des progrès restent à effectuer, leurs résultats sont de plus en plus fiables : la modification de la composition de l'atmosphère, telle qu'on la mesure, ne peut qu'entraîner un réchauffement global, et donc, un changement climatique (Annexe1, 268) [1].

Pour tenter de résoudre l'un des plus gros problèmes de l'homme actuellement, la principale option développée actuellement est d'utiliser l'hydrogène pour remplacer à long termes les énergies fossiles. Si l'hydrogène fait aujourd'hui l'objet d'un grand nombre de programmes de recherche, c'est en raison de son aptitude à servir de vecteur énergétique, concurrençant ou remplaçant ainsi les carburants pétroliers. Alimentant, avec l'oxygène de l'air, les piles à combustible, l'hydrogène serait le vecteur énergétique d'une nouvelle ère de l'automobile, entièrement convertie à l'électricité, n'émettant de ce fait ni polluant atmosphérique ni gaz à effet de serre.

Il est donc nécessaire de posséder des technologies capables de produire de l'hydrogène. Il en existe plusieurs, existantes et en cours de recherche, comme celles basées sur les combustibles fossiles, le nucléaire ou encore les énergies renouvelables. Une fois les méthodes de production mise en place, il faut pouvoir le transporter et le stocker. Le stockage reste le point clé pour que l'exploitation de la filière hydrogène commence son essor. Ainsi, certains parlent d'une éventuelle « civilisation de l'hydrogène » [2]. Pour pouvoir prétendre à une économie de l'hydrogène, il faudra pour cela que toutes les voies de production de l'hydrogène soient explorées et développées (pour certaines) et permettre à l'offre de répondre à la demande future (Annexe 3, page268) [3].

En tout état de cause, l'avènement de l'économie de l'hydrogène, une vision de Jules Verne fréquemment remise au goût du jour, exigerait que l'on sache produire ce gaz en très grandes quantités, à des coûts compétitifs, et sans émissions de CO_2.

Parmi toutes les voies envisagées pour la production d'hydrogène, l'une d'entre elle est la transformation catalytique du bioéthanol. Cependant, cette méthode de production ne sera viable qu'à la condition que les sucres complexes (lignocellulose) issus de la de la biomasse soient utilisés pour produire le bioéthanol, et non des sucres simples qui sont en compétition directe avec la nourriture. C'est une voie qui fait l'objet actuellement de nombreuses recherches en vaporeformage, en vaporeformage oxydant et en oxydation partielle de l'éthanol. Mais des recherches sont encore à fournir notamment sur la stabilité des catalyseurs et la suppression de la formation du coke.

Au laboratoire, nous nous sommes concentrés sur l'étude des oxydes mixtes de $CeNi_xO_y$ et $CeNi_xZr_{0,5}O_z$ sur les 3 procédés connus. Le but principal de mon travail pendant ces trois ans était de produire de l'hydrogène à basse température (entre 200°C et 500°C).

Après une rétrospective détaillée des différents procédés connus pour la production d'hydrogène à partir du bioéthanol ou de l'éthanol (chapitre I). Les analyses texturales et structurales de ces catalyseurs particuliers à l'état oxydé et à l'état partiellement réduit sera développée, ainsi que la capacité du solide à stocker différentes espèces hydrogène, à l'état partiellement réduit (chapitre II). Dans les chapitres III, IV, V, nous développerons l'étude de ces catalyseurs sur les différents procédés permettant de produire de l'H_2 dans nos conditions d'études : le vaporeformage, le vaporeformage oxydant, l'oxydation partielle. Enfin, dans le chapitre VI nous discuterons des résultats en comparant les différents procédés et en proposant un modèle de site actif avec les réactions qui en découlent à basses températures. La partie expérimentale située en fin du manuscrit détaille la méthode de préparation des catalyseurs, les systèmes catalytiques et les équations permettant de calculer la conversion en éthanol, la sélectivité et le rendement en H_2.

I. Partie bibliographique

I.1. Hydrogène : énergie et vecteur énergétique du futur ?

Découvert par **Cavendish** en 1766, l'hydrogène doit son nom au français **Lavoisier**. Celui-ci avait découvert qu'en approchant une bougie allumée près d'une éprouvette rempli d'hydrogène, une flamme apparaissait et que la combustion de ce gaz provoquait la formation d'eau sur les parois de l'éprouvette. Antoine Laurent Lavoisier décida alors d'appeler ce gaz hydrogène, du grec "hydro": eau et "gène" (producteur, créateur). Bien qu'on le trouve en abondance dans l'univers, il n'existe pas à l'état naturel : on le trouve plutôt lié à d'autres atomes (C, O), par exemple sous forme d'eau ou de méthane. Il est donc nécessaire de le produire soit à partir de l'électrolyse de l'eau, soit à partir du reformage d'hydrocarbures ou encore par l'intermédiaire d'algues...

I.1.1. Production d'hydrogène : les procédés connus

Toutes les ressources d'énergies, renouvelables et non renouvelables sont envisagées pour permettre la production d'hydrogène, qui doit à terme permettre la satisfaction de la demande en énergie sans peser sur le futur environnemental de notre planète. Actuellement, la moitié de la production mondiale en hydrogène s'effectue à partir du gaz naturel (**Figure I-1**). Le reste étant partagé entre le charbon, le pétrole et l'électrolyse de l'eau.

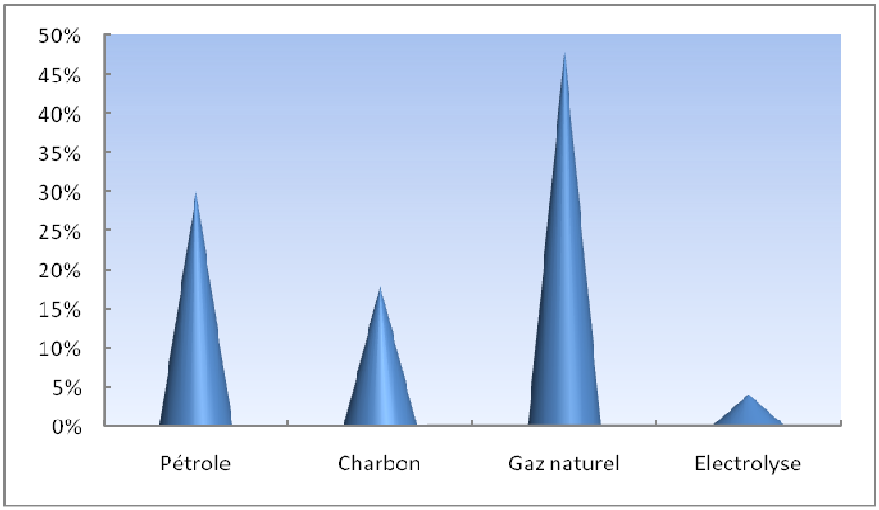
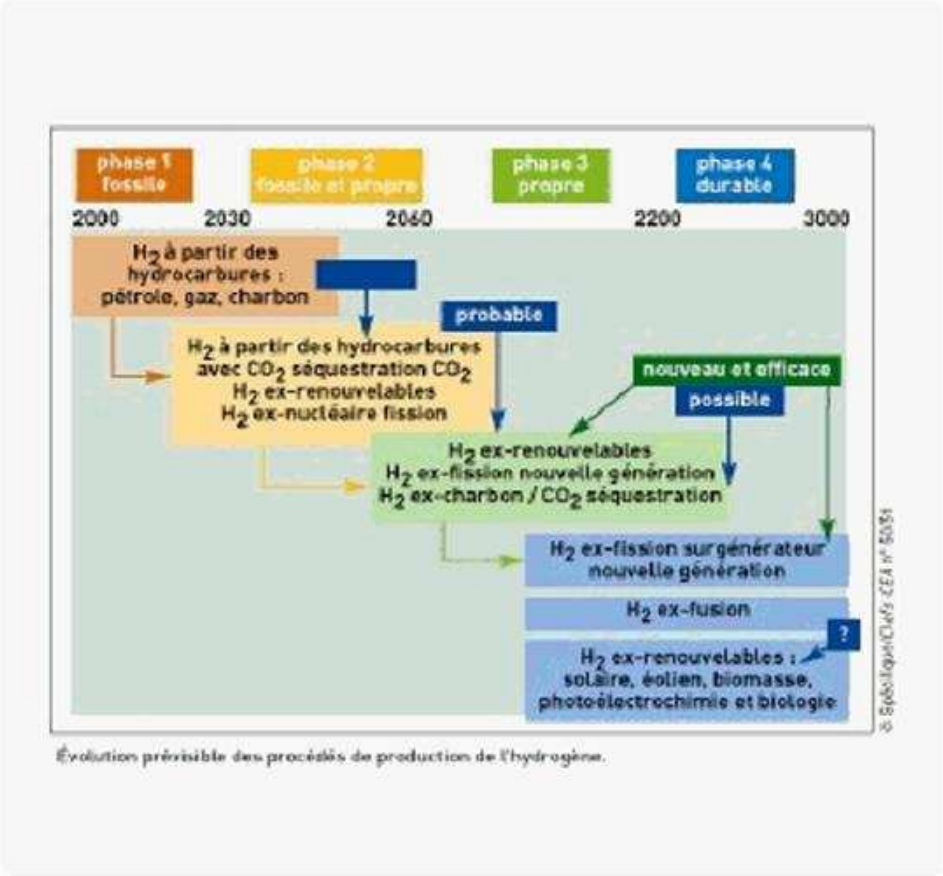


Figure I-1 : Utilisation actuelle des différentes matières premières pour produire de l'hydrogène.

Le but étant à moyen terme et à long terme de produire de l'hydrogène a partir de ressources renouvelables, un plan de l'évolution des procédés pour la production d'hydrogène au cours du temps a été élaboré par M. Paul Lucchese en prenant en compte la maturité et les coûts des différentes techniques conduites (Figure I-2) [4].



Évolution prévisible des procédés de production de l'hydrogène.

Figure I-2 : Evolution prévisible des procédés de production de l'hydrogène.

I.1.1.1. Les technologies thermochimiques de production

La production d'hydrogène à partir de carburants fossiles est aujourd'hui la plus répandue, mais elle ne pourrait constituer une solution à long terme au vu de la durée de vie limitée de ces carburants. Elle pourrait donc seulement constituer une solution à court et moyen terme.

I.1.1.1.1. Le reformage du gaz naturel ou du biogaz

Le gaz naturel contient en majorité du méthane, mais contient aussi du CO_2 et du soufre. Ce dernier doit être d'abord éliminé avec la désulfuration.

Le premier procédé est le vaporeformage qui se sépare en deux étapes : la première est la réaction du méthane avec l'eau qui produit du CO et de l'hydrogène, la seconde est la réaction de Water Gas Shift entre l'eau et le CO qui produit du CO_2 et du H_2 (annexe 4, page 270).

Le second, l'oxydation partielle, est également un processus de production maîtrisée, il s'agit de la réaction entre un carburant (gaz naturel, hydrocarbures légers, voire le charbon) et de l'oxygène. Suite à la présence de monoxyde de carbone, celle-ci est suivie d'une purification du gaz.

Le dernier procédé, le reformage autothermique est une combinaison de l'oxydation partielle et du vaporeformage, le carburant est 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 qui est endothermique thermodynamiquement. Au final, il n'y a pas besoin d'apporter de chaleur. 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.

I.1.1.1.2. La gazéification et la pyrolyse.

Tout d'abord on a la gazéification du charbon. Cette technique fut la source principale de production d'hydrogène avant le reformage, mais elle est, aujourd'hui, utilisée uniquement en Afrique du Sud et en Chine. Elle n'est en effet intéressante que lorsque les prix du pétrole et du gaz sont trop élevés. Cependant, progressivement ce processus de production révèle de l'importance : il y a coproduction d'électricité, d'hydrogène et de carburants liquides. Concernant le principe, il y a mélange du charbon avec de l'eau et de l'air à 1000°C et sous haute pression, ce qui permet d'obtenir un gaz contenant en majorité du CO et de l'hydrogène. L'élimination du monoxyde de carbone se fait grâce à la réaction de Water Gaz Shift, le CO_2 formé étant ensuite dissous.

Les techniques de traitement de la matière végétale sont semblables à celles qui sont utilisées pour les combustibles fossiles. En utilisant les résidus et les pertes agricoles, ou la biomasse spécifiquement développée pour des usages d'énergie, de l'hydrogène peut être produit par l'intermédiaire de la pyrolyse ou de la gazéification (annexe 5, page 271) [5]. La pyrolyse de la biomasse produit un produit liquide appelé bio-huile, qui, comme le pétrole, contient une gamme étendue de composants qui peuvent être séparés pour donner des produits chimiques et des carburants utilisables.

I.1.1.2. La production à partir du nucléaire.

Une autre possibilité de production d'hydrogène réside dans le nucléaire. Depuis quelques années, des chercheurs étudient des réacteurs nucléaires dits de 4e génération. Non seulement plus sûrs, ils permettront une moindre consommation de combustible nucléaire, une production plus faible de déchets mais également en plus de la fourniture d'électricité, la production d'hydrogène. Les rendements devraient être de l'ordre de 50 %. Le CEA a choisi de retenir en particulier le réacteur à

gaz à haute température (1100°C), le VHTR. Le haut niveau de température permet la décomposition de l'eau en hydrogène et en oxygène. Quant au projet ITER de fusion nucléaire également productrice d'hydrogène, ses retombées ne sont attendues que pour la fin du siècle.

I.1.1.3. La production par électrolyse

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 du monde, lequel est fourni aux applications qui exigent de petits volumes d'hydrogène de grande pureté. La production d'électricité par les différents systèmes que sont l'éolien, le solaire, la géothermie, l'hydraulique permettrait de produire de l'hydrogène par électrolyse de l'eau et ainsi utiliser l'hydrogène comme vecteur énergétique (Annexe 2, page 268).

I.1.1.4. Les procédés photolytiques

I.1.1.4.1. Le procédé photobiologique

Certains microbes photosynthétiques produisent, au cours d'activités métaboliques, de l'hydrogène à partie d'énergie solaire[4]. En utilisant des catalyseurs, le rendement de production d'hydrogène a pu atteindre 24%. De nombreux espoirs résident dans le procédé photobiologique, mais celui-ci devra surmonter, pour être efficace, la limitation de la sensibilité des enzymes vis-à-vis de l'oxygène. Les chercheurs tentent de résoudre ce problème en recherchant des organismes naturels qui soient plus tolérants envers l'oxygène.

I.1.1.4.2. La photoélectrolyse

Une autre option prometteuse pour le long terme est la photoélectrolyse. Ici, la lumière solaire agit sur une cellule photoélectrochimique, qui, immergée dans l'eau, produit des bulles d'hydrogène et d'oxygène. Les avantages de ce processus direct de production résident dans la suppression des coûts de l'électrolyseur et dans l'augmentation possible de l'efficacité globale du processus. En effet, la plus importante barrière technologique pour ce procédé réside dans la fabrication de semi-conducteurs d'une part stables dans un milieu hydrique et électrolyte, et d'autre part capables d'absorber les photons solaires.

I.1.2. Infrastructure de production

Trois options se présentent pour l'infrastructure de production :

- Une production centralisée de l'hydrogène suivie d'une distribution aux utilisateurs par pipelines, camions...,
- Une production de l'hydrogène décentralisée par électrolyse ou par reformage avec une consommation de l'hydrogène sur site ou à proximité,
- Une production intégrée dans les piles à combustible avec un reformage interne à partir de gaz naturel, méthanol, essence...

Les deux premières options requièrent la mise en place d'une infrastructure pour le stockage, le transport et la distribution, le troisième est plus complexe (surtout pour un reformage embarqué) mais l'infrastructure de distribution des carburants existe. La mise en place et surtout le coût de la distribution et du stockage seront cruciaux pour la viabilité économique des différentes options.

I.1.3. Les usages actuels de l'hydrogène

Loin d'être un inconnu dans le monde de la chimie, l'hydrogène est actuellement produit à environ 50 millions de tonnes par an. L'hydrogène est en effet un produit intermédiaire indispensable dans de nombreux procédés industriels.

L'hydrogène est utilisé, principalement pour ses propriétés d'agent réducteur, dans l'industrie pétrolière pour la désulfuration de l'essence et du gazole (37% de la production totale) ; dans l'industrie chimique pour la fabrication d'ammoniaque (50%) et de méthanol (8%), de polymères comme les polyuréthanes et les polycarbonates ; dans l'industrie du verre ou des semi-conducteurs et dans la métallurgie pour la transformation de l'acier.

Les utilisations énergétiques de l'hydrogène se résument pour le moment à son emploi sous forme d'ergol liquide utilisé pour la propulsion des fusées, notamment par la fusée Ariane en conjonction avec l'oxygène.

I.1.4. Les usages futur de l'hydrogène : la pile à combustible

Les piles à combustible sont présentées comme l'énergie de demain, en parallèle avec l'hydrogène. Et pourtant, elles ne sont pas une technologie nouvelle puisque leur principe de fonctionnement a été découvert en 1839. Jusqu'au milieu de ce siècle, elles sont restées oubliées,

jusqu'à ce que l'on s'y intéresse de nouveau avec les programmes spatiaux des années 1960. Depuis le début des années 1990, elles suscitent un nouvel intérêt qui semble s'être encore accru depuis 2003.

Cet intérêt accru est dû à plusieurs facteurs : d'une part les recherches effectuées dans les années 70 et 80 sur les piles ont débouché sur de nombreux progrès technologiques. De plus, un début de prise de conscience commence à émerger :

- sur la nécessité de trouver des moyens de production d'énergie moins polluants

- sur les réserves limitées en énergies fossiles (pétrole, gaz naturel, charbon) et les incertitudes liées à leur approvisionnement

- sur l'augmentation des besoins énergétiques à l'échelle mondiale

- sur l'intérêt d'une production d'électricité décentralisée.

En outre, les piles à combustibles aussi variées quelles soient permettent de produire de l'électricité à partir de H_2 et de O_2 de l'air. Il en existe de nombreuses sortes car elles ne fonctionnent pas toutes à la même température et leur tolérance vis-à-vis du CO varie selon la pile employée (annexe 6, page 272).

I.2. Le bioéthanol

I.2.1. Production de bioéthanol issu de la biomasse.

L'éthanol ou bioéthanol est en fait de l'alcool éthylique qui est identique par sa composition à l'alcool de bouche. Il existe deux façons principales de produire de l'éthanol, à savoir par synthèse à partir d'hydrocarbures et à partir de la biomasse. Seule cette deuxième façon de procéder mérite notre attention car l'éthanol permettrait de réduire de 75 à 90% les émissions de CO_2 par rapport à l'essence ou au gazole [3].

I.2.1.1. Production à partir des sucres simples.

Sur le plan historique, la production d'éthanol à partir de biomasse s'est souvent vue limitée (pour des raisons d'ordre technique) à la conversion en alcool de sucres simples directement

disponibles sous forme soluble (canne à sucre, betterave, fruits). Ces sucres étant comestibles, leur valeur relative a tendance à être supérieure à celle du reste de la plante qui est en général impropre à la consommation et souvent considérée comme déchet. Tous les sucres fermentescibles (glucose, saccharose, etc.) peuvent être transformés en éthanol par fermentation (Figure I-3).

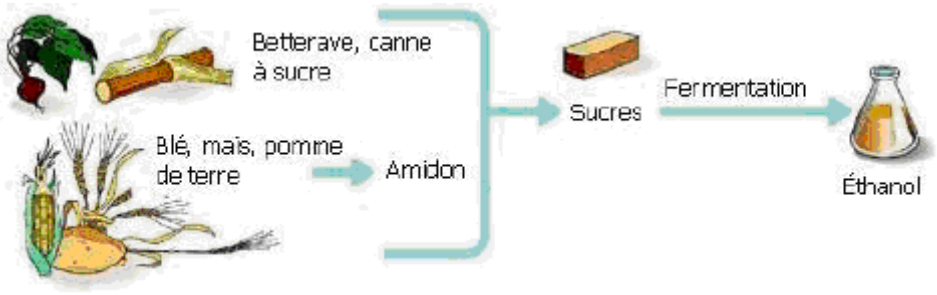


Figure I-3 : Schéma de production d'éthanol à partir de sucre simple.

I.2.1.2. Production à partir des sucres complexes (lignocellulose)

De nouvelles technologies ont cependant vu le jour afin de permettre la transformation de certains sucres présents dans un état plus ou moins polymérisé dans de nombreuses espèces du monde végétal comme la betterave à sucre, la canne à sucre, le blé, le maïs, la pomme de terre, mais également dans l'herbe ou encore le bois et forment la biomasse lignocellulosique.

Cette distinction est en effet particulièrement significative. A titre d'exemple, si un hectare de canne à sucre produit environ 25 tonnes de sucres simples et 8 tonnes de molasses (sous produit brun de la production de sucre), il produit également de 50 à 60 tonnes de biomasse non comestibles mais cependant potentiellement convertibles en éthanol. Ces quelques remarques mettent en évidence l'intérêt que représente aujourd'hui la biomasse lignocellulosique en termes d'accessibilité financière et de disponibilité mais également en ce qui concerne la compétition potentielle avec l'alimentation.

Etant donné le prix actuel du pétrole et la difficulté du monde politique à implémenter une certaine forme de taxe sur le CO_2, le bioéthanol risque fort de continuer à subir la loi des carburants fossiles tant que des réductions sensibles des coûts ne pourront être réalisées. Dans une telle optique, la biomasse lignocellulosique offre sans nul doute les meilleures perspectives en termes de réduction des coûts de production à moyen voire court terme, par son abondance et son prix potentiellement inférieur aux autres substrats, ce malgré la complexité accrue des procédés de transformation en alcool.

L'éthanol peut donc être produit à partir de « biomasse lignocellulosique » telle que le bois ou encore l'herbe. La matière lignocellulosique constitue ainsi une ressource abondante et bon marché,

car elle ne peut pas être digérée par l'homme, et de ce fait, n'entre pas en compétition avec la nourriture. Cependant, son incapacité à être digérée rend également sa conversion en sucres fermentescibles difficile.

Pour la grande majorité des espèces végétales, la biomasse est composée essentiellement de cellulose, d'hémicellulose et de lignine (Figure I-4). Les molécules de cellulose, constituants majoritaires des parois cellulaires chez la plupart des plantes, se présentent sous la forme de longues chaînes de molécules de glucose (un monosaccharide à 6 atomes de carbone ou hexose), organisées en faisceaux cristallins. Ces molécules de cellulose sont reliées entre elles au moyen d'une autre molécule, l'hémicellulose, qui se présente quant à elle sous la forme d'une chaîne de sucres à 5 atomes de carbone ou pentose (principalement du xylose). La lignine, enfin, effectue la liaison entre les faisceaux de cellulose et confère à la plante sa structure particulière. Cette dernière n'est pas convertie en éthanol. Les proportions de chacun de ces constituants peuvent varier de manière considérable selon le type de biomasse envisagé. La figure ci-dessous propose une vue d'ensemble de la structure de la biomasse lignocellulosique.

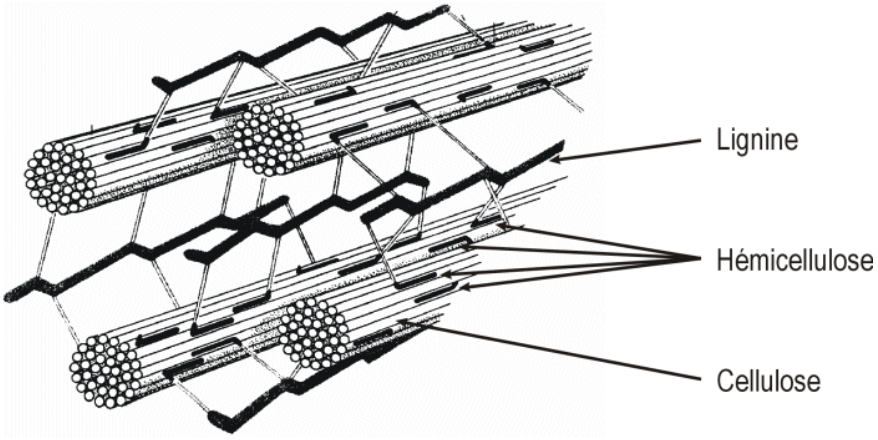


Figure I-4 : Structure et composition de la biomasse lignocellulosique.

Les proportions de chacun de ces constituants peuvent varier de manière considérable selon le type de biomasse envisagé. Le tableau 1, en annexe, indique à titre informatif les teneurs moyennes (en pourcentage de la matière sèche) en cellulose, hémicellulose et lignine de divers types de biomasse lignocellulosique (annexe 7, page 275) [6].

Suivant l'état de polymérisation, ces sucres doivent subir un (ou plusieurs) traitement(s) préalable(s) (hydrolyse), dont le but est de transformer les chaînes de polymères dont la structure est complexe, en sucres simples fermentescibles. Après fermentation à l'aide de micro-organismes

(levures, bactéries, etc) [7], l'éthanol est recouvré par distillation (éthanol hydraté à 96% vol.), puis par déshydratation (éthanol anhydre à 99,7% vol.).

Les processus diffèrent selon l'étape d'hydrolyse choisie dans lesquels l'acide concentré, l'acide dilué ou les enzymes sont utilisés. L'hydrolyse de la lignocellulose par l'acide concentré ou dilué est très peu exploitée car ces méthodes souffrent de la corrosion et de faibles rendements en sucres. Par contre, l'hydrolyse enzymatique une voie assez récente fait actuellement l'objet de nombreuses recherches [8].

I.2.2. Utilisation du bioéthanol pour produire de l'hydrogène.

Actuellement, la production d'hydrogène s'effectue principalement par transformation catalytique du méthane. Néanmoins, les recherches récentes ont permis de montrer que le méthanol et l'éthanol pouvaient prétendre à une place de premier ordre dans la production d'hydrogène. Cependant, le méthanol est un produit toxique, dérivé du pétrole ou encore produit par synthèse Fischer-Tropsch, ce qui dans le contexte actuel n'est pas favorable. Pour ces raisons, l'éthanol semble être le principal vecteur pour la production d'hydrogène ; par thermochimie car celui-ci est non-toxique et peut être produit par fermentation du glucose issu de la biomasse. Cette ressource renouvelable offre d'énormes avantages car elle produirait très peu de CO_2 en comparaison à l'essence utilisée actuellement sachant que le CO_2 produit serait équivalent au CO_2 absorbé par la biomasse, ce qui engendrerait un cycle neutre sans CO_2 (Figure I-5).

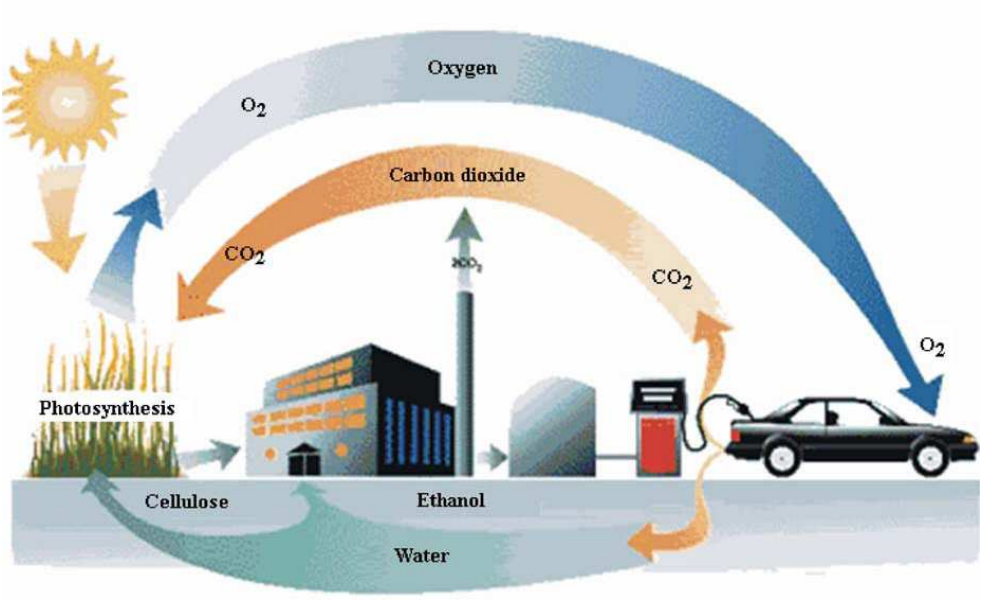


Figure I-5 : Cycle du CO_2

Une étude brésilienne menée par J.L. Silveira et coll. a montré que l'utilisation du bioéthanol comme carburant permettrait de diminuer de façon drastique les émissions de CO_2 par rapport à l'essence traditionnelle (Figure I-6) [9]. En considérant tout le cycle de production jusqu'à l'arrivée au consommateur, l'auteur montre que la production de 1000 litres de bioéthanol produit environ 309 kg de CO_2 alors que la production de 1000 litres d'essence produit environ 3368 Kg de CO_2. Cependant, cette étude ne prend pas en compte le procédé permettant la production H_2, il se peut que le bilan en CO_2 soit un peu plus élevé que 309 Kg de CO_2, mais sera toujours largement inférieur au bilan CO_2 pour produire de l'essence.



Figure I-6 : Emission totale de CO_2 pour 1000 litres d'éthanol produit au Brésil

I.3. Synthèse bibliographique

Des recherches intenses sont aujourd'hui effectuées sur la production d'hydrogène à partir du bioéthanol par des procédés thermochimiques (vaporeformage, vaporeformage oxydant et oxydation partielle). Selon le procédé utilisé, la réaction aura besoin d'une certaine quantité de chaleur (Figure I-7) : un apport externe (four) ou un apport interne (O_2) [22].

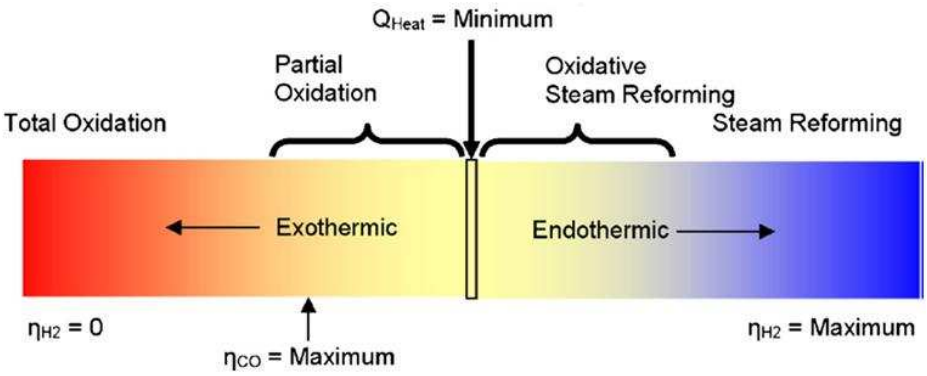


Figure I-7 : Différentes conditions opératoires pour le réformage de l'éthanol

L'étude bibliographique ci-après, recense les différents catalyseurs étudiés en vaporeformage de l'éthanol, vaporeformage oxydant et oxydation partielle. Les catalyseurs ont été classés selon la phase active utilisée : les métaux nobles et les métaux de transition.

De nombreux paramètres ont été étudiés sur ces procédés, mais dans de nombreuses publications, les réactions sont reportées à haute température (600°C-700°C).

Dans la partie annexe, des tableaux récapitulatifs présentent les différents paramètres utilisés sur les catalyseurs employés, pour les différents procédés. Il est possible de comparer les conversions obtenues dans la littérature en tenant compte des différents paramètres opératoires appliqués, mais il est difficile de comparer l'hydrogène formé car de nombreuses formules ont été utilisées pour calculer sa sélectivité, son rendement ou encore sa productivité (annexe page 299).

I.3.1. Vaporeformage de l'éthanol

I.3.1.1. Vaporeformage catalytique de l'éthanol.

I.3.1.1.1. Réactions

Le vaporeformage de l'éthanol consiste à utiliser un mélange modèle eau/éthanol ou du bioéthanol brut, qui sous l'action d'un catalyseur produira de l'hydrogène et du dioxyde de carbone :

Equation I-1 $CH_3CH_2OH + 3\ H_2O \rightarrow 6\ H_2 + 2\ CO_2$ **($\triangle$Hr= +173 KJ/mol)**

C'est une réaction endothermique qui nécessite un apport de chaleur conséquent pour produire 6 moles d'H_2.

Lors de l'étude bibliographique, nous avons constaté qu'un grand nombre de réactions pouvait se produire en modifiant les paramètres de réactions. La plupart de ces réactions sont résumées dans la Figure I-8:

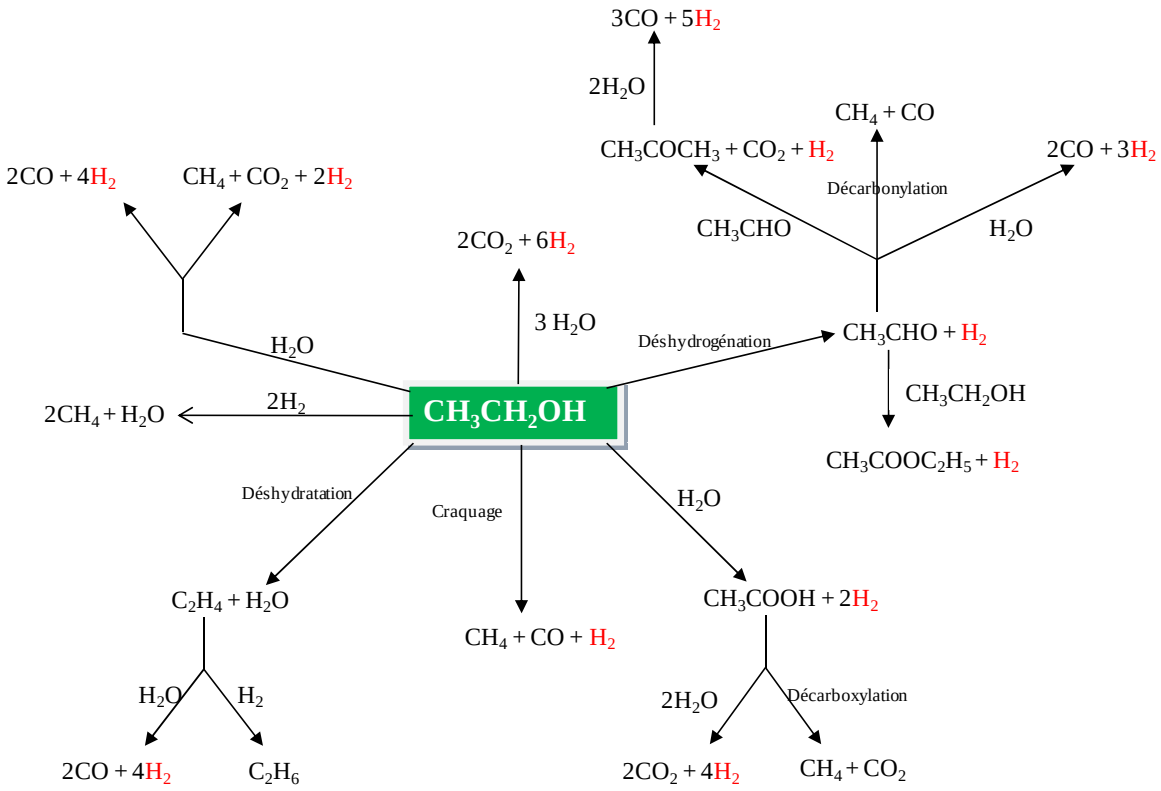


Figure I-8 : Schéma réactionnel du vaporeformage de l'éthanol

D'autres réactions sont présentes et sont plus communes :

- Le vaporeformage du méthane : $CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$
- Le water-gas-shift: $CO + H_2O \rightarrow H_2 + CO_2$
- Le reverse water-gas-shift : $H_2 + CO_2 \rightarrow CO + H_2O$
- L'hydrogénation: $CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$

  $CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$

Enfin des réactions existent aussi entrainant la formation de carbone ou de coke qui peuvent désactiver ou non le catalyseur [10] :

- La réaction de Boudouart : $2CO \rightarrow C + CO_2$
- La polymérisation de l'éthylène : $C_2H_4 + C_2H_4 \rightarrow$ coke
- La décomposition du méthane : $CH_4 \rightarrow 2H_2 + C$

Des études thermodynamiques ont été effectuées. Ces études ont permis d'évaluer la faisabilité de cette réaction. Les différents paramètres de réaction ont été modifiés pour trouver les conditions optimales de réaction.

I.3.1.1.2. Etude thermodynamique

D'un point de vue thermodynamique, la réaction globale de vaporeformage de l'éthanol (Equation I-1) est endothermique comme montré ci-dessus. Augmenter la température va alors favoriser la réaction de vaporeformage de l'éthanol.

A 225°C, le vaporeformage de l'éthanol n'est pas une réaction favorable car le $\triangle G$ est proche de 0. Cependant, la décomposition de l'éthanol peut facilement se faire à cette température puisque la valeur du $\triangle G$ est suffisamment négative pour permettre la réaction [11]. Le vaporeformage du méthane (produit intermédiaire de réaction) est une réaction très endothermique qui a besoin d'un apport de chaleur conséquent pour être possible (température supérieure à 600°C).

Le système entier pour la production d'hydrogène et sa purification doit être effectué sous pression quand le niveau de CO est réduit à l'état de traces, pour obtenir un hydrogène quasi-pur en utilisant une membrane métallique (une membrane à base de palladium par exemple). Mais, F. Auprêtre [12] a montré qu'une augmentation de la pression totale dans le système entraine une diminution des rendements en H_2 et CO, alors que le rendement en méthane lui augmente (Figure I-9) [13].

D'autres paramètres peuvent influencer la réaction. Des études effectués par H. Song [14] ou L. Hernández [15] montrent que l'augmentation du nombre de moles d'H_2 produit est favorisée en augmentant la proportion d'un diluant (tel que N_2) au sein du mélange gazeux (Figure I-10).

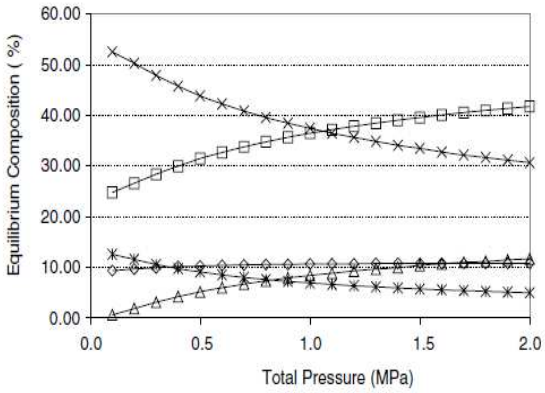


Figure I-9 : Evolution de la composition d'équilibre en fonction de la pression totale à 700°C (H_2O/EtOH=4) [13]
(×) H_2, (◇) CO_2, (△) CH_4, (*) CO, (□) H_2O

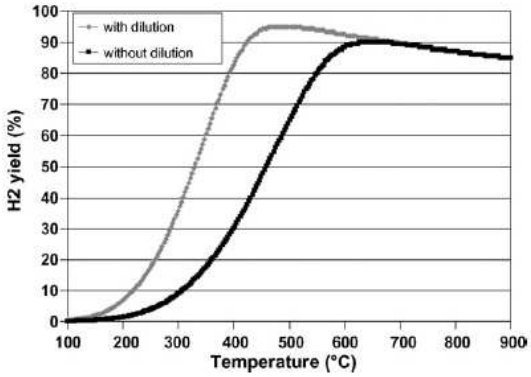


Figure I-10 : Effet de la dilution sur le rendement d'hydrogène d'équilibre (inerte/EtOH/H_2O=25/1/10) [16]

E. Y. Garcia [17], ainsi que K. Vasudeva [18] ont observé qu'une augmentation de la température entraine une augmentation de la production d'hydrogène, mais aussi de CO et une diminution de la production de méthane.

Pour minimiser la formation de CO et CH_4, les différents auteurs qui ont étudié la thermodynamique de cette réaction sont assez unanimes pour prédire une diminution drastique de la formation de CO, de CH_4 et de C si la réaction prend place entre 400°C et 600°C et en introduisant un mélange eau/éthanol de rapport molaire supérieur à 10 [19,20]. K. Vasudeva montre qu'il est possible d'obtenir un rendement en H_2 de 5,5 mol/mol d'éthanol à l'équilibre (à 500°C-600°C avec un rapport molaire eau/éthanol au dessus de 20).

Une étude plus récente de V. Mas [21] montre aussi qu'une haute température et un haut rapport molaire eau/éthanol favorise la production de l'hydrogène. Mais dans le même temps, une faible température et un haut rapport molaire eau/éthanol sont adéquats pour minimiser la formation de CO.

Dans les calculs thermodynamiques de travaux précédents, notamment ceux de M. A. Laborde, I- Fishtik et K. Vasudeva, les auteurs ne considèrent que l'équilibre thermodynamique du mélange gazeux de 2 réactifs (éthanol et eau) et de 5 produits (H_2, CO_2, CO, CH_4 et CH_3CHO). Cependant, quand on prend aussi en compte d'autres produits tel que l'éthylène, l'éthane, l'acide acétique, la formation de dépôt carboné et que d'un autre coté la composition d'équilibre est déterminée par un certain nombre de réactions simultanées, les calculs deviennent plus complexes [22]. Les calculs de Rabenstein montrent qu'une forte concentration en H_2 et une faible concentration en CO peuvent être produits, sans formation de carbone, selon certaines conditions opératoires. Pour lui, les conditions

favorables pour vaporeformer l'éthanol nécessitent d'utiliser une température comprise entre 550°C-650°C avec un rapport molaire H_2O/EtOH de 4.

Les différentes études thermodynamiques montrent qu'à basses températures (200°C-500°C), la réaction de vaporeformage de l'éthanol est inexistante ou très peu présente alors que la décomposition de l'éthanol est prédominante. La plupart des auteurs suggèrent d'étudier cette réaction à hautes températures (supérieures à 500°C) car ceci permet de favoriser le vaporeformage de l'éthanol et le vaporeformage du méthane (après décomposition de l'éthanol). Néanmoins, travailler à des hautes températures favorise aussi le reverse-water-gas-shift et donc la formation de CO.

Etudier la réaction à basses températures (200°C-250°C) favorise la décomposition de l'éthanol et supprime aussi la formation de coke par réaction de Boudouart comme reporté par V. Mas [21]. De plus, à des températures plus hautes (300°C-500°C), il est possible de minimiser la formation de CO via le water-gas-shift.

L'étude bibliographique de la réaction de vaporeformage montre une grande hétérogénéité des catalyseurs utilisés même si certaines phases actives ou certains supports ont été plus étudiés que d'autres. De plus, il faut aussi dire que tous les paramètres de réaction sont importants comme la masse de catalyseur, la température de réaction ou encore le rapport molaire EtOH/H_2O/Inerte (inerte correspond à un gaz neutre ajouté dans le milieu réactionnel). Pour comparer les différents catalyseurs, il est donc décidé de les séparer selon la température de réaction appliquée.

Ainsi, les études à hautes températures (> 500°C) et les études à basses températures (< 500°C) sont séparées pour permettre une meilleure comparaison des catalyseurs. De plus, il est aussi décidé de séparer les métaux nobles et les métaux de transitions, utilisés comme phase active.

I.3.1.1.3. Vaporeformage à hautes températures

a) Les métaux nobles

Un tableau regroupant les catalyseurs étudiés à base de métaux nobles en vaporeformage à hautes températures (> 500°C) *est disponible à la page 276*

Lors de l'étude bibliographique de la réaction de vaporeformage à hautes températures, il est constaté qu'un grand nombre de métaux et de supports ont été testés [23,24].

Les métaux nobles comme platine, palladium et ruthénium sont peu étudiés. Cependant, il apparaît que ces métaux supportés sur CeO_2-ZrO_2 sont plus actifs à 700°C [25] avec une conversion

d'éthanol comprise entre 40% et 100% selon la phase active utilisée. Alors que les catalyseurs supportés sur Al_2O_3 ou d'autres supports d'acidité et de basicité différentes [26], présentent à 700°C des conversions comprises entre 6% et 43% [27,28,29].

Le métal rhodium est souvent considéré dans la littérature comme plus actif pour la réaction de vaporeformage de l'éthanol que les autres métaux nobles reportés.

Le rhodium a été étudié sur différents supports présentant des acidités différentes. Les supports acides comme Al_2O_3 sont connus pour déshydrater l'éthanol en éthylène qui lui est un précurseur de coke. Néanmoins, en présence de rhodium et à hautes températures (700°C), l'éthylène produit est facilement converti par vaporeformage comme démontré par J.P.Breen et coll. [25]. Cependant, un catalyseur acide de type Rh/Al_2O_3 a été reporté par D.K. Liguras [26] comme moins actif que le catalyseur Rh/MgO de N. Palmeri, à caractère basique [30], mais il faut rappeler que D.K. Liguras n'utilise pas de gaz vecteur, alors que N. Palmeri semble utiliser un gaz vecteur étant donné la valeur élevée du GHSV. Cependant, F. Auprêtre et coll. reportent de très bonnes activités (100% de conversion d'éthanol) sur un catalyseur Rh/Al_2O_3 mais à une pression dans le système de 11 bar [13] alors que D.K. Liguras et coll. sur le même type de catalyseur montrent des conversions entre 5% et 25% selon la teneur en rhodium du catalyseur [26]. Mais, la réaction a été effectuée à pression atmosphérique en utilisant une masse de catalyseur 5 fois plus faible que celle de F. Auprêtre.

L'utilisation du rhodium supporté sur un support à caractère basique et ayant des propriétés rédox permet d'améliorer la production d'H_2 par rapport au support aluminique. F. Auprêtre et coll. montrent notamment que la productivité en hydrogène à 600°C augmente selon le support utilisé : $ZrO_2 < Al_2O_3 < Ce\text{-}Al_2O_3 < CeO_2 < CeO_2\text{-}ZrO_2$ [31]. De plus, ils a montrent aussi sur un catalyseur $Rh/CeO_2\text{-}ZrO_2$ que pour différents rapports atomiques M / (Zr+Ce), le rendement en hydrogène varie entre 3,47 et 3,63 mol_{H2}/mol_{EtOH} et peut être optimal pour un rapport de M / (Zr+Ce)=0,5 avec une conversion totale en éthanol (100%) à 600°C [32].

Un support $MgAl_2O_4/Al_2O_3$ est reporté par F. Auprêtre et coll. dans le but de minimiser l'acidité du support Al_2O_3. Le catalyseur $Rh/MgAl_2O_4/Al_2O_3$ est donc un catalyseur où l'oxyde spinelle de magnésium forme une couche continuelle à la surface de l'alumine, ce qui permet de limiter fortement la désactivation par formation d'aluminate. Ce support joue donc un rôle important car selon l'auteur, il améliore la stabilité du rhodium, il est hydrophilique en favorisant l'activation de H_2O. Le support possède aussi en surface des groupements -OH très mobiles qui permettent d'augmenter la réaction avec les fragments adsorbés CH_xO_y sur les particules métalliques et enfin il

favorise la déshydrogénation de l'éthanol par rapport à la déshydratation pour prévenir la formation de coke [33].

Ce catalyseur $Rh/MgAl_2O_4/Al_2O_3$ donne une conversion totale à 700°C avec un bon rendement en H_2 (4.4 $mol/mol_{EtOHconv.}$) quand la teneur en rhodium est faible. Ce qui est proche de la valeur d'équilibre dans les conditions appliquées (4.7 mol/mol_{EtOH} converti)

L'utilisation d'un mélange modèle eau/éthanol montre des résultats intéressants à haute température sur les catalyseurs à base de rhodium. Cependant, vaporeformer du bioéthanol brut (composé majoritairement d'eau et d'éthanol, mais aussi d'impuretés en faibles quantités), peut engendrer des modifications sur l'activité, la sélectivité en H_2 et la stabilité du catalyseur. A. Le Valant a ajouté différents additifs dans son mélange modèle eau-éthanol et a évalué leur impact sur le catalyseur. Il en conclut que certaines impuretés peuvent avoir un effet bénéfique sur la réaction de vaporeformage de l'éthanol (additif : diéthylamine et butanal), alors que les autres impuretés considérées ont un effet néfaste en empoisonnant le catalyseur et favorisant le dépôt de coke (additif : butanol, diéthyléther, éthylacétate et acide acétique) [34].

b) Les métaux de transition

Un tableau regroupant les catalyseurs étudiés à base de métaux de transition en vaporeformage à hautes températures (> 500°C) *est disponible à la page 279*

L'utilisation de métaux de transition comme phase active est aussi reportée pour le vaporeformage à hautes température (>500°C).

Les métaux comme le cuivre et le cobalt sont peu étudiés dans la littérature. Cependant, certains groupes de recherche ont vérifié leurs performances à hautes températures.

Notamment, M. Benito et coll. reportent un catalyseur Cu/ZrO_2 montrant une faible activité due à une forte désactivation (28% de conversion d'éthanol après 17h de réaction à 700°C). Cependant, l'ajout de SiO_2 au support stabilise la phase tétragonale de la ZrO_2, ce qui améliore l'activité du catalyseur (43% de conversion) mais entraine une augmentation de l'acidité à la surface de la zircone ce qui augmente la production d'éthylène [35].

Un catalyseur à base de cobalt semble montrer une meilleure activité qu'un catalyseur à base de cuivre. J.C. Vargas a évalué les performances d'un catalyseur $Ce_2Zr_{1.5}Co_{0.5}O_y$. Même si une désactivation du catalyseur est observée, la conversion d'éthanol atteint 60% après 20h de réaction à 540°C [36].

Les catalyseurs à base de nickel se trouvent être les plus actifs à haute température parmi les métaux de transition reportés. Comme pour les métaux nobles de nombreux supports ont été étudiés [37]. L'utilisation de support La_2O_3, MgO et CeO_2 se retrouve très souvent dans la littérature du vaporeformage de l'éthanol à hautes températures sur des catalyseurs à base de nickel.

A. N. Fatsikostas s'est concentré sur des catalyseurs Ni/La_2O_3 [38,39]. Car, comparé aux autres supports d'acidité et de basicité différentes, le catalyseur Ni/La_2O_3 est légèrement plus sélectif en H_2 (89%) à conversion totale à 750°C. De plus, ce catalyseur est très stable (85% de conversion d'éthanol après 160h de test à 750°C avec une sélectivité en H_2 de 90% [40]. Pour expliquer l'inhabituelle stabilité du catalyseur, il pense qu'une couche d'oxyde de lanthane se forme sur le dessus des particules de nickel à haute température. Cette couche d'oxydes de lanthane pourrait réagir avec CO_2 pour former une espèce oxycarbonate de lanthane ($La_2O_3 + CO_2 \leftrightarrow La_2O_2CO_3$). Ces espèces oxycarbonates de lanthane réagiraient ensuite avec la surface carbonée à sa périphérie pour former La_2O_3 et CO nettoyant ainsi les particules de nickel du carbone accumulé lors de la réaction ($La_2O_2CO_3 + C \rightarrow La_2O_3 + 2CO$). Ainsi, la surface carbonée à la périphérie des particules de nickel est éliminée entrainant une bonne stabilité du catalyseur.

Les catalyseurs Ni/La_2O_3 sont stables dans le temps, mais leur activité est inférieure au catalyseur Ni/MgO étudié par S. Freni et coll, qui donne des conversions similaires mais avec une masse très faible de catalyseur. Le caractère basique de MgO inhibe la formation d'éthylène et de plus pourrait contribuer à l'enrichissement électronique du nickel, lequel inhiberait la réactivité des particules de nickel pour la réaction de Boudouart et favoriserait aussi une forte intéraction des atomes de nickel avec des intermédiaires électro-accepteurs d'O-adsorbé [41]. Un facteur de désactivation non-négligeable sur ce catalyseur est qu'une forte agglomération des particules de nickel est présente après réaction. L'auteur explique que cette agglomération est sûrement due à l'eau qui favorise la migration des petites particules de nickel sur la surface de MgO. Pour stabiliser ces particules, le catalyseur a été dopé avec des alcalins (K, Na, Li) [42]. Le catalyseur K-Ni/MgO donne la meilleure activité avec une bonne stabilisation des particules, entrainant un plus faible dépôt de carbone à la surface du catalyseur [43].

Enfin, Auprêtre et al. reportent des catalyseurs à base de nickel supportés sur CeO_2-ZrO_2 comme étant plus productif en H_2 que des catalyseurs supportés sur ZrO_2, Al_2O_3, Ce-Al_2O_3 et CeO_2, à 600°C. Ils montrent aussi que l'activité dans les différentes réactions de vaporeformage varie avec le degré de mobilité des groupements –OH en surface, et que la sélectivité de CO_2 est contrôlée par l'activité du water-gaz-shift [31]. Les catalyseurs à base de nickel et de cérine et de zircone, offrent

de très bonnes conversions en utilisant des masses de catalyseur assez faibles (entre 40 et 100mg) sauf dans certains cas.

L'association de deux métaux de transition sur un support peut avoir des effets synergiques et ainsi améliorer les performances des catalyseurs.

A.J. Vizcaino [44] a évalué les performances de catalyseurs bimétalliques Ni-Cu supportés sur des supports à hautes aires spécifiques de type SBA-15, MCM-41, ... Les résultats montrent des conversions totales d'éthanol à 600°C quelque soit le type de support employé. De plus, il constate que la présence de cuivre permet de réduire la formation de CO et le dépôt de coke. De plus, en variant la teneur en nickel et en cuivre des catalyseurs et en utilisant différentes méthodes de préparation, il montre que pour une certaine teneur en nickel et en cuivre, l'effet synergique entre les deux métaux est optimal et donne la meilleure sélectivité en hydrogène (SH_2=77%) ainsi que le meilleur rapport molaire CO_2 / ($CO+CO_2$) [45].

A hautes températures, l'utilisation de catalyseurs à base de Rh ou de Ni améliore de façon significative les performances des catalyseurs pour la réaction de vaporeformage de l'éthanol. De plus, l'utilisation de supports aux propriétés basiques (MgO, La_2O_3) et rédox (CeO_2) inhibe fortement la réaction de déshydratation de l'éthanol, formant de l'éthylène qui est un précurseur de coke. Cependant, même si le support aluminique à caractère très acide, n'est pas idéal à hautes températures car il favorise la formation d'éthylène, la formation de spinelle $MgAl_2O_4$ en monocouche à la surface de Al_2O_3 peut permettre de diminuer l'acidité du support.

I.3.1.1.4. Vaporeformage à basses températures

A basses températures, la littérature montre que peu d'études reportent des conversions en éthanol et des sélectivités en H_2 entre 200°C et 350°C. La plupart des auteurs travaillent sur des gammes de températures comprises entre 400°C et 700°C, où il est possible de reporter un résultat à 400°C-450°C. Dans d'autre cas, la température est fixée à 450°C, où la réaction de water-gaz- shift est prédominante.

a) Les métaux nobles

Un tableau regroupant les catalyseurs étudiés à base de métaux nobles en vaporeformage à basses températures (< 500°C) *est disponible à la page 282*

Le platine est un métal actif pour le vaporeformage de l'éthanol à basse température comparé aux autres métaux nobles tel que ruthénium, palladium et iridium [46]. Même si A.C.W. Koh montrent que l'utilisation de précurseurs organométalliques augmente drastiquement l'activité (100% à 500°C) d'un catalyseur à base de ruthénium [47].

A. Erdohelyi constate que le catalyseur Pt/Al_2O_3 convertit très efficacement l'éthanol (94% de conversion) mais donne une sélectivité en H_2 très faible (SH_2=6%), à 450°C. Mais, en utilisant un support comme ZrO_2 ou CeO_2, il observe une diminution de la conversion en éthanol (46% et 87% respectivement) et une augmentation significative de la sélectivité en H_2 (42,3% et 40% respectivement) [46,48]. J.P. Breen constate aussi ce même effet en comparant deux catalyseurs Pt/Al_2O_3 et Pt/CeO_2-ZrO_2 [25].

B. Zhang montre qu'il est possible d'obtenir une conversion totale en éthanol avec une sélectivité en H_2 de 85% à 400°C sur un catalyseur Ir/CeO_2 [49,50]. A des températures inférieures à 400°C, les études se raréfient sur les métaux nobles. Mais, G. Jacobs et coll. reportent une conversion très faible à 300°C (5,4%) de leur catalyseur Pt/CeO_2. Le meilleur résultat obtenu sur les métaux nobles autres que Rh reste le catalyseur commercial Pd/C de V. V. Galvita et coll. qui affirment avoir obtenu une conversion totale à 330°C, une production d'H_2 de 12,8% en volume et une très bonne stabilité après 100h de réaction. [51].

Les études sur le platine montrent qu'un support comme CeO_2 est plus adéquat que le support Al_2O_3. De plus, l'étude des performances du rhodium à basses températures montre que les supports CeO_2 ou CeO_2-ZrO_2 sont davantage étudiés [52,53]. Néanmoins, le métal rhodium reste peu étudié à basses températures.

H. S. Roh et coll. [54] ont étudié l'influence du support sur les catalyseurs à base de rhodium. Le catalyseur Rh/CeO_2-ZrO_2 montre de très bonnes performances en termes de conversion (100%) et de rendement en H_2 de 3,5mol/$mol_{EtOHint}$ à 450°C. Par rapport aux catalyseurs Rh/Al_2O_3, Rh/ZrO_2 et $Rh/MgAl_2O_4$ à 450°C (98% - 1,2 ; 42% - 1,4 ; 74% - 1,8), il est clair que le support CeO_2-ZrO_2 joue un rôle prédominant. L'objectif principal de leurs travaux est d'optimiser la sélectivité en H_2, et faire réagir le groupement -CH_3 adsorbé à la surface (précurseur de CH_4) soit par réaction avec l'eau ou soit par réaction avec les oxygènes mobiles provenant du support et convertir alors ce groupement en H_2 et CO, il semblerait que le support CeO_2-ZrO_2 soit adéquat pour oxyder les espèces adsorbées en surface. Prévenir la formation de CH_4 à 450°C permet ainsi d'éviter la réaction de vaporeformage du méthane qui prend place à plus hautes températures. De plus, en étudiant l'influence de la teneur en cérium du support, il constate que le catalyseur $Rh/Ce_{0.8}$-$Zr_{0.2}$ est plus actif que le catalyseur

$Rh/Ce_{0.13}$-$Zr_{0.87}$. Ceci est dû à la plus haute teneur en cérium favorisant la structure cubique du support et donnant ainsi une plus grande mobilité de l'espèce oxygène qu'avec la structure tétragonale du support $Ce_{0.13}Zr_{0.87}$. $Rh(2\%)/Ce_{0.8}$-$Zr_{0.2}$ conduit à la meilleure performance avec peu de CH_4. Il est possible que les sites liés au cérium dans le support CeO_2-ZrO_2 sont partiellement oxydés sous des conditions de reformage et ces sites partiellement oxydés fournissent des espèces oxygène actives, lesquels pourraient supprimer la formation de CH_4. Cependant, le catalyseur souffre d'une désactivation au cours du temps, mais une régénération oxydante du catalyseur à 200°C-300°C redonne au catalyseur son activité initiale [55].

Enfin, J. Kugai reporte des résultats catalytiques à plus basses températures (320°C), il observe 35% de conversion en éthanol avec 50% d'H_2 dans la phase gaz en associant deux métaux (nickel et rhodium) sur un support cérine [56].

b) Les métaux de transition

Un tableau regroupant les catalyseurs étudiés à base de métaux de transition en vaporeformage à basses températures (< 500°C) *est disponible à la page 285*

Les métaux de transition (Cu, Co, Ni comme phase active) sont largement reportés dans la réaction de vaporeformage de l'éthanol comme étant actifs à basses températures. Le cobalt et le nickel montrent des performances intéressantes pour des températures de réaction inférieures à 500°C.

Le cuivre est un métal connu comme un métal de déshydrogénation favorisant la formation de l'acétaldéhyde. Mais ce métal est très peu actif pour le clivage des liaisons C-C, conditions sinéquanone pour décomposer l'éthanol ou l'acétaldéhyde produit. Il a néanmoins été reporté que le catalyseur Cu/ZnO convertit environ 20% de l'éthanol après 26h de réaction à 400°C mais le rendement en H_2 reste très faible (0,2 $mol/mol_{EtOHint}$) [57]. Par contre, C.E.M. Guarido reporte un catalyseur Cu/Nb_2O_5 qui à 250°C convertit 45% de l'éthanol mais encore une fois la concentration d'hydrogène produit est faible (12% d'H_2 dans la phase gaz) [58]. Une idée intéressante de T. Nishigushi et coll. est d'effectuer une coproduction de H_2 et d'acétone à partir du bioéthanol à basses températures (320°C) sur un catalyseur Cu/CeO_2. Les résultats obtenus montrent une conversion en éthanol entre 75% et 95% selon le rapport eau/éthanol introduit dans le système, avec un rendement en H_2 de 1,7 moles H_2 par moles d'éthanol converti [59].

Beaucoup d'études sur des catalyseurs à base de cobalt appliqués au vaporeformage de l'éthanol à basses températures sont reportées. F. Haga et coll. montrent que selon le support étudié,

la taille des cristallites de cobalt et la réductibilité du cobalt est modifiée. Des interactions plus ou moins fortes avec les différents supports étudiés sont observées, ce qui augmente (ou pas) la présence de l'H_2 dans la phase gaz, à conversion totale. [11]. Dans cette continuité, H. Song montre que la dispersion du métal varie selon le support utilisé et suit l'ordre suivant : Co/ZrO_2 >> Co/Al_2O_3 > Co/TiO_2 [16]. Ainsi, une meilleure dispersion du cobalt permet de produire de l'H_2 à 350°C, même si cette production reste très faible (5% d'H_2 sur le catalyseur Co/ZrO_2 à 350°C).

L'étude de nombreux supports par J. Llorca (MgO, Al_2O_3, SiO_2, TiO_2, V_2O_5, ZnO, La_2O_3, CeO_2 and Sm_2O_3) montre en vaporeformage de l'éthanol, une grande disparité des conversions obtenues [60]. L'ajout de cobalt à ces supports n'a pas vraiment modifié la conversion en éthanol excepté pour les supports CeO_2, La_2O_3 et Sm_2O_3, où la conversion a fortement augmentée. Par contre, la présence de cobalt a significativement modifié la distribution des produits obtenus, sur tous les supports étudiés [61]. Le cobalt est un métal actif qui favorise certaines réactions par rapport à d'autres, il est d'ailleurs possible d'obtenir une conversion totale à 400°C en utilisant l'oxyde de cobalt comme catalyseur [62]. Le catalyseur Co/Al_2O_3 est souvent reporté comme étant actif (conversion comprise entre 70% et 100%), cependant, la proportion d'H_2 est inférieure à celle obtenue par M.S. Batista sur des catalyseurs Co/MgO et Co/SiO_2 [63,64]. Enfin, L.P.R. Profeti a observé une augmentation de la production d'H_2 quand un promoteur (métal noble) est ajouté au catalyseur Co/Al_2O_3 [65].

La méthode de préparation du catalyseur entraine des modifications aussi bien dans l'activité du catalyseur que dans la sélectivité des produits. A. Kaddouri et coll. montrent, sur des catalyseurs Co/Al_2O_3 et Co/SiO_2, que la méthode de préparation sol-gel par rapport à la méthode d'imprégnation diminue la production de CH_4, CO et CO_2 mais augmente la production d'acétaldéhyde. La décomposition de l'éthanol ou de l'acétaldéhyde est donc moins favorisée quand le catalyseur est préparé par la méthode sol-gel [66]. Aussi, sur un catalyseur Co/CeO_2, H. Wang reporte que la dispersion des particules CoOx est plus grande quand le catalyseur est préparé par la méthode d'imprégnation que par co-précipitation. Mais le catalyseur synthétisé par co-précipitation est plus facilement réductible, ce qui est en accord avec la meilleure activité de ce catalyseur [67]. De plus, J. Llorca montre que le précurseur de cobalt utilisé lors de la synthèse du catalyseur peut aussi influencer les performances catalytiques des catalyseurs. En utilisant un précurseur nitrate (Co(N)/ZnO) et un précurseur organométallique (Co(CO)/ZnO). Les résultats montrent que le catalyseur Co(CO)/ZnO a les meilleures performances catalytiques avec une conversion totale et une très bonne stabilité après 75h de test à 350°C [68]. De plus, ce précurseur permet d'obtenir un système proche de l'équilibre thermodynamique à 350°C (avec peu de CH_4 et pas de CO). Mais, il a

aussi été reporté que l'utilisation du précurseur nitrate dopé avec du sodium lors de la synthèse du catalyseur donne de meilleures performances que l'utilisation du précurseur Co(CO)/ZnO à 350°C [69].

Les résultats obtenus sur les catalyseurs à base de cobalt, nous laissent penser au premier regard que ces catalyseurs sont très actifs (conversion totale) et très sélectifs en H_2. Il est à noter que ces études sont effectuées, pour la plupart, dans un système où le gaz inerte est en très forte proportion dans le milieu par rapport à l'éthanol (rapport Inerte/EtOH > 40).

Le nickel est un métal connu pour activer les molécules organiques en cassant les liaisons O-H, C-C et C-H, et favoriser les réactions entre les fragments organiques adsorbés et les groupements -OH de l'eau. Ainsi, dans la littérature la réaction de vaporeformage de l'éthanol à basses températures sur des catalyseurs à base de nickel est très répandue. Comme nous pouvons le constater dans le tableau en annexe, les conversions en éthanol sont très hautes, voir totales dans la plupart des publications reportées.

Des études ont été menées sur des catalyseurs à caractère acide tel que Ni/Al_2O_3. La préparation du catalyseur est un paramètre non-négligeable, car celle-ci peut modifier l'activité du catalyseur et sa sélectivité en H_2 dans des conditions données. Ainsi, A .J. Akande [70] a effectué une étude comparative des différentes méthodes de préparation sur le catalyseur Ni/Al_2O_3. Il a étudié 3 méthodes de préparation : la précipitation, l'imprégnation, et la co-précipitation. Les résultats obtenus montrent que les performances catalytiques (conversion d'éthanol + sélectivité en H_2) du catalyseur suivent l'ordre suivant : imprégnation < précipitation < co-précipitation. Le catalyseur préparé par co-précipitation (15% de nickel en poids) montre une bonne stabilité après 8h de réaction à 400°C mais forme aussi une quantité de carbone non-négligeable.

La température de calcination joue aussi un rôle important comme montré par H. V. Fajardo sur des billes d'alumine imprégnées de nickel [71]. Il constate que le catalyseur Ni/Al_2O_3 calciné à 700°C conduit à une conversion totale à 450°C mais ne produit pas d'H_2. Car la seule réaction présente est la déshydratation de l'éthanol en éthylène. Alors que le même catalyseur calciné à 550°C, favorise les réactions de vaporeformage et de déshydrogénation et de déshydratation de l'éthanol, ce qui permet de produire de l'H_2. Les propriétés acides de ce support affectent directement la sélectivité en H_2 puisque l'éthanol s'adsorbe sur Al_2O_3 pour former l'éthylène via une réaction de déshydratation catalysée sur les sites acides.

Pour contrer cette tendance, des promoteurs ont été ajoutés tels que La, Mg, Ce ou Zr [72]. La production d'éthylène diminue quand le support est modifié, ce qui est en accord avec la baisse

d'acidité de ces supports due à l'ajout de ces promoteurs. De plus, en augmentant le pourcentage de La_2O_3, M. C. Sanchez-Sanchez et coll. observent que la formation de l'éthylène diminue et devient nulle à 500°C, ce qui est en accord avec les résultats de J. A Torres qui sur un catalyseur $Ni/La_2O_3/Al_2O_3$ n'observe pas d'éthylène à 500°C [73]. L'ajout de La_2O_3 permet d'obtenir un catalyseur stable car aucune désactivation n'a été observé après 100h de test à 500°C, à conversion totale [74].

La CeO_2 est un support connu pour favoriser l'adsorption de l'eau et augmenter la disponibilité en oxygène à la surface permettant des réactions d'oxydation du carbone et ainsi inhibant sa présence à la surface du catalyseur. De plus, il a été reporté par E. Mamontov que l'ajout de zirconium, au support cérium, permet de retarder l'agglomération des cristallites de CeO_2, facilitant la réduction de Ce^{4+} en Ce^{3+} et préservant les lacunes anioniques, lesquelles sont la source du stockage d'oxygène [75].

H. V Fajardo a étudié l'influence de la méthode de préparation et de température de calcination sur des catalyseurs à base de nickel et de cérium [76]. Les catalyseurs préparés par la méthode polymérique (à base de chitosan) ont des meilleures propriétés texturales que le catalyseur préparé par imprégnation. L'auteur remarque que la température de pyrolyse, du catalyseur séché, peut avoir un effet néfaste si celle-ci est trop haute, car le catalyseur pyrolysé à 500°C montre une meilleure activité que le catalyseur pyrolysé à 700°C. Il constate à basses températures (325°C) que la réaction de vaporeformage de l'éthanol est inexistante et que les principales réactions sont la déshydrogénation de l'éthanol, la décomposition de l'éthanol ainsi que la décomposition de CH_4 (réaction qui serait responsable de la désactivation). En augmentant la température (400°C) la conversion en éthanol est totale et les principales réactions sont la décomposition de l'éthanol, le WGS et la possibilité d'une oxydation de CO favorisée par le support CeO_2.

B. Zhang observe les mêmes réactions selon la température de réaction, mais lui, reporte une conversion totale à 350°C. L'auteur affirme que le nickel active la molécule d'éthanol à la surface et favorise la réaction entre le groupement $-CH_3CHO$ adsorbé et le groupement -OH provenant de H_2O dissocié sur le support CeO_2, à faible température. La faible concentration en CO observée à 400°C serait attribuée au WGS favorisé par la grande mobilité des groupements -OH à la surface de la CeO_2 [49,50].

De son coté, P. Biswas a étudié des catalyseurs Ni/CeO_2-ZrO_2 [77]. Il montre que le catalyseur Ni/CeO_2-ZrO_2 (avec un rapport Ce/Zr > 1) conduit à de meilleures performances catalytiques (43% de conversion et un rendement en H_2 de $3mol/mol_{EtOHconverti}$) que les catalyseurs

Ni/CeO_2 et Ni/ZrO_2 à 400°C. De plus, les catalyseurs Ni/CeO_2-ZrO_2 (avec un rapport Ce/Zr < 1) présentent des conversions et des sélectivités en H_2 plus faibles que le catalyseur Ni/CeO_2-ZrO_2 (avec un rapport Ce/Zr > 1). L'auteur pense que ceci est dû à un changement de structure du système Ce-Zr. Trovarelli a remarqué qu'à plus haute teneur en Ce (>80%), la phase cubique est favorisée, alors que pour une solution solide riche en ZrO_2, la phase monoclinique est observée et que pour des compositions intermédiaires, les phases cubiques et tétragonales sont détectées [78]. Les propriétés de réduction dépendent fortement de la nature de la phase présente et l'activité des catalyseurs est directement liée à leur réductibilité (quantité de Ni^0 présent en surface du catalyseur). Il a été reporté que cette structure cubique est plus facilement réductible et qu'elle est plus amenée à subir un couplage redox entre Ce^{3+} et Ce^{4+} que les autres structures Ce-Zr [79,80].

De plus, P. Biswas montre que le catalyseur Ni/CeO_2-ZrO_2 (avec un rapport Ce/Zr > 1) dopés au cuivre et au cobalt sont plus réductibles alors que le catalyseur dopé au calcium améliore l'intéraction métal-support [81]. Cependant, il observe une augmentation de l'activité quand les promoteurs cuivre et calcium sont ajoutés (91% et 61% de conversion respectivement), alors que l'activité diminue quand le promoteur cobalt est ajouté (30% de conversion).

Des catalyseurs supportés à base nickel et de cuivre ont été étudiés. La capacité du nickel à activer les molécules en cassant les liaisons C-C associé à la réaction rapide de déshydrogénation de l'éthanol (largement favorisée sur des catalyseurs à base de cuivre) peut augmenter les performances catalytiques. Marino et al. ont testé un catalyseur Cu-Ni-K/γ-Al_2O_3. Ce catalyseur dopé au potassium neutralise les sites acides d'Al_2O_3 et semble être un catalyseur adéquat pour la production d'hydrogène à basse température (300°C). Ils montrent aussi que l'augmentation de la teneur en cuivre permet d'augmenter la production d'acétaldéhyde et celui-ci par action avec le nickel est plus largement décomposé [82,83,84,85]. Ces résultats catalytiques, reportés à 300°C, montrent une conversion assez importante, mais la masse de catalyseur utilisé est assez conséquente (2,5 g) comparé à la littérature.

A basses températures, les catalyseurs supportés à base de métaux de transition tels que le cuivre, le cobalt et le nickel sont plus étudiés. Les réactions catalytiques principales reportées à basses températures sont la déshydrogénation de l'éthanol en acétaldéhyde, la décomposition de l'éthanol ou de l'acétaldéhyde et le water-gaz-shift à partir de 350°C -400°C. Le vaporeformage du méthane étant quasi-inexistant dans la gamme de température 200°C-500°C.

La littérature sur le vaporeformage de l'éthanol, montre que de nombreux métaux ont été testés sur de nombreux supports. De plus, l'optimisation de la conversion d'éthanol ou de la sélectivité en H_2 sur un catalyseur et dans des conditions de réaction données, passe par l'étude de nombreux paramètres lors de la préparation des catalyseurs.

- La température de calcination du support ou du catalyseur
- Le précurseur utilisé lors de la synthèse du catalyseur
- L'ajout de dopant alcalin (K, Li, Na) pour stabiliser le catalyseur ou pour neutraliser des sites acides (comme sur le support Al_2O_3)
- L'ajout d'un promoteur (métaux de transition ou nobles) pour améliorer la conversion ou la sélectivité en H_2, ou pour neutraliser aussi les sites acides (addition de La ou de Mg sur le support Al_2O_3)

De plus, après avoir synthétisé un catalyseur performant, les conditions de réaction peuvent modifier la conversion et la sélectivité en H_2 :

- La température de réaction est un paramètre important qui engendre des différences importantes car c'est ce paramètre qui va permettre telle ou telle réaction selon la température appliquée.
- Augmenter la pression dans le système, augmente la conversion mais diminue la formation d'H_2.
- L'ajout d'un gaz inerte en grande quantité par rapport à la concentration en éthanol dans le système permet d'augmenter la conversion à plus basse température.
- La masse de catalyseur influence la conversion et peut aussi influencer la distribution des produits.
- Le débit total en entrée du réacteur est aussi important car modifier le temps de contact sur le catalyseur (masse fixe) peut diminuer ou augmenter la conversion selon que le débit soit grand (temps de contact faible) ou petit (temps de contact grand).

- Enfin, le rapport molaire H_2O/EtOH est aussi primordial puisque l'augmentation du rapport, augmente la proportion d'eau dans le système et peut favoriser les réactions liées à H_2O, mais diminue dans le même temps la concentration en éthanol ce qui améliore sa conversion [86].

I.3.2. Vaporeformage oxydant de l'éthanol

Le vaporeformage oxydant est peu étudié par rapport au vaporeformage de l'éthanol. Cependant, ces dernières années le nombre de publications sur ce procédé ne cesse de croître. Le vaporeformage oxydant de l'éthanol est une combinaison du vaporeformage et de l'oxydation partielle de l'éthanol, le but étant de minimiser l'apport d'énergie nécessaire, pour maintenir la température de réformage requise, en consommant une partie de l'H_2 in-situ ce qui produit de l'énergie.

Equation I-2 $$\mathbf{CH_3CH_2OH + (3-2x)\ H_2O + xO_2 \rightarrow (6-2x)\ H_2 + 2\ CO_2}$$

Equation I-3 $$\mathbf{CH_3CH_2OH + x\ H_2O + yO_2 \rightarrow z\ H_2 + 2\ CO_2}$$

Ce procédé présente certains avantages sur un système réformeur/piles à combustibles embarqué (pour des applications mobiles) car l'ajout d'oxygène dans le système permet de réduire l'apport de chaleur nécessaire pour que la réaction prenne place. Mais d'un autre coté, ce système réduit légèrement le rendement final en hydrogène car une partie de l'hydrogène produit est consommée par l'O_2.

I.3.2.1. Etude thermodynamique

L'étude thermodynamique de Rabenstein [22] sur le vaporeformage oxydant montre que celui-ci a l'avantage de diminuer l'énergie nécessaire pour activer la réaction à la température requise. De plus, ce procédé permet aussi de réduire la vitesse de formation du coke. Cependant, l'auteur a aussi constaté que la dilution du mélange gazeux avec de l'azote réduit la production de CO mais aussi celle de l'hydrogène. Enfin, pour éliminer la formation de carbone, l'auteur préconise d'utiliser un rapport O_2/EtOH=0.5 et H_2O/EtOH=3 à une température supérieure à 300°C dans des conditions qui sont légèrement endothermiques.

I.3.2.2. Etude de la réaction en l'absence de catalyseur

La Figure I-11 présente l'évolution de la conversion et des produits obtenus par O. Adkim et coll. en fonction de la température.

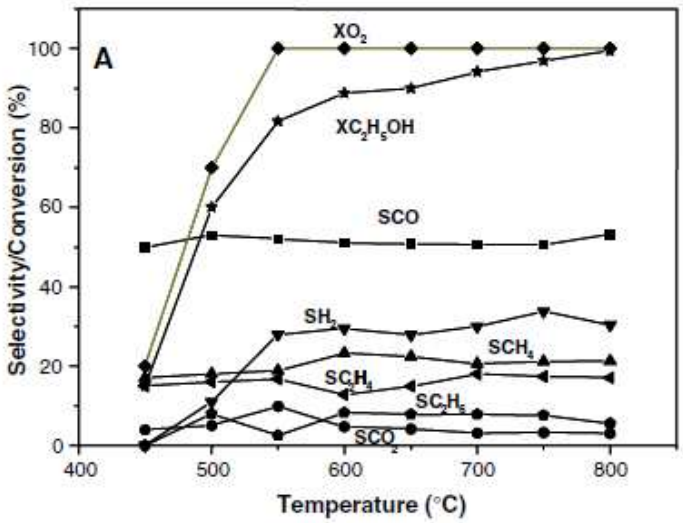


Figure I-11 : Evolution de la conversion en éthanol et oxygène et des produits formés en fonction de la température en l'absence de catalyseur ($C_2H_5OH/H_2O/O_2$ = 1/1.6/0.68, débit total= 80 ml/min) [87]

Une augmentation significative de la conversion d'éthanol entre 500°C et 800°C a été observée. La conversion totale de l'éthanol est atteinte à 800°C. Il a été décrit que la décomposition thermique de l'éthanol est favorisée en présence d'eau et d'O_2. L'auteur a remarqué aussi qu'une fois l'O_2 complètement converti, de la suie apparaît sur les parois du réacteur, indiquant que la combustion thermique, à conversion partielle d'O_2, est légèrement remplacée par la pyrolyse de l'éthanol à plus haute température.

L'étude bibliographique sur ce procédé est très variée, autant sur le choix des métaux comme phase active que des supports. Cette étude différencie les catalyseurs supportés à base de métaux nobles et de métaux transitions pour des hautes températures de réaction (>500°C) et des basses températures de réaction (<500°C).

I.3.2.3. Vaporeformage oxydant de l'éthanol à hautes températures

Un tableau regroupant les catalyseurs étudiés en vaporeformage oxydant à hautes températures (>500°C) est disponible à la page 292

a) Les métaux nobles

L'étude de la réaction sur des catalyseurs à base de métaux nobles supportés sur Al_2O_3 a fait l'objet de quelques recherches. Notamment, V. Fierro et coll. ont obtenu dans des conditions de tests similaires, une meilleure performance pour le catalyseur Rh/Al_2O_3, à 650°C et à conversion totale. Ils ont obtenu la plus haute sélectivité en H_2 sur ce catalyseur (85%), par rapport aux catalyseurs Pt/Al_2O_3 (20%), Pd/Al_2O_3 (23%) et Ru/Al_2O_3 (75%). De plus, le catalyseur Rh/Al_2O_3 a montré une très bonne stabilité après 140h de réaction à 650°C [88].

S. Cavallero et coll. sur ce même catalyseur Rh/Al_2O_3 montrent que les rapports en eau et en oxygène jouent un rôle important sur le rendement en H_2. Ils en concluent qu'en augmentant légèrement la quantité d'eau dans le système ceci permet d'équilibrer la réaction vers le vaporeformage et le Water-Gas-Shift et ainsi d'augmenter le rendement en H_2 [89]. L'ajout d'oxygène diminue la présence de carbone, mais d'un autre coté favorise l'accumulation des particules de Rh due à un phénomène de diffusion thermique (hot spots) à la surface du métal. Cependant, une autre étude sur un catalyseur similaire, a permis de prouver que la présence d'oxygène affecte de façon positive la stabilité du catalyseur et que seulement 10% de l'activité est perdue après 95h à 650°C [90].

A titre de comparaison, W. Cai a synthétisé un catalyseur Ir/CeO_2 qui montre aussi de très bons résultats à 650°C (conversion totale). Le test de stabilité ne montre aucune désactivation. De plus, après 60h de réaction à 650°C, une très faible quantité de carbone a été détectée et la taille des particules d'iridium n'a pas changée au cours de la réaction [91].

b) Les métaux de transition

Le nickel a été aussi étudié à haute température sur le support aluminique. L'utilisation du nickel permet généralement d'obtenir une conversion totale, mais le catalyseur Ni/Al_2O_3 à 600°C montre une sélectivité en H_2 assez faible (20%). Cependant, l'ajout d'un deuxième métal tel que le fer permet d'augmenter drastiquement la sélectivité en H_2 (120%) [92].

L'ajout d'un promoteur au nickel sur le support alumine a aussi été étudié par M. H. Youn et coll. En ajoutant différents promoteurs, ils constatent que le catalyseur $Ni\text{-}Cu/Al_2O_3$ donne la plus grande proportion d'H_2 dans la phase gaz (55%), à 550°C. De plus, ce catalyseur diminue la quantité de CO, due à l'activité préférentielle du cuivre pour le WGS [93,94]. V. Fierro en étudiant l'ajout de différents promoteurs aux catalyseurs Ni/Al_2O_3 observe aussi que le catalyseur $Ni\text{-}Cu/Al_2O_3$ donne une meilleure sélectivité en H_2 à 650°C (80% et 98% respectivement) [95,96].

Les catalyseurs à base de nickel et de cérium ou de cérium-zirconium montrent à hautes températures de bonnes sélectivités en H_2 mais des conversions en éthanol comprises entre 70% et 90% à 600°C-650°C [97,98]. Ainsi, pour améliorer la sélectivité en H_2, N. Srisiriwata a modifié le catalyseur Ni/Al_2O_3 en imprégnant du cérium et/ou de zirconium au support Al_2O_3. Ce travail démontre que l'addition de CeO_2 et/ou ZrO_2 au catalyseur Ni/Al_2O_3 améliore la dissociation de O_2 et réduit la formation de coke.

I.3.2.4. Vaporeformage oxydant de l'éthanol à basses températures

Un tableau regroupant les catalyseurs étudiés en vaporeformage oxydant à basses températures (<500°C) est disponible à la page 294

a) Les métaux nobles

L'étude de différents supports sur des catalyseurs à base d'iridium montre que l'utilisation du support La_2O_3 donne la meilleure conversion (89%) et aussi la meilleure sélectivité en H_2 (36%) à 410°C [99,100]. En modifiant la phase active, H. Chen et coll. constate que selon le métal utilisé, la conversion d'éthanol suit l'ordre suivant : Ir < Rh < Ru < Pd, alors que la sélectivité en H_2 suit un ordre différent : Ir < Pd < Ru = Rh. Par ailleurs, J. L. Bi montre que l'association de deux métaux nobles (Pt et Ru) supportés sur ZrO_2 a un effet synergique et améliore le rendement en H_2 [101].

De plus, les résultats de A. Casanova sur des catalyseurs supportés à base de palladium, montrent qu'il est préférable d'utiliser un support à caractère basique tel que ZnO car il donne une meilleure activité et une meilleure sélectivité en hydrogène que le support SiO_2 [102].

b) Les métaux de transition

Peu d'études sont reportées sur l'utilisation de cobalt en vaporeformage de l'éthanol car ce métal est connu pour se réoxyder et se désactiver en présence d'H_2O. L'ajout d'oxygène augmente donc le pouvoir oxydant du milieu et peut réoxyder plus facilement le cobalt. E.B. Pereira explique que l'ajout d'un métal noble peut prévenir l'oxydation du cobalt dans ses conditions de réactions. Il démontre ainsi un effet coopératif entre le cobalt et le rhodium ou le ruthénium dans cette réaction. Le métal noble facilite la réduction du cobalt due à l'intime contact entre Co et le métal noble en présence (formation de solution solide). De plus, dans une optique de régénération du catalyseur

après réaction, l'utilisation de ces catalyseurs bimétalliques restaure les propriétés catalytiques de la phase active.

Les catalyseurs supportés à base de nickel sont les plus reportés en vaporeformage oxydant de l'éthanol à basses températures parmi les métaux de transition utilisés. L'utilisation du support CeO_2 ou CeO_2-ZrO_2 est plus répandu, une étude reporte néanmoins des résultats sur un catalyseur Ni/Y_2O_3 [103].

Si le support cérine montre des propriétés intéressantes en vaporeformage oxydant de l'éthanol due à son couple rédox et sa faculté à créer des lacunes anioniques pouvant accueillir O_2. L'ajout d'une quantité adéquate de zircone diminue la taille des particules de nickel et augmente les performances catalytiques du catalyseur. En d'autres mots, la taille des particules de nickel et la réductibilité de la phase active sont importants pour améliorer les performances catalytiques. Les catalyseurs Ni/CeO_2-ZrO_2 donnent des conversions entre 90% et 100% entre 400°C et 500°C [104,98]. Mais l'ajout d'un second métal tel que Co, Ca et Cu est néfaste pour le catalyseur [81]. Pour obtenir une bonne activité à plus basses températures (300°C), les auteurs ont tendance à jouer sur un effet coopératif avec justement l'ajout d'un promoteur [105].

J. Kugai a comparé les performances de deux catalyseurs Ni/CeO_2 et Rh/CeO_2. Il montre que Rh/CeO_2 convertit mieux l'éthanol (80%) et conduit à une formation d'H_2 légèrement plus haute (48%) que le catalyseur Ni/CeO_2. Ainsi, en associant les deux métaux sur le support CeO_2, il optimise les performances de son catalyseur à 300°C. Le rôle du nickel dans cette étude est probablement de convertir CO en CO_2 et H_2 par water-gas-shift, mais le nickel favorise aussi les réactions d'hydrogénations de CO en CH_4. [56]. De plus, il a constaté aussi que les propriétés du support CeO_2 peuvent influencer l'activité et la sélectivité en H_2. Les différences d'activité et de sélectivité des différents catalyseurs obtenues sont attribuées aux différents supports CeO_2 utilisés, lesquels peuvent modifier les propriétés géométriques (taille des particules de métal, dispersion) et électroniques (interactions métal-support) des catalyseurs [106].

I.3.3. Oxydation partielle de l'éthanol.

L'oxydation partielle de l'éthanol est une réaction exothermique. Il est donc possible thermodynamiquement d'effectuer cette réaction à basses températures (Equation I-4).

Equation I-4 $\mathbf{CH_3CH_2OH + 1{,}5\ O_2 \rightarrow 3\ H_2 + 2\ CO_2}$ **(△Hr= - 557,2 KJ/mol)**

Cette réaction peut produire 3 moles d'H_2 par mole d'éthanol en théorie. Mais suivant la stœchiométrie en O_2 l'équation globale peut changer (Équation I-5 et Équation I-6).

Équation I-5 $\mathbf{C_2H_5OH + (1/2)O_2 \rightarrow 2CO + 3H_2}$

Équation I-6 $\mathbf{C_2H_5OH + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O}$

Des produits intermédiaires peuvent apparaitre. Ces produits apparaissent lors de réaction de déshydrogénation ou de décomposition comme reporté en vaporeformage de l'éthanol. Des réactions d'oxydation avec ces produits peuvent alors prendre place :

Oxydation de l'acétaldéhyde : $\mathbf{CH_3CHO + 1/2O_2 \rightarrow 2H_2 + 2CO}$

Oxydation de CO: $\mathbf{CO + 1/2O_2 \rightarrow CO_2}$

Oxydation de CH_4: $\mathbf{CH_4 + 1/2O_2 \rightarrow CO + 2H_2}$

Oxydation du carbone : $\mathbf{C + O_2 \rightarrow CO_2}$

Oxydation de H_2 : $\mathbf{2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O}$

I.3.3.1. Etudes thermodynamiques.

L'étude thermodynamique de l'oxydation partielle de l'éthanol par G. Rabenstein [22] montre que la forte teneur en hydrogène observée est directement liée à la forte teneur en CO reporté. Il est donc nécessaire de trouver les paramètres adéquats pour obtenir une forte production d'hydrogène tout en limitant la formation de CO. G. Rabenstein pense qu'un rapport molaire O_2/EtOH=1,5 et une température au-dessus de 600°C permettrait d'obtenir une production d'hydrogène conséquente (même si celle-ci n'est pas l'optimal) tout en limitant la formation de CO. De plus, afin d'éviter la formation de coke, l'auteur conseille de se placer à un rapport molaire O_2/éthanol supérieur à 0,8.

I.3.3.2. Etude de la réaction en l'absence de catalyseur.

La Figure I-12 représente l'évolution de la conversion et des produits formés en fonction de la température.

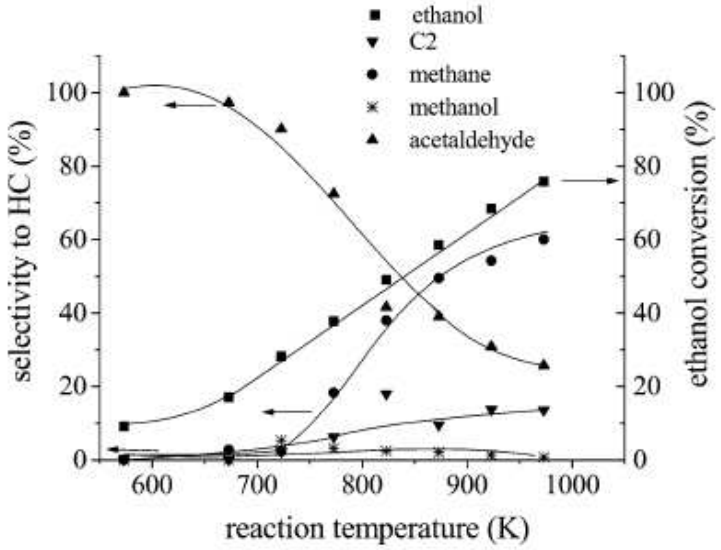


Figure I-12 : Conversion en éthanol et sélectivité des produits obtenus en fonction de la température en l'absence de catalyseur (Débit=60ml/min ; O_2/EtOH=2.5)

Les résultats obtenus par L.V. Mattos et coll. [107] montrent une conversion en éthanol significative à partir de 400°C (673 K), atteignant 76% à 700°C (973 K). Les produits principaux obtenus sont CH_4 et CH_3CHO, mais quand la température augmente la production de CH_3CHO diminue et la formation de CH_4 augmente. De faibles quantités d'éthane et d'éthylène ont été détectées et du méthanol a aussi été observé pour des températures supérieures à 400°C (673 K).

I.3.3.3. Etude de la réaction en présence de catalyseur

Un tableau regroupant les catalyseurs étudiés en oxydation partielle est disponible à la page 297

La réaction d'oxydation partielle de l'éthanol est le procédé le moins représenté dans la littérature. Les études reportées sont majoritairement effectuées sur des catalyseurs supportés à base de métaux nobles [108], très peu d'études utilisent des métaux de transition comme phase active [109,58]

Les différents catalyseurs synthétisés par L. V. Mattos et coll. montrent que le platine a une meilleure intéraction avec le support CeO_2, entrainant une meilleure activité du catalyseur à 300°C (75% de conversion) par rapport aux catalyseurs Pd/CeO_2 et Co/CeO_2 (32% et 28% de conversion respectivement) [110]. De plus, en modifiant le support, L. V. Mattos constate que l'incorporation de ZrO_2 dans les mailles de CeO_2 (formation d'une solution solide de cérine-zircone) augmente la capacité d'échange des oxygènes.

L'utilisation de supports à caractères plus basiques et ayant des propriétés redox, forme principalement CH_4, CH_3CHO et H_2, alors que l'imprégnation du platine sur Al_2O_3 montre comme principal produit l'acide acétique et ne forme pas d'H_2. La nature du support joue un rôle important dans la distribution des produits et la formation d'H_2, même si au final les catalyseurs ont des conversions similaires à 300°C [111].

La nature du support est importante et la synthèse du support l'est tout autant. L. V. Mattos et coll. ont étudié le support CeO_2 en le synthétisant de deux manières distinctes : par décomposition et par précipitation. Ils ont constaté que le catalyseur Pt/CeO_2 dont le support est synthétisé par décomposition du précurseur utilisé, donne de meilleures performances catalytiques [107].

Cependant, le catalyseur Rh/CeO_2 présente une meilleure activité (100% de conversion) [112] que les autres catalyseurs étudiés précédemment à base de platine (75%) et de palladium (60%) [113,111]. Mais les productions d'H_2 obtenues à 300°C sont relativement faibles. Ils expliquent cette forte activité par la formation et la dissociation d'un intermédiaire cyclique en surface (oxamétallacycle). Ils affirment aussi que la haute quantité de lacunes anioniques proches des particules métalliques de rhodium permet un transfert électronique entre le métal et le support avec le déplacement de carbone vers la surface métallique entrainant la régénération de cette surface, par oxydation du carbone.

S. N. Hsu et coll. [114] reportent les meilleurs résultats catalytiques en oxydation partielle répertoriés dans la littérature, obtenant une conversion en éthanol comprise entre 50% et 60% à 100°C selon le support utilisé. Pt/ZrO_2 et Pt/Al_2O_3 conduisent à une très bonne sélectivité en H_2 (90%-95%) avec un rapport O_2/EtOH de 1 à 100°C, alors que le catalyseur Pt/ZnO, dans les mêmes conditions, ne forme pas d'H_2, l'auteur pense que ceci est probablement dû au support ZnO, fournissant un site d'adsorption pour l'eau qui favorise substantiellement l'oxydation de H_2 à 100°C [115].

Dans la littérature, la conversion de l'éthanol dans les réactions de reformage est totale sur des catalyseurs à base de nickel à des températures supérieures à 500°C (indépendamment de la masse et du débit utilisé). Le nickel est donc un métal très actif pour casser les liaisons O-H, C-H et C-C. De plus, il a été vu dans la littérature que l'ajout de nickel peut améliorer l'activité d'un catalyseur à faible température en vaporeformage de l'éthanol [57]. Le même constat a été observé en vaporeformage oxydant de l'éthanol ou l'ajout de nickel à un catalyseur à base de rhodium augmente l'activité du catalyseur et la formation de H_2, diminuant dans le même temps la formation de CO [56].

Les catalyseurs utilisés, dans cette étude, pour réformer le bioéthanol en hydrogène sont donc à base de nickel. Le nickel est un métal bon marché, et un excellent catalyseur pour casser les liaisons C-C, mais malheureusement aussi pour la formation de carbone. Cependant, pour éviter la formation de carbone il a été reporté qu'une bonne dispersion du métal permet de réduire considérablement la formation de carbone.

Nous avons choisi d'utiliser la cérine comme support car ce support permet de meilleures performances catalytiques avec une bonne stabilité et une haute sélectivité en hydrogène due principalement aux propriétés redox de ce support. L'utilisation du support CeO_2 devrait permettre un rapide transfert d'oxygène ainsi qu'un renouvellement de la surface défectueuse en oxygène. La cérine a une structure fluorite (une structure relativement ouverte permettant une diffusion facile d'oxygène). C'est aussi un oxyde ionique à caractère basique qui peut être obtenu avec une grande aire spécifique avec des particules de la taille du nanomètre. L'interaction d'une molécule polaire telle que l'éthanol avec la surface de CeO_2 peut être favorisée à travers une liaison de type dipôle-dipôle. Ce type d'interaction est plus connu comme une interaction acide-base, formant ainsi l'espèce éthoxy et une espèce hydroxyle [116].

Les catalyseurs étudiés sont des oxydes mixtes $CeNi_xO_y$ ou $CeNi_xZr_{0,5}O_z$ où x représente le rapport atomique Ni/Ce et sont préparés par co-précipitation (voir partie expérimentale page 264). Ces oxydes mixtes à base de cérium et de nickel ont été étudiés précédemment au laboratoire pour leur très bonne réactivité en hydrogénation [117] et aussi en oxydation partielle du méthane et du propane [118,119]. Ces solides, une fois traités sous H_2, sont des réservoirs en H_2 et présentent des sites actifs permettant une activité catalytique à basse température.

II. Caractérisation des catalyseurs

Les solides $CeNi_xO_y$ et $CeNi_xZr_{0,5}O_y$, calcinés, sont composés d'une phase cérine (ou cérine-zircone), d'une solution solide de cérium (cérium-zirconium) et de nickel et d'une phase oxyde de nickel. De plus, il a été montré qu'un système rédox existe mettant en jeu les différents cations. Les espèces nickel touchées (réduites) à basse température, sont réoxydées grâce à l'intéraction forte avec d'autres cations provoquant la réduction de ces derniers, et permettant la création de lacunes anioniques. Ces sites actifs sont localisés à l'interface des différentes particules ou dans la solution solide.

Dans ce chapitre, la texture (aire spécifique, porosité) et la structure (DRX, XPS) des solides calcinés $CeNi_xO_y$ et $CeNi_xZr_{0,5}O_y$ sont étudiées. L'état partiellement réduit des catalyseurs est étudié par réduction en température programmée (TPR), DRX en température sous H_2. De plus, une étude des solides est effectuée par diffusion de neutrons (INS) mettant en évidence la présence de différentes espèces H dans le solide.

II.1. Etude de la préparation des catalyseurs $CeNi_xO_Y$

La préparation des catalyseurs a été étudiée dans le but d'évaluer l'influence de certains paramètres de préparation sur la texture du catalyseur et la taille des particules d'oxyde de nickel et de cérine. Leung P. Tang reporte une étude de la préparation des catalyseurs $CeNi_xO_y$. Il montre que la température de synthèse à une influence sur la taille des particules de CeO_2 sur ces catalyseurs à l'état séché [169]. Cependant, les températures étudiées par l'auteur sont très éloignées (-2°C, 22°C et 60°C) et il ne s'est intéressé qu'à la taille des particules de cérine et non à la taille particules de NiO. Il a donc été décidé d'effectuer une étude de la préparation sur une gamme de températures définie (20°C, 30°C, 40°C).

Le protocole de synthèse utilise des précurseurs nitrates (nickel et cérium) dissous dans une certaine quantité d'eau pour obtenir une concentration de 0,5 mol/L. La solution précipitante est un mélange de MeOH et de triéthylamine (NEt_3), la concentration de la NEt_3 devant être de 1,5 mol/L dans la solution. Une fois les réactifs ajoutés, la mixture est mélangée pendant 1h.

Une burette graduée et un chronomètre nous ont servi à contrôler la vitesse d'ajout des précurseurs dans la solution précipitante. Un bain double enveloppe et un cryostat ont servi à

contrôler la température de la synthèse. Les calcinations à différentes températures ont été faites avec une montée en température de 1°C/min et un palier de 4h à la température de calcination désirée.

II.1.1 Etude de la vitesse d'ajout et de la température de synthèse

L'influence de la vitesse d'ajout des précurseurs nitrates et de la température de synthèse ont été étudiées pour une seule teneur en nickel, sur le catalyseur $CeNi_1O_y$.

II.1.1.1 Analyse texturale

II.1.1.1.1 Aire spécifique et volume poreux

La Figure II-1 montre que la température de synthèse n'a pas d'influence sur l'aire spécifique des catalyseurs. Alors que le volume poreux des catalyseurs montre une légère augmentation quand la température de synthèse augmente.

Par contre, la vitesse d'ajout des réactifs modifie clairement l'aire spécifique et le volume poreux des catalyseurs. Une vitesse d'ajout de 2ml/min conduit à une aire spécifique de 80m²/g quelque soit la température de synthèse, tandis qu'une vitesse d'ajout supérieure à 20ml/min stabilise l'aire spécifique entre 100 et 110m²/g. Le même constat est observé sur le volume poreux qui diminue quand la vitesse d'ajout est inférieure à 20ml/min.

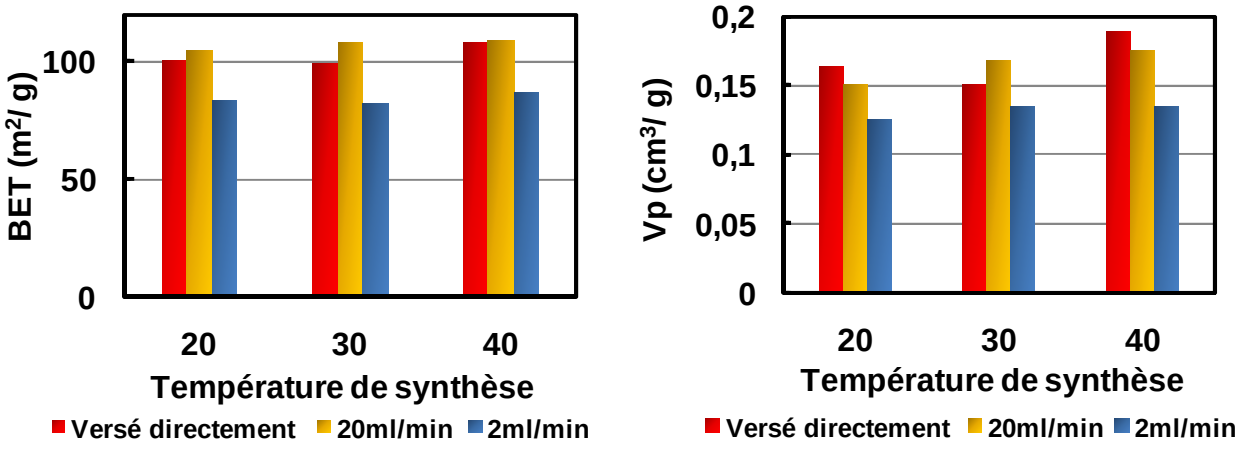


Figure II-1 : Influence de la vitesse d'ajout des précurseurs et de la température de synthèse sur l'aire spécifique et le volume poreux

Par conséquent, la température de synthèse n'a pas d'influence sur ces deux paramètres, alors qu'une vitesse d'ajout des précurseurs supérieure à 20 ml/min permet d'augmenter l'aire spécifique et le volume poreux.

II.1.1.1.2 Distribution poreuse

La distribution poreuse des différents catalyseurs ($CeNi_1O_y$) pour des températures de synthèse et des vitesses d'ajout des précurseurs différentes, est présentée sur la Figure II-2.

La distribution poreuse de tous les catalyseurs se situe entre 2nm et 20nm. Un maximum de diamètre de pores à environ 4 nm est observé pour les différentes vitesses d'ajout choisies mais aussi pour les différentes températures de synthèse. Néanmoins, diminuer la vitesse d'ajout entraine une diminution du nombre de pores ayant un diamètre 4 nm ce qui entraine une diminution de l'aire spécifique. Globalement, en augmentant la température de synthèse, le nombre de mésopores de taille plus grande (10nm) augmente légèrement, quelque soit la vitesse d'ajout des précurseurs (en proportion différente).

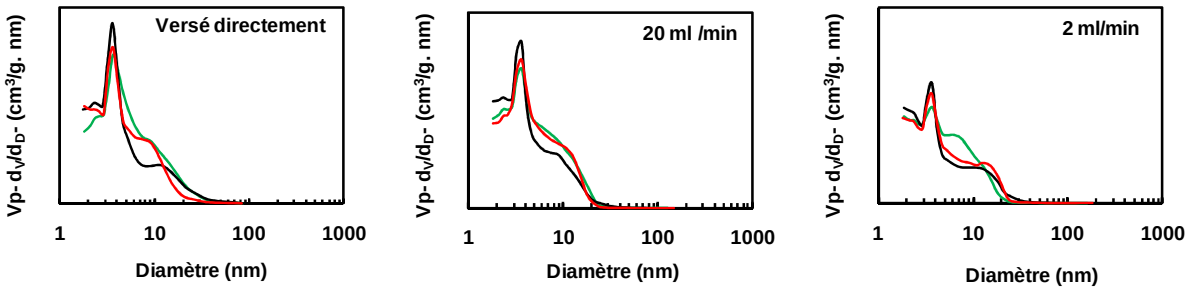


Figure II-2 : Distribution poreuse des catalyseurs (synthétisés avec des vitesses d'ajout et des températures de synthèse différentes)
a- 20°C, b- 30°C, c- 40°C

Finalement, la température de synthèse ne va pas changer beaucoup la taille moyenne des mésopores. Cependant, la distribution poreuse varie quand les vitesses d'ajout des précurseurs sont inférieures à 20ml/min, augmentant la taille moyenne des pores. A ce stade de l'étude, il semble que pour obtenir en plus forte proportion une taille à 4 nm, il est préférable de travailler à 20°C en versant directement.

II.1.1.1.3 Teneur en nickel attendue et obtenue

La teneur en nickel réelle des différents catalyseurs est reportée sur la Figure II-3. La ligne rouge correspond à la teneur en nickel théorique (attendue). Nous pouvons remarquer que les catalyseurs qui ont des teneurs en nickel identiques à la théorie sont les catalyseurs où la vitesse d'ajout des précurseurs est très faible. Les catalyseurs synthétisés avec des vitesses d'ajout supérieures à 20 ml/min présentent des teneurs en nickel inférieures mais assez proches de la théorie.

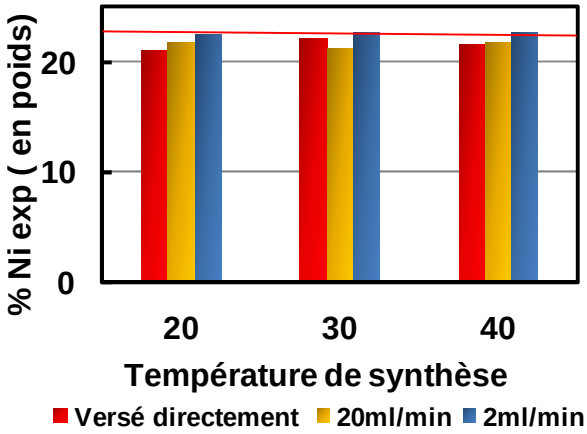


Figure II-3 : Teneur en nickel réelle des catalyseurs en fonction de la vitesse d'ajout des précurseurs et de la température de synthèse

Lors de la synthèse des catalyseurs, le temps de mélange après ajout des précurseurs était identique (1h). Si on prend le temps global (ajout des réactifs + temps de mélange), nous constatons qu'une vitesse d'ajout très faible permet à la mixture d'être mélangée pendant un temps plus long, ce qui permet d'atteindre vraisemblablement la teneur théorique en nickel. Donc, un temps de mélange plus long pour les autres vitesses d'ajout pourrait aider à précipiter tout le nickel dans la solution.

II.1.1.1.4 Analyse DRX

L'analyse DRX des différents catalyseurs montre la présence de la phase NiO et de la phase CeO_2. Il est intéressant d'étudier l'influence des différents paramètres de synthèse sur la taille des particules de CeO_2 et de NiO.

La Figure II-4 montre une diminution significative de la taille des particules de NiO quand la synthèse est effectuée à 30°C. Cette diminution des particules de NiO est observée pour les trois vitesses d'ajout. Enfin, la taille des particules de cérine est constante à environ 4,5 nm quelque soit la température de synthèse et la vitesse d'ajout des précurseurs.

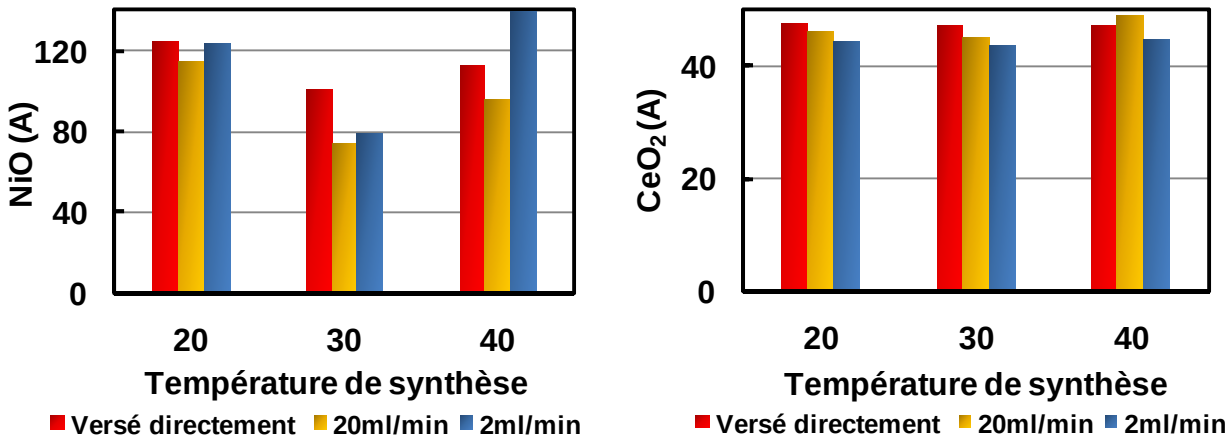


Figure II-4 : Influence de la vitesse d'ajout et de la température de synthèse sur la taille des particules de NiO et de CeO_2

Quelque soit la vitesse d'ajout, une température de synthèse de 30°C permet donc d'obtenir une taille moyenne des particules de NiO à environ 8 nm et une taille moyenne de particules de CeO_2 à environ 4,5 nm.

Par conséquent, une température de synthèse de 30°C favorise la dispersion du nickel dans le solide. De plus, une vitesse d'ajout des réactifs supérieure à 20 ml/min permet d'augmenter l'aire spécifique du catalyseur.

II.1.2 Etude du temps de mélange

Nous avons choisi pour cette étude, d'utiliser une température de synthèse de 30°C et une vitesse d'ajout des réactifs de 20ml/min.

Comme vu précédemment, varier le temps de mélange (ou temps d'agitation) ne modifie pas la texture globale du solide, cependant la teneur en nickel attendue n'est pas atteinte. Il est peut être possible d'atteindre la teneur attendue en augmentant le temps de mélange.

Tableau II-1 : Ensemble de caractérisations sur les deux catalyseurs CeN_1O_y synthétisés avec différents temps de mélange (T°C synthèse=30°C, vitesse d'ajout=20ml/min)

Catalyseur	Temps de mélange (h)	%Ni exp	Ni/Ce	Ni/M_T	BET (m^2/g)	V (cm^3/g)	Dp (nm)	NiO (nm)	CeO_2 (nm)
$CeNi_1$	1h	21,1	0,91	0,48	108	0,17	6,2	7	5
$CeNi_1$	2h	21,9	0,97	0,49	98	0,15	6,3	8	5

Les résultats ICP-AES ont montré une augmentation de la teneur en nickel dans le solide quand celui-ci est mélangé plus longtemps dans la solution précipitante. Mais, l'augmentation du temps de mélange, ne modifie pas de façon significative la texture du composé. Cependant, les TPR des deux composés synthétisés avec des temps de mélange différents, montrent un léger décalage du premier pic de réduction du nickel à plus hautes températures (Figure II-5) quand le solide est agité pendant deux heures.

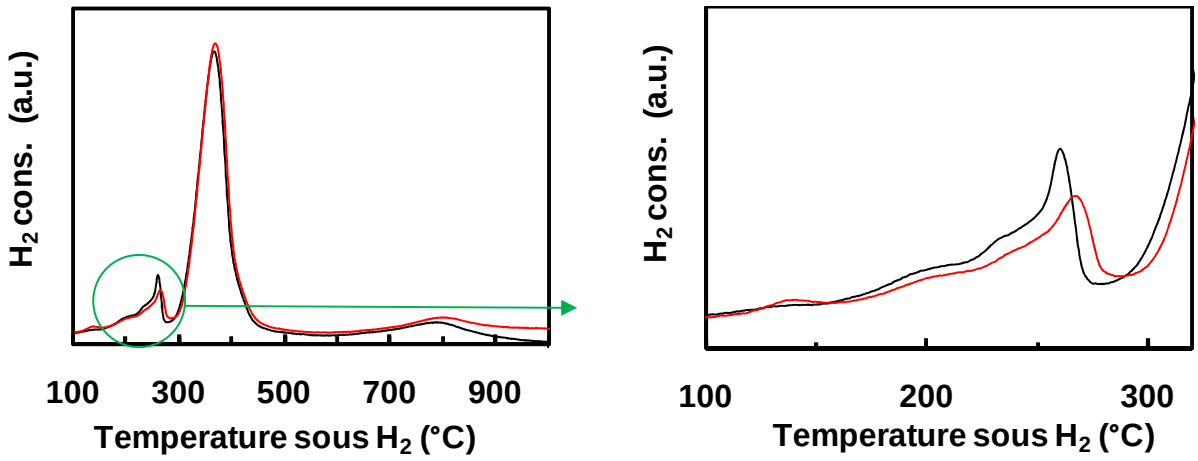


Figure II-5 : TPR des catalyseurs synthétisés (à 30°C avec une vitesse d'ajout des réactifs de 20ml/ min) pour différents temps de mélange
(----) 1h, (---) 2h

Il y a donc un effet de la solution de MeOH/NEt_3/H_2O quand le solide mature trop longtemps dans cette solution précipitante.

II.1.3 Etude de la solution précipitante

II.1.3.1 Propriétés texturales.

La triéthylamine est la base de cette solution qui permet la précipitation du nickel et du cérium sous forme d'hydroxyde. Les groupements –OH de ces hydroxydes peuvent provenir soit du méthanol (MeOH), soit de H_2O. Nous avons donc effectué la synthèse de deux solides en éliminant H_2O ou MeOH de la solution tout en gardant la base NEt_3 qui garantit la précipitation. Pour la synthèse effectuée sous MeOH/NEt_3, les précurseurs ont été dissous dans le MEOH et la solution précipitante composée de MeOH/NEt_3. Pour la synthèse effectuée sous H_2O/NEt_3, les précurseurs ont été dissous dans H_2O et la solution précipitante composée de H_2O/NEt_3.

La Figure II-6 montre que les courbes isothermes d'adsorption et de désorption du catalyseur préparé sous H_2O/NEt_3 ont un volume adsorbé et une allure similaire au catalyseur préparé sous H_2O/MeOH/NEt_3. Ces deux catalyseurs ont donc une porosité similaire (mésoporosité). Aussi, leur distribution poreuse (Figure II-7) montre la présence de mésopores (entre 2 et 50nm), avec un maximum de pores de diamètre 4 nm. Par contre, le catalyseur préparé sous MeOH/NEt_3 est très différent et complexe. Ce catalyseur se rapproche plus d'une isotherme de type I (caractéristique d'une microporosité) ou de type II (caractéristique des solides non-poreux ou macroporeux). Sa distribution poreuse est très particulière et correspond d'avantage à un solide microporeux.

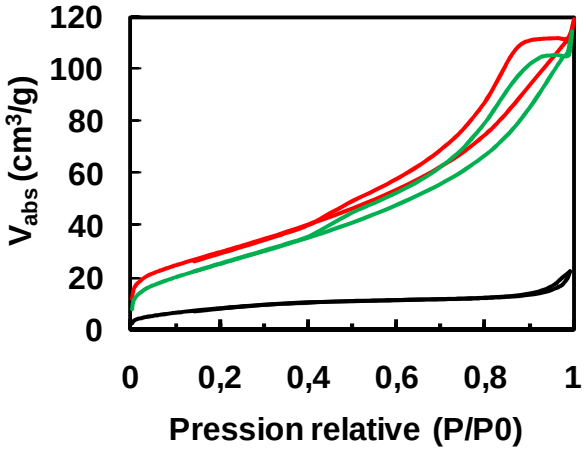


Figure II-6 : Isothermes d'adsorption et de désorption des catalyseurs préparés à 30°C avec différentes solutions de précipitation
(——) **H_2O/MeOH/NEt_3,** (——) **MeOH/NEt_3,** (——) **H_2O/NEt_3**

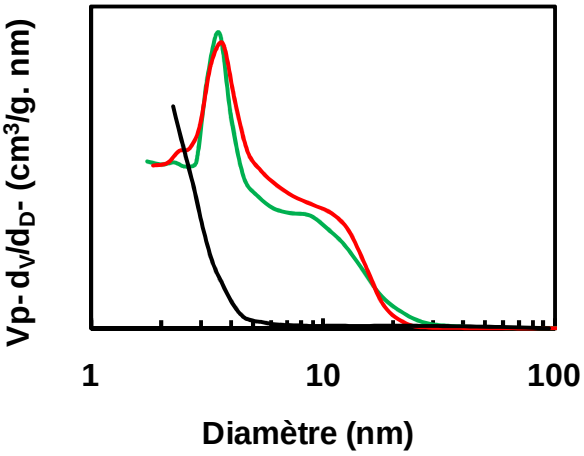


Figure II-7 : Distribution poreuse des catalyseurs préparés à 30°C avec différentes solutions de précipitation
(——) **H_2O/MeOH/NEt_3,** (——) **MeOH/NEt_3,** (——) **H_2O/NEt_3**

Le Tableau II-2 résume les différentes caractérisations texturales et les analyses ICP-AES des catalyseurs. Les deux catalyseurs synthétisés en présence d'H_2O ont des propriétés texturales relativement identiques. L'aire spécifique est de l'ordre de 100 m²/g et les teneurs réelles en nickel des catalyseurs sont très proches.

Tableau II-2 : Ensemble de caractérisations des catalyseurs CeN_1O_y synthétisés avec différentes solutions précipitantes

Solution de précipitation	Vitesse d'ajout (ml/min)	T°C de synthèse (°C)	Temps de mélange (h)	$\%_w$ Ni	Ni/M_T	BET (m^2/g)	V (cm^3/g)	Dp (nm)
H_2O/MeOH/NEt_3	20	30	1	21	0,48	108	0,17	6,2
MeOH/NEt_3	20	30	1	22	0,48	28	0,03	3,4
H_2O/NEt_3	20	30	1	22	0,49	96	0,16	6,7

Par contre, le catalyseur synthétisé sans H_2O présente des résultats étonnants et contradictoires. Ce catalyseur a une teneur en nickel similaire aux deux autres catalyseurs. Il est connu que les catalyseurs microporeux sont des catalyseurs aux aires spécifiques importantes. Mais, ici ce catalyseur présente un volume poreux et un diamètre de pores très inférieurs aux deux autres catalyseurs avec une aire spécifique très inférieure (28 m²/g). Les études DRX ne montrent pas de changement particulier par rapport aux autres solides. Il se pourrait que ce catalyseur comporte une phase amorphe.

II.1.3.2 Analyse TPR

L'analyse TPR de ces trois catalyseurs est reportée sur la Figure II-8. Les catalyseurs où H_2O est présent, ont une TPR relativement identique. Les deux pics correspondant à la réduction des espèces nickel sont observés sur les deux catalyseurs. Les espèces nickel dans ces deux catalyseurs sont réduites de manière analogue. Elles sont donc vraisemblablement dans des environnements identiques et présentent sans doute la même intéraction avec les cations cérium.

Par contre, le catalyseur préparé sans H_2O, présente un pic majoritaire à environ 375°C, avec un épaulement à 300°C. Les espèces nickel qui sont réduites à basse température sur les catalyseurs a et c (à 263°C), ne se retrouvent pas sur le catalyseur b, il y a seulement cet épaulement à 300°C, montrant une intéraction différente entre les différents cations.

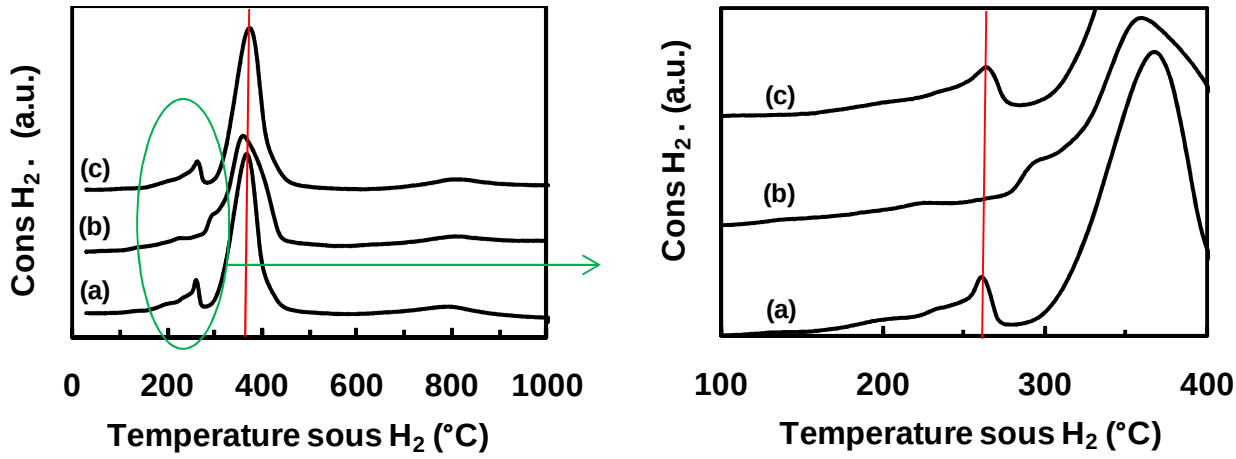


Figure II-8 : TPR des catalyseurs préparés à 30°C avec différentes solutions de précipitation a-H_2O/MeOH/NEt_3, b- MeOH/NEt_3, c-H_2O/NEt_3

II.1.4 Etude de la température de calcination

L'influence de la température de calcination a été étudié sur le catalyseur $CeNi_1O_y$, synthétisé à 30°C avec une vitesse d'ajout des précurseurs de 20ml /min et en utilisant la solution de précipitation NET_3 /H_2O (Figure II-9).

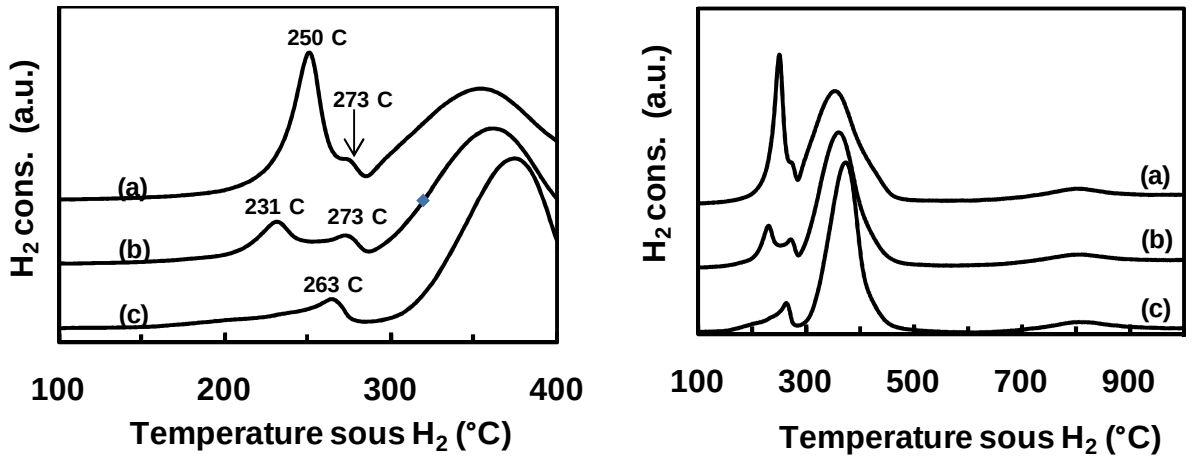


Figure II-9 : TPR du catalyseur $CeNi_1$ préparé à 30°C calciné à différentes températures
a- 300°C, b- 400°C, c-500°C

Dans le domaine de températures inférieures à 300°C, avec une température de calcination de 500°C il y a un seul pic TPR à 263°C. La diminution de la température de calcination fait apparaitre deux autres pics à 231°C ou 250°C et 273°C. Le pic situé à 273°C ne semble pas changer en intensité quand la température de calcination diminue. Par contre, le pic situé à 231°C ($T°C_{calc}$=400°C) augmente en intensité quand la température de calcination est de 300°C. Des espèces nickel (plus facilement réductible) sont en plus grande proportion quand la température de calcination diminue à 300°C. Il est donc vraisemblablement possible de visualiser la réduction de différentes espèces nickel dans des environnements chimiques différents.

L'étude de la préparation des catalyseurs $CeNi_xO_y$ montre que chaque paramètre de la synthèse doit être maitrisé. Cette étude nous permet de diminuer la taille des particules de NiO à 8 nm. Même si la synthèse classique du catalyseur fait intervenir du MeOH dans la solution précipitante, sa présence n'est pas obligatoire et peut être néfaste si le temps de maturation du solide dans cette solution est trop important.

La préparation joue donc un rôle pour obtenir des catalyseurs de teneurs en nickel, de textures ou de structures reproductibles (taille de particules de NiO identique), une fois la détermination de la nature des espèces actives, il sera donc ensuite peut-être possible d'améliorer l'activité et la sélectivité. Cependant à ce niveau de l'étude, les catalyseurs $CeNi_xO_y$ préparés de manière « classique » comme reporté dans la partie expérimentale (page 264), sont choisis pour la suite de l'étude.

II.2. Caractérisation des catalyseurs à l'état oxydé (calciné)

II.2.1. Présentation et analyses élémentaires des solides $CeNi_xO_y$ et $CeNi_xZr_{0,43}O_y$

Les solides sont des oxydes mixtes composés de cérium-nickel ou de cérium-nickel-zirconium. Ces composés sont préparés par co-précipitation des précurseurs nitrates dans une solution de méthanol/triéthylamine. La solution après ajout des précurseurs est mélangée pendant 1h. Le mélange obtenu est ensuite filtré et lavé pour éliminer toutes traces de triéthylamine et de méthanol. Le solide est ensuite séché et calciné. Une description plus détaillée de la préparation des catalyseurs est présentée dans la partie expérimentale (page264).

Les solides étudiés sont notés $CeNi_xO_y$ ou x représente le rapport atomique Ni/Ce compris entre 0 et 5. Pour les composés ternaires $CeNi_xZr_{0,5}O_y$, le rapport atomique Ni/Ce varie entre 0 et 5 alors que le rapport Zr/Ce est fixe à 0,5.

Pour chaque solide, la proportion de Ni dans le composé est présentée par le rapport Ni/M_T, correspondant au rapport de la quantité de nickel (noté Ni) sur la quantité totale de métal présent dans le solide (noté M_T). Ce rapport est calculé suivant l'Équation II-1.

Équation II-1 $$Ni/MT = Ni / \sum \text{métaux}$$

Les analyses élémentaires ont permis de déterminer les teneurs réelles des composés binaires et ternaires et sont représentés dans le Tableau II-3 et le Tableau II-4 ci- dessous.

Le Tableau II-3 présente les teneurs réelles des composés $CeNi_xO_y$. Il existe une légère différence entre la teneur théorique et la teneur réelle de ces composés. Seul le $CeNi_5O_y$ atteint la teneur théorique, les autres catalyseurs nécessiteraient sûrement de subir un temps de mélange plus long pour atteindre leur teneur théorique.

Tableau II-3 : Analyses élémentaires des catalyseurs $CeNi_xO_y$

Catalyseur	n_{Ni}/n_{Ce} théorique	$\%_m$ Ni	$\%_m$ Ce	n_{Ni}/n_{Ce} réelle	Ni/M_T
CeO_2	0	0	78,7	0	0
$CeNi_{0,07}O_y$	0,2	2,2	73,7	0,07	0,07
$CeNi_{0,38}O_y$	0.5	10.2	64.4	0.38	0.27
$CeNi_{0,46}O_y$	0,5	12,5	64,3	0,46	0,31
$CeNi_{0,72}O_y$	0,8	17,8	58,7	0,72	0,42
$CeNi_{92}O_y$	1	20,5	53,0	0,92	0,48
$CeNi_5O_y$	5	52,8	25,4	4,96	0,83
NiO	-	78,1	-	-	1

Le Tableau II-4 présente les teneurs réelles des composés $CeNi_xZr_{0,5}O_y$. Les stœchiométries en nickel sont très proches de celle attendue (théorie), alors que le rapport atomique Zr/Ce reste fixe à 0,43 au lieu de 0,5 (attendu) quelque soit le catalyseur.

Tableau II-4 : Résumé des analyses élémentaires des catalyseurs $CeNi_xZr_{0.5}O_z$

Catalyseur	n_{Ni}/n_{Ce} théorique	n_{Ni}/n_{Zr} théorique	$\%_m$ Ni	$\%_m$ Ce	$\%_m$ Zr	n_{Ni}/n_{Ce} réelle	n_{Zr}/n_{Ce} réelle	Ni/M_T
$CeNi_{0,47}Zr_{0,43}O_y$	0,5	0,5	9,9	50,1	14,1	0,47	0,43	0,247
$CeNi_{0,95}Zr_{0,43}O_y$	1	0,5	17,8	45,0	12,5	0,95	0,43	0,399
$CeNi_2Zr_{0,43}O_y$	2	0,5	29,4	35,2	9,9	2 ,00	0,43	0,583
$CeNi_5Zr_{0,43}O_y$	5	0,5	46,5	22,5	6,3	4,94	0,43	0,776

La comparaison des 2 tableaux obtenus sur les différents catalyseurs, montre que l'ajout de zirconium permet une meilleure précipitation du nickel pour un même temps de mélange.

Dans le présent travail les catalyseurs sont nommés en utilisant leur teneur réelle.

II.2.2. Textures des solides

La porosité est analysée par la méthode B.E.T (méthode BJH). Celle-ci permet d'obtenir l'aire spécifique, les isothermes d'adsorption et de désorption ainsi que la répartition poreuse. Chaque solide a été préalablement dégazé à 120°C, pour ensuite mesurer l'accessibilité des réactifs gazeux à la surface des solides. Le calcul de la surface spécifique et du volume adsorbé sont normalisé pour 1g de solide dégazé.

II.2.2.1. Isothermes d'adsorption et de désorption des solides

L'étude de la forme des hystérésis permet d'obtenir des informations importantes sur la forme des pores. Selon la forme des isothermes d'adsorption et de désorptions de N_2 à 77K effectuée sur les solides, la forme des isothermes permet de définir une forme de pores en accord avec la classification IUPAC (partie expérimentale page 256) [120,121].

La forme des pores et la forme des hystérésis sont interdépendantes [122,123,124]. Trois formes de pores sur ces solides se distinguent : les pores en intercommunication, les pores borgnes de type cylindrique et de type « ink-bottle ». Les pores « ink-bottle » sont caractérisés par une rupture de pente brutale lors de la désorption, alors que les pores cylindriques ne présentent pas cette rupture de pente.

Les catalyseurs d'oxydes mixtes étudiés ici ont des isothermes de type IV car ils présentent des boucles d'hystérésis caractéristique des mésopores et des plateaux de saturation (Figure II-10).

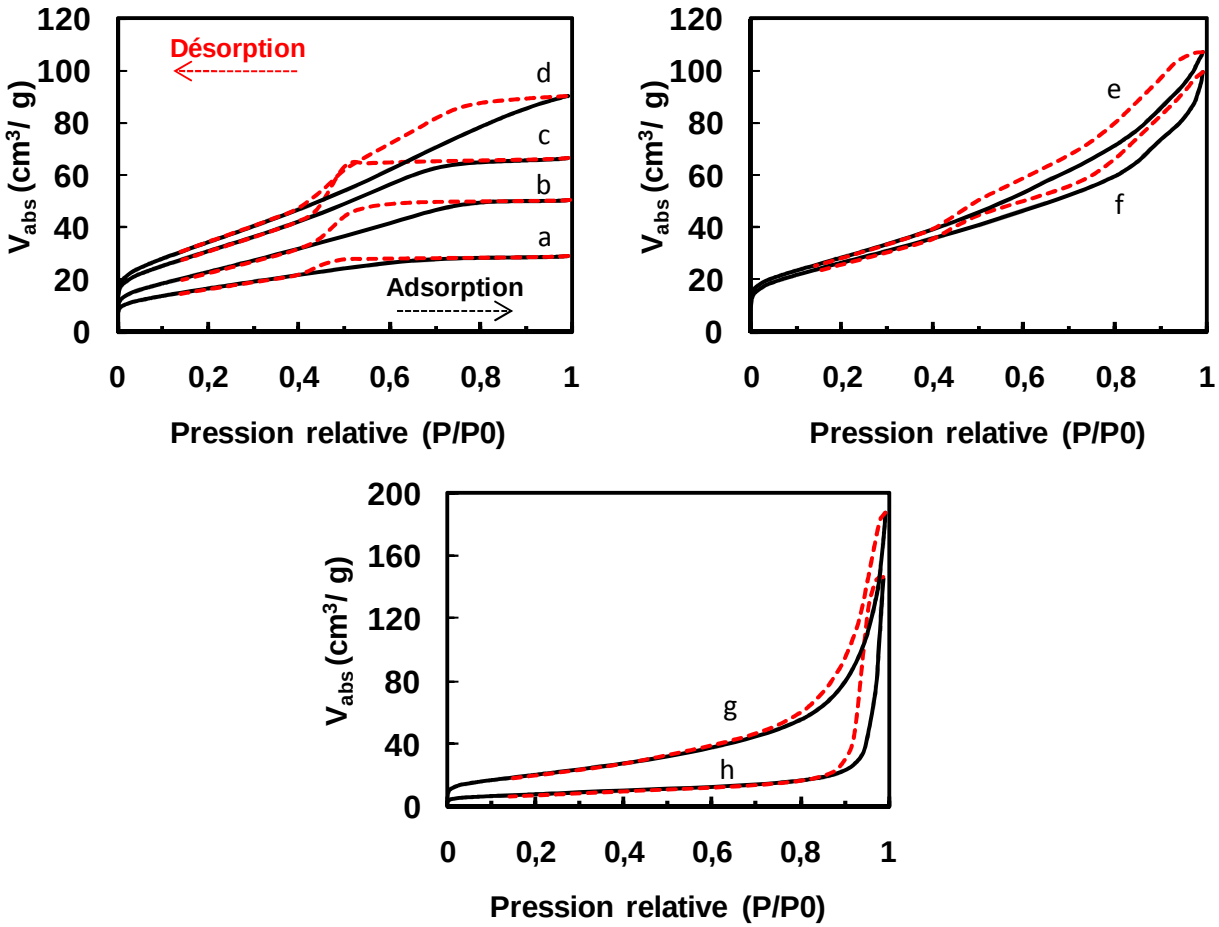


Figure II-10: Courbes isothermes d'adsorption et de désorption des catalyseurs $CeNi_xO_y$
a- CeO_2, b- $CeNi_{0,07}O_y$, c- $CeNi_{0,38}O_y$, d- $CeNi_{0,46}O_y$, e-$CeNi_{0,72}O_y$, f- $CeNi_{0,92}O_y$, h- $CeNi_5O_y$, g- NiO

Les catalyseurs $CeNi_xO_y$ montrent certes des hystérésis de type IV mais peuvent être regroupés en 3 catégories selon leur teneur en nickel.

Les catalyseurs ayant une faible teneur en nickel ($0 < x < 0,5$) présentent un palier de saturation pour des pressions relatives élevées indiquant un remplissage complet des mésopores, se rapprochant plus d'une microporosité que d'une macroporosité. De plus, nous constatons que les boucles d'hystérésis présentent des allures de type H_1 mettant en évidence la présence de pores en intercommunication et de pores borgnes de type ink-bottle.
Les catalyseurs $CeNi_5O_y$ et NiO présentent des courbes isothermes se rapprochant des courbes isothermes de type III correspondant aux matériaux non-poreux ou macroporeux. Dans le cas présent, les deux catalyseurs se rapprochent des matériaux macroporeux mais montrent une désorption brutale attribuée à une forte concentration de pores cylindriques.

Enfin, les catalyseurs $CeNi_{0,72}O_y$ et $CeNi_{0,92}O_y$ ont des isothermes d'adsorption et de désorption intermédiaires et une mésoporosité intermédiaire. Aussi, ces catalyseurs présentent peu de pores borgnes et en intercommunication mais une forte concentration de pores cylindriques.

Les isothermes d'adsorptions et de désorption des catalyseurs $CeNi_xZr_{0,43}O_y$ sont représentés sur la Figure II-11. L'ajout de zirconium dans le solide ne modifie pas l'allure des isothermes d'adsorption et des boucles d'hystérésis. Le catalyseur $CeNi_{0,47}Zr_{0,43}O_y$ présente une courbe isotherme d'adsorption et de désorption proche des catalyseurs binaires $CeNi_xO_y$ ayant une faible teneur en nickel ($0 < x < 0,5$), se rapprochant plus d'une mésoporosité (mais proche de la microporosité), il est donc constitué de pores en intercommunication et borgnes. Quand la teneur en nickel des catalyseurs ternaires augmente, les catalyseurs sont toujours mésoporeux mais se dirigent vers une macroporosité constituée principalement de pores cylindriques.

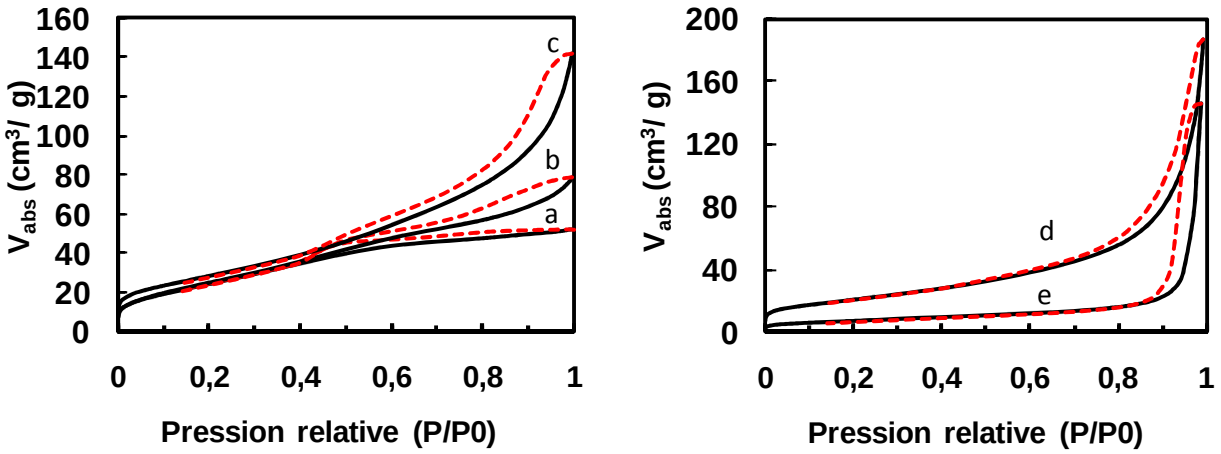


Figure II-11 : Courbes isothermes d'adsorption et de désorption des catalyseurs $CeNi_xZr_{0,43}O_y$ a-$CeNi_{0.47}Zr_{0.43}O_y$, b-$CeNi_{0.95}Zr_{0.43}O_y$, c-$CeNi_2Zr_{0.43}O_y$, d-$CeNi_5Zr_{0.43}O_y$, e-NiO

II.2.2.2. Distribution poreuse des solides.

La Figure II-12 représente la distribution poreuse des différents catalyseurs binaires et ternaires, ainsi que celle de la CeO_2 et de NiO.

La distribution poreuse de la cérine montre que celle-ci est constituée de pores n'excédant pas 4nm de diamètre et vraisemblablement constituée d'une microporosité importante étant donné l'augmentation du volume incrémenté vers les diamètres de pores inférieurs à 2nm. L'ajout d'une faible quantité de nickel ($CeNi_{0,07}O_y$) permet d'obtenir une proportion de pores uniformes plus importante d'environ 4nm. Par contre, quand on augmente la teneur en nickel dans les solides binaires, on commence à légèrement élargir la distribution poreuse des catalyseurs ($CeNi_{0,46}O_y$), pour ensuite créer un deuxième optimum de pores de diamètre d'environ 10nm ($CeNi_{0,92}O_y$). Enfin, toute la distribution poreuse se décale vers les pores de diamètre plus important pour la teneur la plus grande ($CeNi_5O_y$).

Les catalyseurs ternaires montrent la même tendance car en augmentant la teneur en nickel, la distribution poreuse s'élargie de la même façon. La principale différence est que l'ajout de zirconium dans les solides permet de mieux stabiliser la répartition poreuse des catalyseurs, comme cela peut être observé en comparant les catalyseurs à fortes teneurs en nickel (x=5).

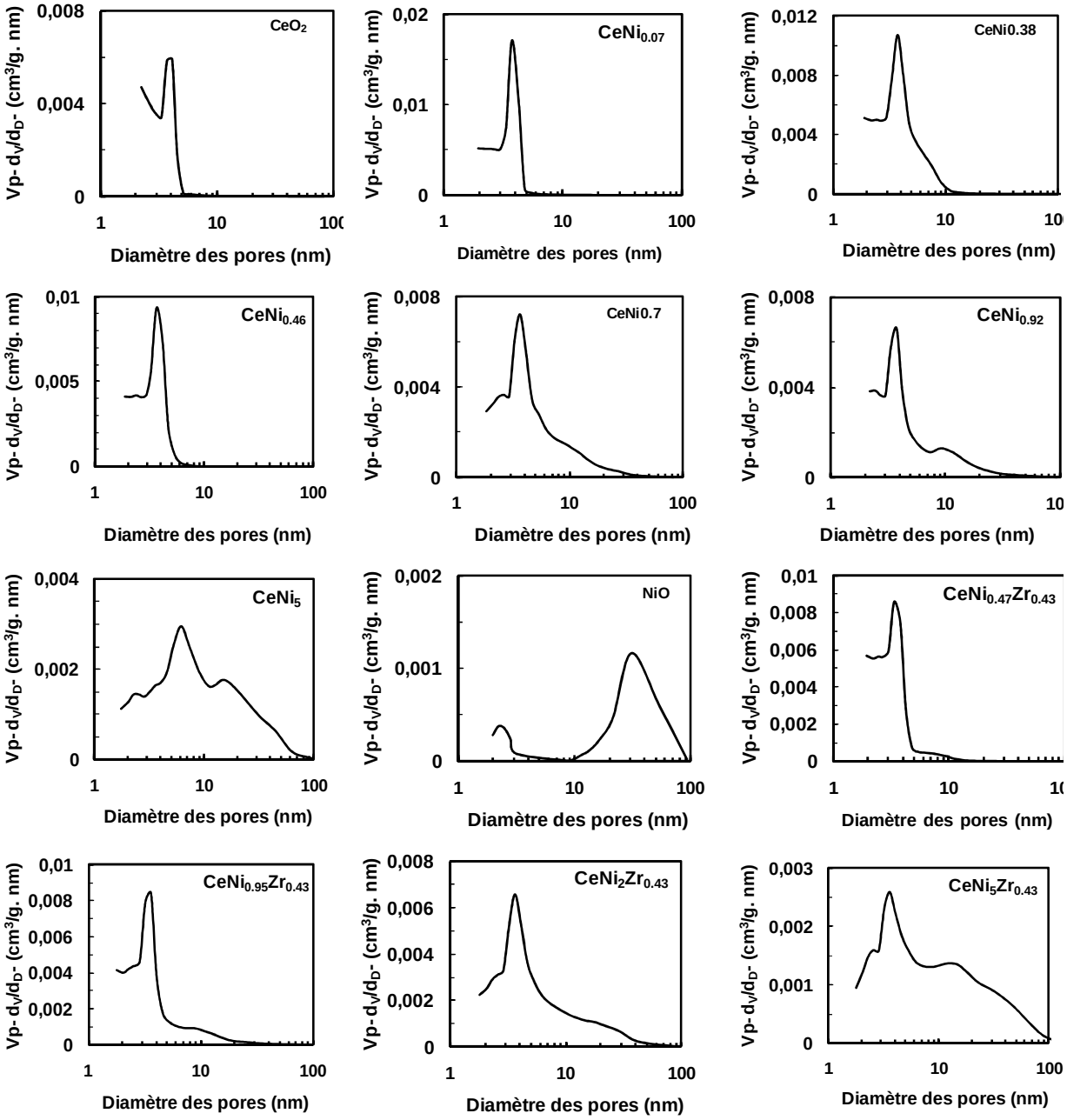


Figure II-12 : Distribution poreuse des catalyseurs CeO_2, NiO, $CeNi_xO_y$ et $CeNi_xZr_{0,43}O_z$

Comme nous pouvons le voir sur les Figure II-13 et Figure II-14, le diamètre moyen des pores pour les catalyseurs binaires et ternaires est quasiment similaire. Pour les catalyseurs ternaires le diamètre moyen est légèrement plus faible (3,5 nm).comparativement à 3,8nm obtenu sur les catalyseurs binaires. De plus, pour les teneurs en nickel élevées ($CeNi_5O_y$ et $CeNi_5Zr_{0,43}O_y$) une différence significative est observée dans la distribution poreuse puisque le composé ternaire garde toujours un optimum de diamètre de pores à 3,5 nm, alors que le composé binaire présente un déplacement de sa distribution poreuse vers des diamètres de pores plus larges. Clairement, l'ajout de

zirconium dans le solide permet une meilleure stabilité de la taille des pores quand la teneur en nickel de ces oxydes mixtes augmente.

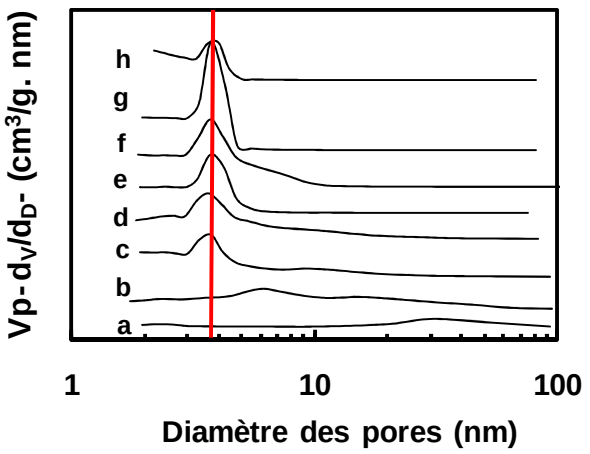


Figure II-13 : Superposition des distributions poreuses des catalyseurs $CeNi_xO_y$
a-NiO, b- $CeNi_5O_y$, c-$CeNi_{0,92}O_y$, d-$CeNi_{0,72}O_y$, e-$CeNi_{0,46}O_y$, f-$CeNi_{0,38}O_y$, g-$CeNi_{0,07}O_y$, h-CeO_2

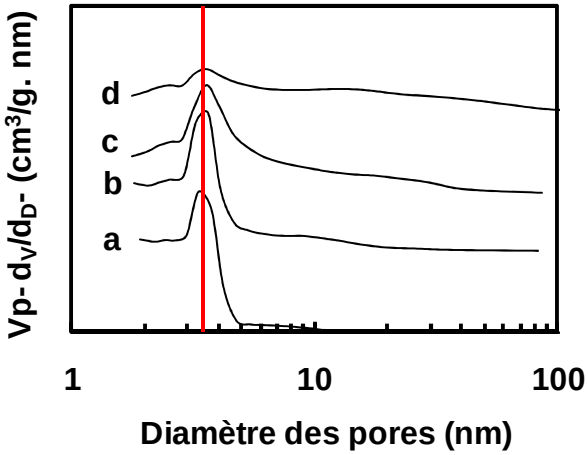


Figure II-14 : Superposition des distributions poreuses des catalyseurs $CeNi_xZr_{0.43}O_y$
a-$CeNi_{0.47}Zr_{0.43}O_y$, b-$CeNi_{0.95}Zr_{0.43}O_y$, c-$CeNi_2Zr_{0.43}O_y$, d-$CeNi_5Zr_{0.43}O_y$

La Figure II-15 présente le volume poreux et le diamètre moyen des pores sur les catalyseurs binaires et ternaires en fonction de la teneur en nickel dans le solide. Le volume moyen des pores augmente de manière quasi linéaire avec la proportion de nickel (Ni/M_T). Cependant, le solide NiO se trouve en dehors de cette évolution. Le diamètre moyen, quant à lui, reste quasi constant jusqu'à un rapport Ni/M_T d'environ 0,4, puis il augmente de manière linéaire avec la teneur en nickel jusqu'à Ni/M_T =1 (NiO). Au final, même si l'ajout de zirconium permet une meilleure stabilisation des pores à 3,5 nm, les catalyseurs binaires et ternaires suivent la même tendance en fonction de la teneur en nickel présente dans le solide.

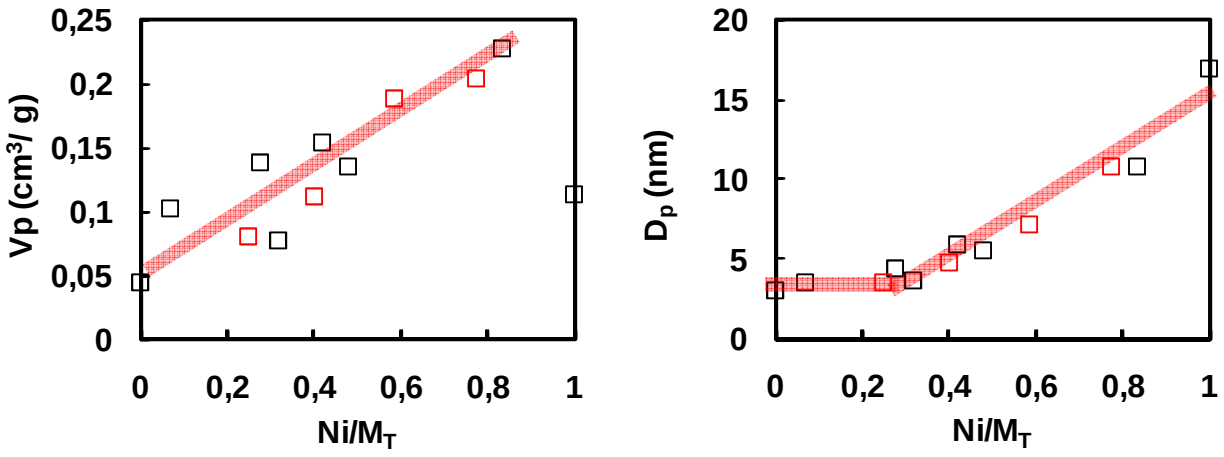


Figure II-15 : Evolution du volume poreux et du diamètre des pores en fonction de la teneur en nickel sur les catalyseurs (□) $CeNi_xO_y$ et (□) $CeNi_xZr_{0,43}O_y$

II.2.2.3. L'aire spécifique des solides.

L'aire spécifique représente la quantité d'adsorbable nécessaire pour recouvrir la surface du solide d'une couche monomoléculaire. Les aires spécifiques des différents solides binaires et ternaires sont présentées sur la Figure II-16 qui montre la même tendance pour tous ces catalyseurs en fonction de la teneur en nickel. L'ajout de nickel ou de cérium dans le solide permet d'augmenter l'aire spécifique, comparativement aux oxydes simples, cérine (CeO_2, $Ni/M_T=0$) et NiO qui présentent respectivement une aire spécifique de 61m²/g et 27m²/g, alors que le catalyseur $CeNi_{0,07}O_y$ ($Ni/M_T=0,07$) présente une aire spécifique environ deux fois plus grande (114m²/g) que celle de la cérine. Ceci a été précédemment observé au laboratoire [125] et montre une forte interaction entre le cérium et le nickel.

L'aire spécifique reste à peu près constante pour des rapports Ni/M_T compris entre 0,2 et 0,6. Quand la proportion de nickel augmente dans les solides l'aire spécifique décroit pour atteindre 80m²/g quand x=5. NiO à 27m²/g se situe sur cette courbe de tendance. Ceci s'explique notamment par le fait que plus la teneur en nickel augmente plus la concentration de pores de diamètres supérieurs augmente ce qui diminue ainsi l'aire spécifique.

Les résultats obtenus par A.J. Akande sur des catalyseurs Ni/Al_2O_3 synthétisés par co-précipitation montrent des tendances similaires : l'aire spécifique de ces catalyseurs diminuent en augmentant le % de Ni [70].

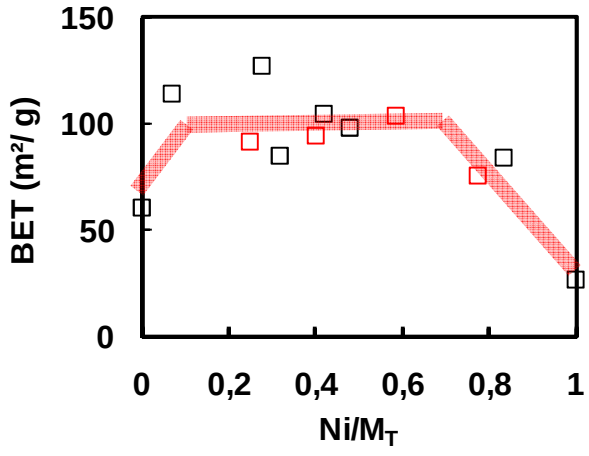


Figure II-16 : Evolution de l'aire spécifique en fonction de la teneur en nickel sur les catalyseurs (□) $CeNi_xO_y$ et (□) $CeNi_xZr_{0,43}O_y$

II.2.3. Etude DRX des solides

La Diffraction de Rayons X (DRX) des catalyseurs binaires $CeNi_xO_y$ est présentée sur la Figure II-17. Nous observons la présence d'une phase cérine et d'une phase d'oxyde de nickel (selon les teneurs). Pour des faibles teneurs en nickel (x < 0,4), seule la phase cérine est observée. Ainsi, si des particules de NiO existent pour ces teneurs en Ni, elles sont très bien dispersées. Ensuite, quand la teneur en Ni augmente (x > 0,4) les raies correspondant à la phase NiO apparaissent et augmente en intensité. La phase NiO devient alors de mieux en mieux cristallisée, quand la teneur en nickel augmente.

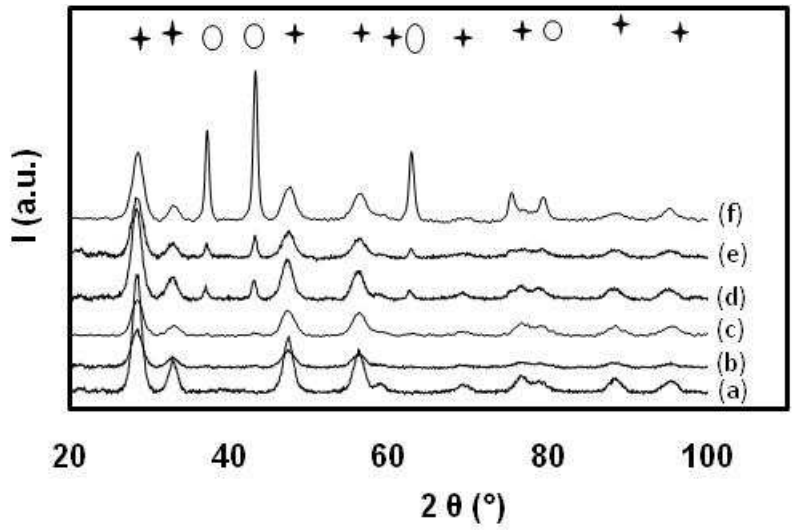


Figure II-17 : DRX des composés $CeNi_xO_y$; (✚) phase CeO_2, (○) phase NiO
a- $CeNi_{0,07}O_y$, b- $CeNi_{0,38}O_y$, c- $CeNi_{0,46}O_y$, d-$CeNi_{0,72}O_y$, e-$CeNi_{0,92}O_y$, f-$CeNi_5O_y$

Au laboratoire une étude minutieuse des positions des raies de la phase cérine a montré un décalage avec la teneur en nickel du solide. Ceci a été attribué à l'existence d'une solution solide de nickel-cérium, avec un optimum de décalage de la phase cérine pour un rapport Ni/M_T= 0,32 ($CeNi_{0,5}O_y$) [126]

Le Tableau II-5 présente la taille des particules de NiO et CeO_2 des catalyseurs $CeNi_xO_y$. Les catalyseurs d'oxydes mixtes $CeNi_{0,07}O_y$ et $CeNi_5O_y$, présentent des particules plus petites comparativement à celles obtenues avec les oxydes simples (CeO_2 et NiO). La présence des deux cations dans l'oxyde mixte permet de diminuer la taille des particules de NiO et de CeO_2. Il a été remarqué que plus la teneur en nickel augmente plus la taille des cristallites de CeO_2 diminue [161].

Par contre, il n'y avait pas vraiment de corrélation entre la teneur en nickel des catalyseurs et la taille des particules de NiO.

D. Srinivas a publié des résultats sur un catalyseur Ni/CeO_2 (50% en poids de nickel) obtenus par synthèse hydrothermale avec des tailles de particules de NiO et CeO_2 de 17.2 nm et 6.4nm respectivement. A teneur approximativement égale, le catalyseur $CeNi_5O_y$ montre des tailles de particules de NiO et de CeO_2 égales à 9.4 nm et 3.8 nm. La méthode de préparation par co-précipitation semble donc plus efficace pour obtenir des tailles moyennes de particules plus faibles aussi bien pour NiO que pour CeO_2 [127].

Tableau II-5 : Taille moyenne des particules de NiO et CeO_2 (calculée par la loi de Scherrer)

Catalyseur	Taille moyenne NiO (Å)	Taille moyenne CeO_2 (Å)
CeO_2	-	78
$CeNi_{0,07}O_y$	-	56
$CeNi_{0,38}O_y$	-	47
$CeNi_{0,46}O_y$	81	47
$CeNi_{0,72}O_y$	116	48
$CeNi_{0,92}O_y$	149	44
$CeNi_5O_y$	94	38
NiO	208	-

La Figure II-18 regroupe les diffractogrammes des catalyseurs ternaires $CeNi_xZr_{0,43}O_y$. Nous observons deux phases : une phase correspondant à une solution solide de cérine zircone et une phase NiO. Tout comme pour les catalyseurs binaires, la phase NiO est de mieux en mieux cristallisée quand la teneur en nickel augmente.

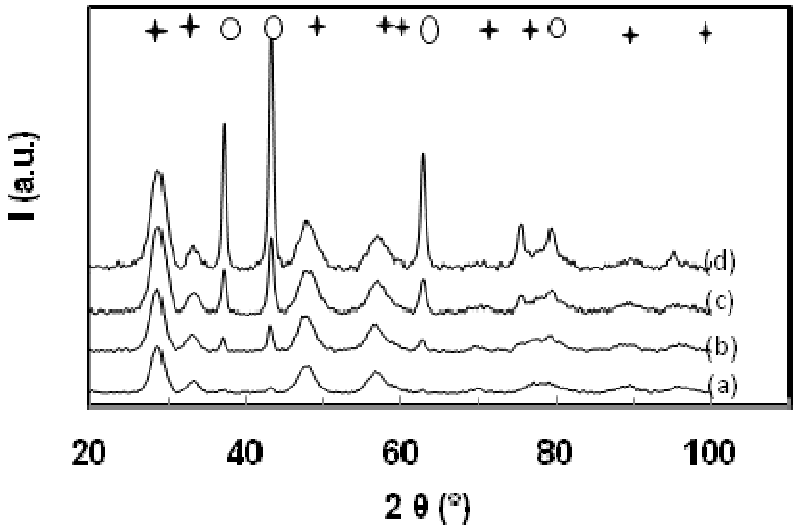


Figure II-18 : DRX des composés $CeNi_xZr_{0.5}O_y$; (✚) phase CeO_2, (○) phase NiO
a-$CeNi_{0.47}Zr_{0.43}O_y$, b-$CeNi_{0.95}Zr_{0.43}O_y$, c-$CeNi_2Zr_{0.43}O_y$, d-$CeNi_5Zr_{0.43}O_y$

Les tailles de particules de NiO, présentées dans le Tableau II-6 ne montrent aucune relation avec la teneur en nickel et sont du même ordre de grandeur que les particules de NiO des catalyseurs binaires. Par contre, l'ajout de zirconium au catalyseur binaire, permet de former une solution solide de CeO_2-ZrO_2 de structure cubique qui diminue la taille des cristallites par rapport aux tailles des cristallites de CeO_2 dans les catalyseurs $CeNi_xO_y$.

Tableau II-6 : Taille moyenne des particules de NiO et CeO_2-ZrO_2 (calculé par la loi de Scherrer)

Catalyseur	Taille moyenne NiO (Å)	Taille moyenne CeO_2-ZrO_2 (Å)
$CeNi_{0,46}Zr_{0,43}O_y$	84	28
$CeNi_1Zr_{0.43}O_y$	107	40
$CeNi_2Zr_{0.43}O_y$	161	35
$CeNi_5Zr_{0.43}O_y$	137	39

D. Srinivas a aussi synthétisé des catalyseurs ternaires Ni-CeO_2-ZrO_2 par la voie hydrothermale. Il a observé que la taille des cristallites de NiO augmente avec une augmentation de la teneur en cérium et que dans le même temps, une augmentation de la teneur en nickel provoque une diminution de la taille des cristallites de CeO_2-ZrO_2. Dans notre cas, il n'y a pas vraiment de corrélation entre la taille des cristallites de NiO et de solution solide CeO_2-ZrO_2. Cependant, il

apparaît que les tailles des particules de NiO et de CeO_2-ZrO_2 restent inférieures quand le catalyseur est synthétisé par co-précipitation [127].

Le même auteur a constaté aussi la formation d'une solution solide CeO_2-ZrO_2 de structure cubique comme cela est observé sur nos catalyseurs. Trovarelli a reporté qu'à forte teneur en cérium, la phase cubique est favorisée, alors qu'une solution solide riche en Zr favorise la phase monoclinique et que pour des compositions intermédiaires, les phases cubiques et tétragonales sont détectées [78].

II.2.4. Etude XPS

Les spectres XPS (Spectroscopie de Photoélectrons induits par rayons X) des composés $CeNi_xO_y$ montrent les énergies de liaison correspondant au cérium et au nickel. La Figure II-19 présente les spectres de photoélectrons induits par rayons X des niveaux Ce3d des catalyseurs calcinés pour la série $CeNi_xO_y$ avec x variant entre 0,07 et 0,92. Des études réalisées sur l'oxyde simple CeO_2 de grande pureté [128] ont montré que ce composé présente trois doublets notés (u,v), (u'', v'') et (u''', v'''). Ces caractéristiques se retrouvent sur les spectres expérimentaux du niveau Ce3d des oxydes à base de cérium qui contiennent donc l'élément cérium au degré d'oxydation +IV.

La Figure II-20 présente l'allure des photopics Ni2p3/2 attibués au nickel de degré d'oxydation +II (Ni^{2+}) des oxydes mixtes $CeNi_xO_y$. Remarquons que pour toute la série $CeNi_xO_y$ analysée, l'allure du pic Ni2p3/2 est très semblable d'un échantillon à l'autre. La seule différence est la variation de la teneur en nickel, par exemple l'intensité mesurée sur l'oxyde mixte $CeNi_{0,92}O_y$ est deux fois plus grande que celle des autres échantillons, en accord avec la forte teneur en nickel.

La présence d'un pic satellite (shake-up) et d'un pic principal sont observées pour tous les solides calcinés sauf que sur les solides $CeNi_{0,07}O_y$ et $CeNi_{0,46}O_y$ ce pic satellite est moins marqué comparativement aux autres catalyseurs de teneurs en nickel plus élevées.

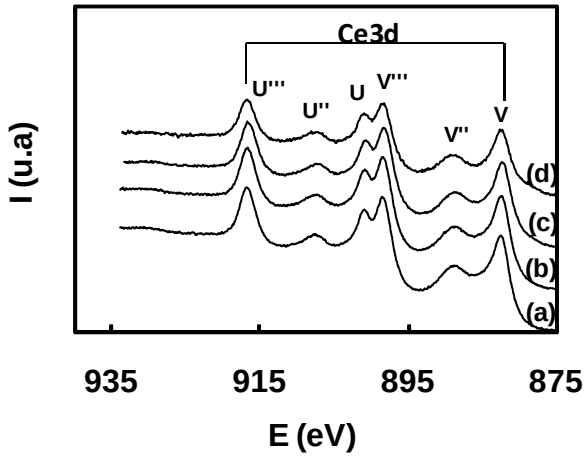


Figure II-19 : Spectre XPS des énergies de liaisons du cérium présents en surface des catalyseurs $CeNi_xO_y$ calcinés
a- $CeNi_{0,07}O_y$, b- $CeNi_{0,46}O_y$, c-$CeNi_{0,72}O_y$, d-$CeNi_{0,92}O_y$

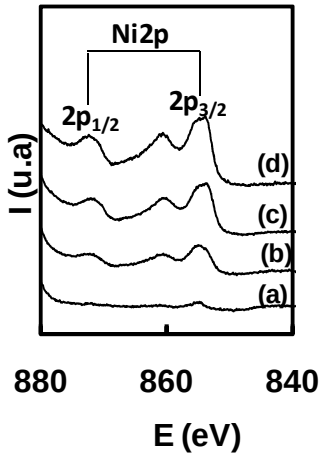


Figure II-20 : Spectre XPS des énergies de liaisons du nickel présents en surface des catalyseurs $CeNi_xO_y$ calcinés
a- $CeNi_{0,07}O_y$, b- $CeNi_{0,46}O_y$, c-$CeNi_{0,72}O_y$, d-$CeNi_{0,92}O_y$

Une étude approfondie des catalyseurs $CeNi_xO_y$ au laboratoire par différentes techniques (XPS, DRX, microscopie) a permis de mettre en évidence la présence de petits agrégats de NiO, non-observé en DRX. Les deux types de nickel observés, présents en solution solide de nickel-cérium et à l'interface entre les particules de NiO et de cérine, sont à corréler avec une forte interaction entre des cations cérium et nickel. Pour des hautes teneurs en nickel, il a été montré que les petites particules sont encore présentes mais la solution solide tend à disparaître au bénéfice de l'apparition des plus grosses particules (de taille environ 10 nm). Pour les composés $CeNi_xO_y$, une structure modèle de l'état oxydé a été proposée à partir des résultats XPS. Ce modèle a permis de donner certaines estimations sur la taille des petites particules de NiO non visibles par DRX. Il a été trouvé que les tailles des petites particules de NiO étaient de l'ordre de 0,4-2,4 nm pour un $CeNi_{0.2}O_y$, entre 2,1-3.4 nm pour un catalyseur $CeNi_{0.5}O_y$ et entre 1,2-1,5 nm pour un catalyseur $CeNi_1O_y$ en faisant des hypothèses de calculs prenant en compte ou non la présence de solution solide [129].

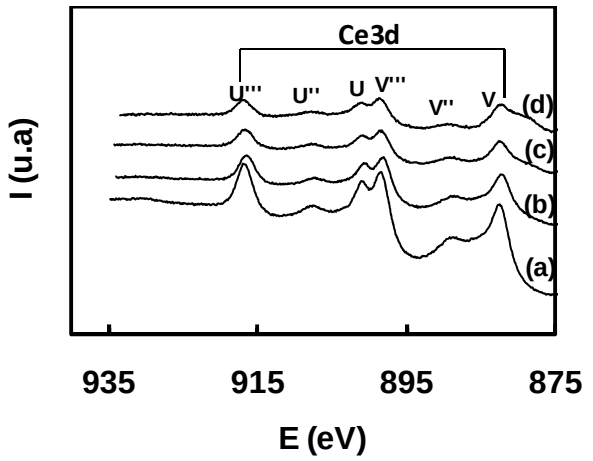


Figure II-21 : Spectre XPS des énergies de liaisons du cérium présent en surface des catalyseurs $CeNi_xZr_{0,43}O_y$ calcinés
a-$CeNi_{0.47}Zr_{0.43}O_y$, b-$CeNi_{0.95}Zr_{0.43}O_y$, c-$CeNi_2Zr_{0.43}O_y$, d-$CeNi_5Zr_{0.43}O_y$

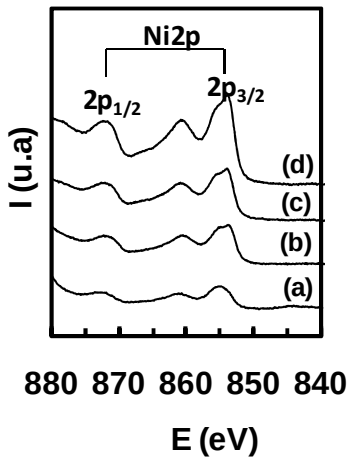


Figure II-22 : Spectre XPS des énergies de liaisons du nickel présent en surface des catalyseurs $CeNi_xZr_{0,43}O_y$ calcinés
a-$CeNi_{0.47}Zr_{0.43}O_y$, b-$CeNi_{0.95}Zr_{0.43}O_y$, c-$CeNi_2Zr_{0.43}O_y$, d-$CeNi_5Zr_{0.43}O_y$

La présence de zirconium au sein du solide ne modifie pas les niveaux Ce3d et Ni2p du catalyseur (Figure II-21 et Figure II-22) quand la teneur en nickel augmente. La solution solide de cérium et nickel présente dans les catalyseurs $CeNi_xO_y$ est vraisemblablement aussi présente dans les catalyseurs $CeNi_xZr_{0.5}O_y$.

L'étude de surface des catalyseurs binaires et ternaires (Figure II-23) montre globalement une répartition homogène sur tous les catalyseurs étudiés. La bissectrice indiquée sur cette figure correspond à une distribution homogène du nickel au sein du solide. Le catalyseur $CeNi_{0,07}O_y$ (Ni/M_T=0,07) présente une distribution homogène du nickel introduit dans le réseau cristallin, parallèlement le solide $CeNi_5O_y$ (Ni/M_T=0,8) présente le même phénomène que $CeN_{0,07}O_y$, par contre un écart par rapport à une telle distribution existe lorsque le rapport atomique Ni/M_T est compris entre 0, 5 et 0,6 (Figure II-23). Ces deux composés ne correspondent pas totalement à une distribution homogène, il est à noter qu'ils présentent en DRX des particules de NiO plus grandes.

Par ailleurs, des études par décapage ionique en XPS de ces composés $CeNi_xO_y$ montrent, dans la littérature, une diminution du rapport Ni/Ce pendant les premières minutes de décapage. Ensuite, le rapport Ni/Ce se stabilise. Ces études ont permis de mettre en évidence l'existence de petites particules de NiO non-visibles par DRX [161,118].

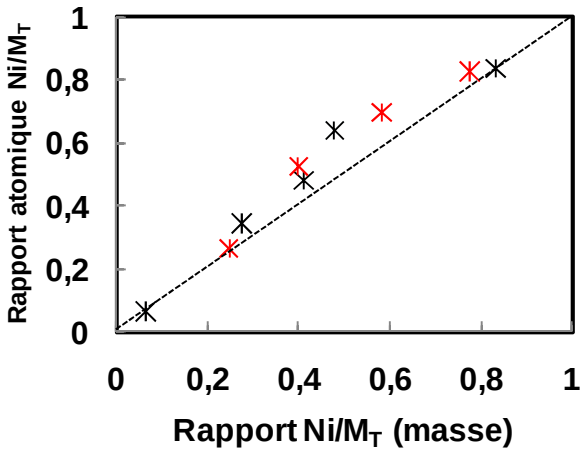


Figure II-23 : Evolution du rapport atomique Ni/M_T en surface en fonction du rapport Ni/M_T dans la masse (✳) $CeNi_xO_y$ et (✳) $CeNi_xZr_{0,43}O_y$

II.3. Caractérisation des catalyseurs à l'état partiellement réduit (sous H_2)

II.3.1. Etude de la réduction en température programmé (TPR) des solides

La réduction en température programmée (TPR) sous hydrogène permet d'étudier la réduction des différentes phases présentes dans un solide. Cette technique permet de visualiser la consommation d'hydrogène d'un solide en fonction de la température.

La Figure II-24 présente les TPR des catalyseurs $CeNi_xO_y$. Nous pouvons remarquer la présence de 3 pics de réduction selon les teneurs en nickel : un premier pic à environ 270°C, un second pic à environ 380°C et un dernier pic à 800°C. Tout d'abord, il apparaît que la présence d'une faible quantité de nickel ($CeNi_{0,07}O_y$) dans le solide conduit à l'apparition d'un pic de réduction à 270°C, puisque l'oxyde simple de cérine ne se réduit pas à cette température. De plus, avec l'augmentation de la teneur en nickel un second pic de réduction apparait à environ 380°C et ce pic se décale à plus hautes températures pour de plus fortes teneurs en nickel. Enfin, le pic situé à 800°C est attribué à la réduction de la CeO_2 qui est connu pour ce réduire à haute température [76].

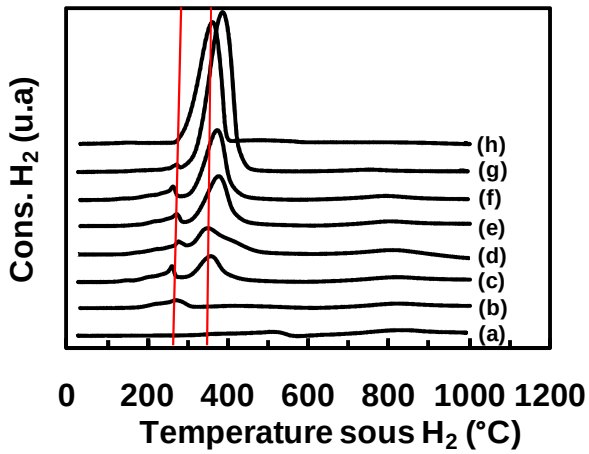


Figure II-24 : TPR des catalyseurs $CeNi_xO_y$ a-CeO_2, b-$CeNi_{0,07}O_y$, c-$CeNi_{0,38}O_y$, d-$CeNi_{0,46}O_y$, e-$CeNi_{0,72}O_y$, f-$CeNi_{0,92}O_y$, g-$CeNi_5O_y$, h-NiO

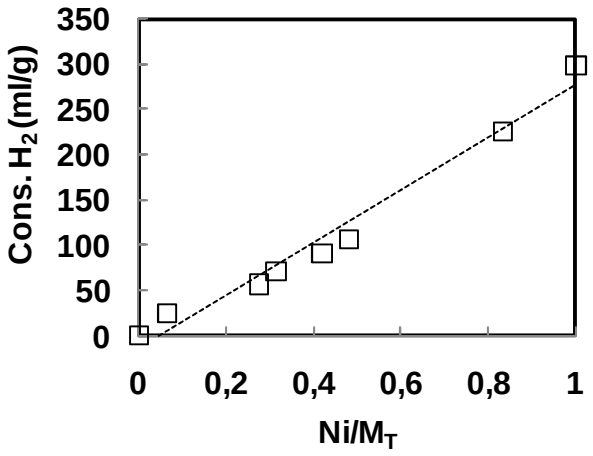


Figure II-25 : Consommation d'hydrogène en fonction de la teneur en nickel des composés $CeNi_xO_y$

L'intégration des pics de réduction permet d'évaluer la quantité d'H_2 consommée par le solide. La Figure II-25 montre qu'il y a une relation linéaire directe entre la consommation d'H_2 et la teneur en nickel. Il y a donc deux pics de réduction observés pour la réduction des espèces nickel.

Certaines études par TPR de catalyseurs Ni/CeO_2 indiquent que la réduction de NiO commence à 220°C avec un premier pic aux alentours de 250°C et un second pic à 300°C [130]. Une autre étude sur ce type de catalyseur montre un pic de réduction intense à 360°C avec un large pic à environ 510°C [131]. Shan et coll. ont étudié des catalyseurs similaires à ceux de la présente étude et ont observé un pic principal à 370°C et à faible température, deux pics à 240°C et 300°C. Ils ont attribué la présence de ces deux pics à la réduction d'oxygène adsorbé dû à la présence de solution solide de nickel-cérium [132].

Ces deux pics ont été attribués à la réductibilité du nickel dans différents environnements [117]. Le premier pic correspondant à la réduction du nickel dans la solution solide et/ou dans les petites particules de NiO présents même pour les faibles teneurs. Le second pic lui a été attribué à la réduction des plus grosses particules de NiO. Huizingua et coll. suggèrent sur des catalyseurs à base de platine que les différentes tailles de particules se distinguent en 2 pics TPR distincts [133]. De plus, les études RPE de D. Srinivas sur des composés d'oxydes mixtes $Ni\text{-}CeO_2$ lui ont permis d'identifier des défauts, ainsi que différents types de nickel (nickel incorporé dans la maille de cérine, des petites particules et des particules plus large de nickel) [127]. Ses interprétations vont donc dans le même sens et montrent que ces catalyseurs synthétisés par voie hydrothermale peuvent aussi présenter des particularités similaires.

Les TPR des catalyseurs ternaires (Figure II-26) montrent les mêmes tendances que les catalyseurs binaires pour des teneurs en nickel équivalentes. La même évolution linéaire est observée entre la consommation en H_2 et la teneur en nickel (Figure II-27). Nous pouvons donc penser que le nickel se réduit dans des environnements identiques à ceux des catalyseurs binaires, possédant lui aussi 2 pics de réduction à basses températures.

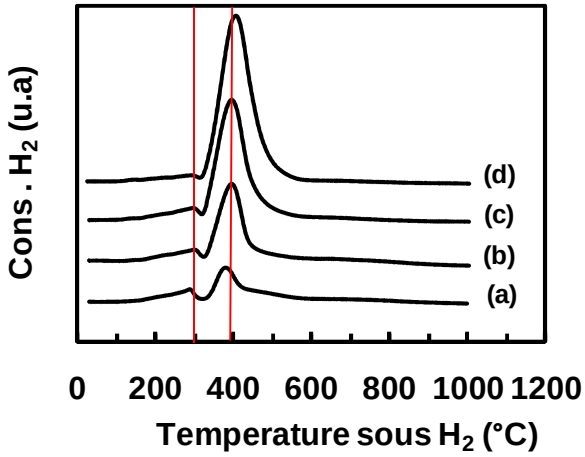


Figure II-26 : TPR des catalyseurs $CeNi_xZr_{0.5}O_z$ a-$CeNi_{0.47}Zr_{0.43}O_y$, b-$CeNi_{0.95}Zr_{0.43}O_y$, c-$CeNi_2Zr_{0.43}O_y$, d-$CeNi_5Zr_{0.43}O_y$

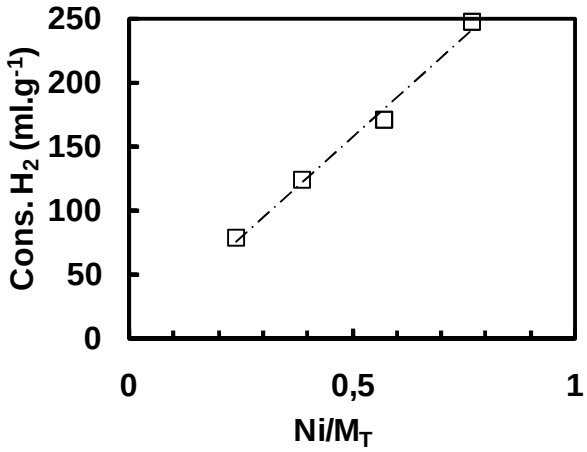


Figure II-27 : Consommation d'hydrogène en fonction de la teneur en nickel des composés $CeNi_xZr_{0.5}O_y$

La différence qui existe entre les TPR des catalyseurs binaires et ternaires est le décalage vers les plus hautes températures (environ 30°C à 40°C) des deux premiers pics de réduction correspondant à la réduction du nickel. L'élément zirconium diminue légèrement l'interaction existante entre le nickel et les autres cations et décale légèrement la réductibilité du nickel. Il a notamment été reporté que le cérium favorise un couplage redox Ce^{3+}/Ce^{4+} avec le nickel [79,80].

Les TPR des catalyseurs $CeNi_xO_y$ et $CeNi_xZr_{0,43}O_y$ ont des similitudes avec d'autres catalyseurs reportés dans la littérature qui sont composés de phases actives ou de support différents. J.F. Da Costa-Serra reporte des catalyseurs Ni/ZnO et Co/ZnO obtenus par imprégnation qui sont composés de deux pics de réduction. Le premier pic de réduction se situe à 300°C-320°C selon la phase active utilisée (Ni et CO respectivement) et un second pic qui présente un maximum à 400°C-450°C quelque soit la phase active en présence [134]. De plus, S.S.-Y. Lin sur un catalyseur Co/CeO_2-ZrO_2 montre sur la TPR du composé un premier pic à 275°C et un second pic à 366°C [135].

II.3.2. Etude DRX des solides sous H_2 en température

Les catalyseurs $CeNi_{0,92}O_y$ et $CeNi_2Zr_{0.43}O_y$ sont choisis pour mener une analyse DRX sous H_2 en température. Les températures de réduction lors de cette analyse ont été choisies d'après les pics de réduction correspondants à la TPR du catalyseur.

Pour rappel, l'étude de la réduction en DRX et en TPR est effectuée sous un mélange H_2/Ar ($5\%_{vol}/95\%_{vol}$).

La phase nickel métal apparaît quand la température de réduction augmente (Figure II-28), elle n'est pas observée pour des températures de réduction inférieure à 263°C. Une fois que la température de réduction atteint 300°C, les cations nickel commence à ce réduire en Ni^0 et ne sont plus observés pour une température de réduction de 300°C, après 12h de traitement sous H_2.

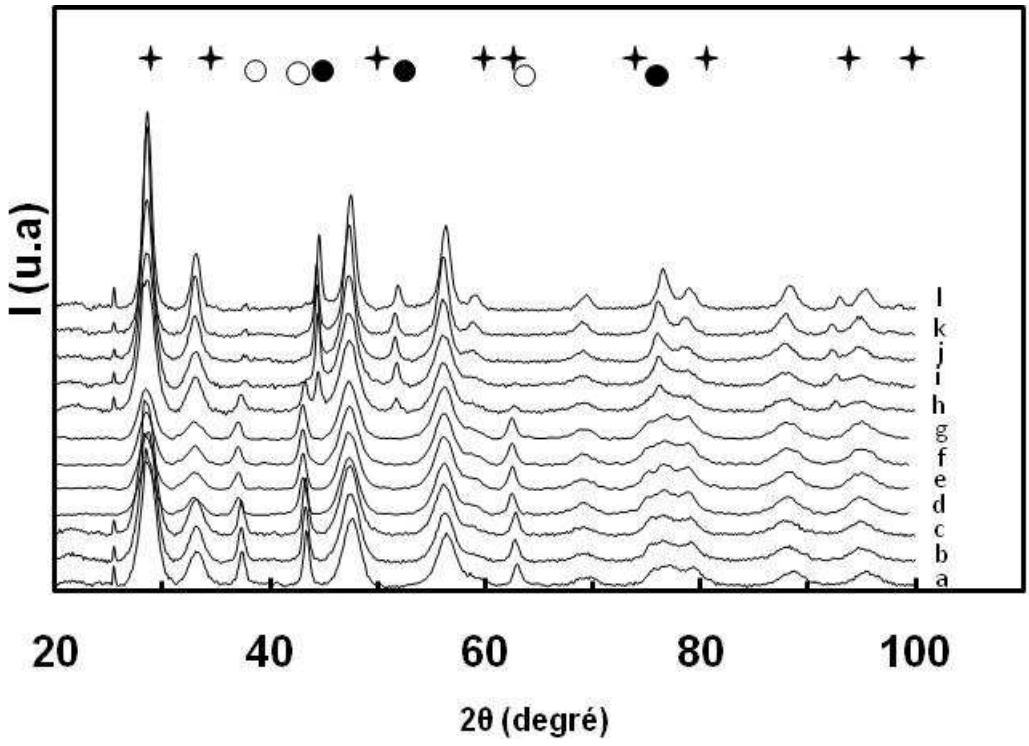


Figure II-28 : DRX du composé $CeNi_{0.92}O_y$ sous H_2 avec montée en température - (✚) phase CeO_2, (○) phase NiO, (●) phase Ni^0
a-25°C (TA), b- 200°C, c- 200°C pendant 10h, d- 250°C, e- 250°C pendant 10h, f- 263°C, g- 263°C pendant 10h, h- 300°C, i- 300°C pendant 10h, j-450°C, k- 450°C pendant 10h, l- retour à 25°C (TA)

L'évolution de la taille des particules en fonction de la température de réduction est présentée dans le Tableau II-7. La taille des particules de CeO_2 est stable à environ 5,7 nm jusqu'à une température de réduction de 263°C. A partir de 300°C, la taille des particules de CeO_2 augmente et atteint 10 nm à une température de réduction de 450°C. Les particules de NiO montrent la même

stabilité pour des températures de réduction inférieures à 263°C. A partir de 300°C, les particules de nickel métallique apparaissent et leur taille augmente avec la température de réduction. La ségrégation des particules de nickel métallique en fonction de la température est connue. Ce phénomène est visualisé ici avec une taille de particules de nickel métallique de 205 Å à 450°C.

De plus, le temps de réduction sous H_2 n'influence pas la taille des particules de NiO et de CeO_2 quand la température de réduction est inférieure à 263°C. Quand la phase nickel métallique commence à apparaitre, le temps de réduction modifie la taille des particules de CeO_2 et de Ni^0 puisque celles-ci augmentent après 10h pour une même température de réduction (300°C et 450°C).

Tableau II-7 : Diamètre moyen des particules de CeO_2, NiO et Ni^0 pendant la DRX en température sous H_2

Montée en Température	Taille moyenne CeO_2 (Å)	Taille moyenne NiO (Å)	Taille moyenne Ni^0 (Å)
27°C	61	152	-
200°C	55	143	-
200°C pendant 10h	56	147	-
250°C	57	146	-
250°C pendant 10h	55	147	-
263°C	56	149	-
263°C pendant 10h	53	150	-
300°C	58	156	178
300°C pendant 10h	61	-	190
450°C	76	-	195
450°C pendant 10h	99	-	207
27°C	107	-	205

En ce qui concerne le catalyseur ternaire présenté sur la Figure II-29. Il apparait que la phase NiO reste stable jusque 320°C après 10h sous flux d'hydrogène, et la phase nickel métallique est la seule en présence quand le catalyseur est réduit à 450°C.

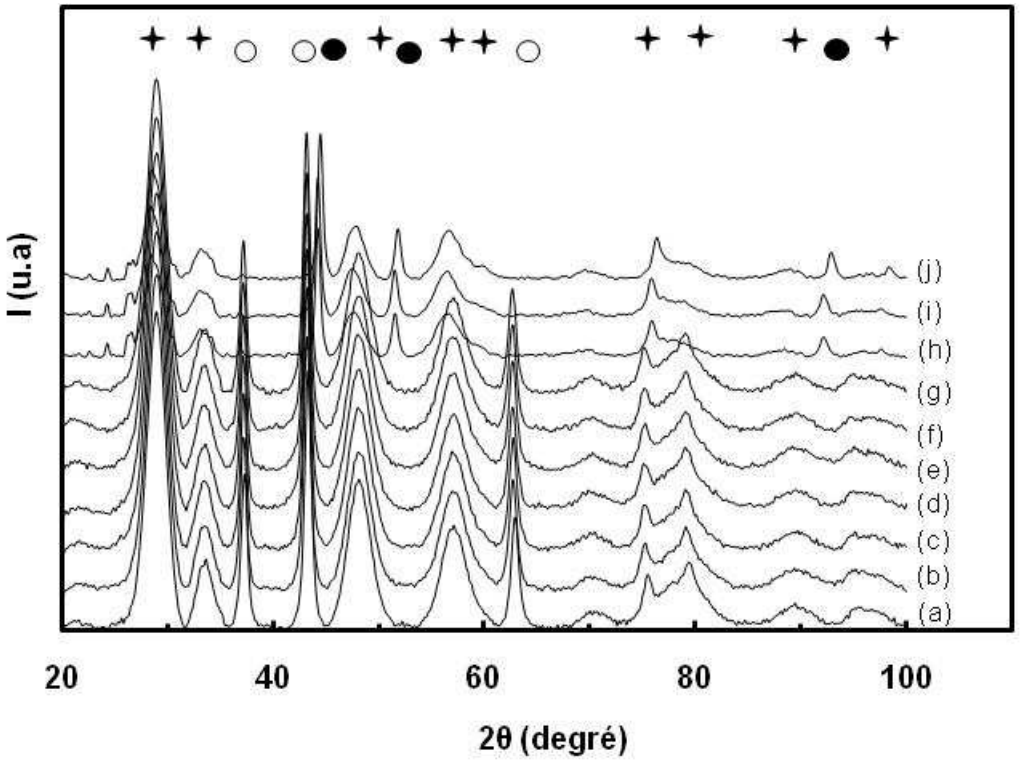


Figure II-29 : DRX du composé $CeNi_2Zr_{0.5}O_y$ sous H_2 avec montée en température - (✚) phase CeO_2, (○) phase NiO, (●) phase Ni^0
a- 25°C (TA), b- 250°C, c- 250°C pendant 10h, d- 295°C, e- 295°C pendant 10h, f-320°C, g- 320°C pendant 10h, h-450°C, i-450°C pendant 10h, j-retour à 25°C (TA)

Les tailles de particules de NiO et CeO_2-ZrO_2 ont été calculées et reportées dans le **Tableau II-8**, ci-dessous. Nous constatons que la taille des particules de NiO et de CeO_2-ZrO_2 est inchangée pour des températures de réduction inférieures à 320°C. Nous observons aussi une augmentation de la taille de particules de CeO_2 quand la phase Ni^0 apparait et une ségrégation des particules de Ni^0 avec le temps de réduction.

Tableau II-8 : Diamètre moyen des particules de CeO_2-ZrO_2, NiO et Ni^0 pendant la DRX en température sous H_2

Montée en Température	Taille moyenne CeO_2-ZrO_{22} (Å)	Taille moyenne NiO (Å)	Taille moyenne Ni^0 (Å)
27°C	47	132	-
250°C	44	132	-
250°C pendant 10h	46	134	-
293°C	46	130	-
293°C pendant 10h	46	134	-
320°C	46	127	-
320°C pendant 10h	46	131	-
450°C	52	-	182
450°C pendant 10h	52	-	175
27°C	51	-	185

L'addition de zirconium au solide décale la formation de nickel métal à plus haute température de traitement sous H_2. Les espèces Ni sont donc dans un environnement plus stable quand le zirconium est présent dans le solide.

II.3.3. Etude INS

Les composés intermétalliques comme précurseurs catalytiques ont largement été étudiés ces dernières années. Ils sont composés de terres rares et d'un métal de transition, et sont connus pour leur aptitude à absorber l'hydrogène et former des hydrures. Il a été montré dans le laboratoire que les oxydes mixtes $CeNi_xO_y$ traités sous H_2 à une température spécifique peuvent stocker de grandes quantités d'hydrogène. Il a d'ailleurs été proposé que ces composés constituent une classe de solides importante pour le stockage d'hydrogène avant leur utilisation dans des réactions telle que l'hydrogénation de composés organiques insaturés [117].

De plus, il a été montré par dosage chimique (Figure II-30) que certains matériaux présentant de très bonnes activités catalytiques sont capables de stocker de très grandes quantités en hydrogène une fois traité sous H_2 à une température adéquate [136,137].

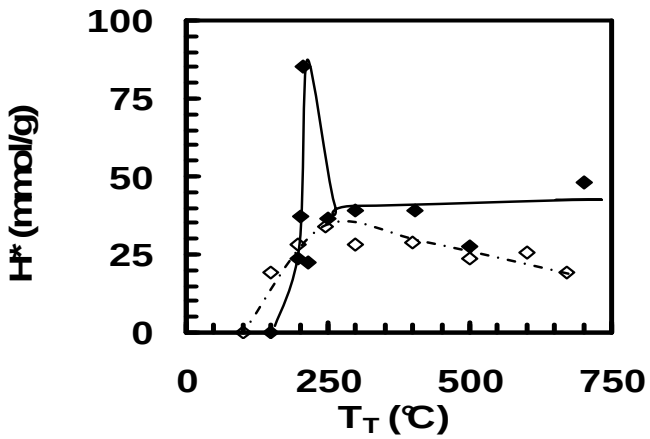


Figure II-30 : Stockage de l'hydrogène en fonction de la température de traitement (T_T) pour les solides $CeNi_1O_y$ (◇) et $CeNi_1Zr_{0,5}O_y$ (◆)

Les techniques de spectroscopie neutroniques sont très sensibles pour la caractérisation des espèces hydrogène, en particulier la diffusion inélastique de neutrons. En effet la section de diffusion de H est beaucoup plus importante (80 barns) que celle de tout autre élément (5 barns). Le signal est majoritairement dû à l'hydrogène et son intensité dépend de la concentration en hydrogène inséré dans le solide.

L'interaction de l'hydrogène avec les oxydes mixtes à base de cérium et de nickel a été étudiée, dans des études précédentes, par « inelastic neutron scaterring » (INS) et dosage chimique faisant intervenir une hydrogénation catalytique de l'isoprène [138].

La capacité de stockage de ces solides dépend de différents paramètres tels que la température de traitement sous H_2 et la teneur en métal des catalyseurs (Figure II-30). L'INS est une technique utilisée pour obtenir des informations sur la nature des espèces hydrogène. Le traitement sous H_2 modifie les pics attribués aux groupements hydroxyles (H^+) et génère l'émergence de nouveaux pics. En particulier, 2 bandes larges et intenses à environ 480 cm^{-1} et 870 cm^{-1} sont observées sur les solides traités sous H_2, dues à l'insertion de différentes espèces H attribuées, respectivement, aux espèces hydrures (H^-) et aux espèces hydrogène en interaction directe avec les espèces nickel métallique Ni^0 (H°) [117,139]. Cependant, chaque bande attribuée aux H^- et aux H° est constituée de plusieurs pics et il est très difficile d'attribuer chacune des composantes de la bande large à des environnements spécifiques.

II.3.3.1. Influence du pompage sur l'analyse des spectres INS

Les composés $CeNi_xO_y$ calcinés comportent de nombreux groupements hydroxyles dues à la méthode de préparation et à la température de calcination. Il est important de noter que la ligne de base de l'analyse INS est proportionnelle à la quantité d'espèces hydrogène présentes dans le solide. Ces groupements sont bien visibles en INS, mais en trop grande quantité et peuvent dissimuler la présence d'autres espèces hydrogène présentes dans le solide.

Pour mieux visualiser les évolutions de spectres INS, ces derniers peuvent être soustraits d'un « background ». Ce background correspond au spectre du catalyseur calciné et pompé à 200°C (température à laquelle l'eau physisorbée est éliminée). Ceci permet de mieux visualiser l'influence du traitement sous H_2. Cependant, pour de faibles teneurs en nickel et de faibles températures de traitement sous H_2 (50°C), soustraire le background n'est pas suffisant pour obtenir un spectre lisible.

La Figure II-31 montre les spectres INS du solide $CeNi_{0,1}O_y$ après traitement sous H_2 et le spectre INS du solide après traitement sous H_2 et pompé. Etant donné que la ligne de base est proportionnelle à la quantité d'hydrogène, il est clair que le solide a absorbé une certaine quantité d'espèces hydrogène dans sa masse. Ce spectre montre la présence de pics à 250 cm^{-1}, 395 cm^{-1} et 624 cm^{-1} qui ont été attribués dans une étude précédente aux groupements hydroxyles -OH [140]. La

bande à 250 cm^{-1} a 3 composantes à 153 cm^{-1}, 200 cm^{-1} et 250 cm^{-1} ce qui pourrait indiquer la présence de groupements hydroxyles dans des environnements sensiblement différents.

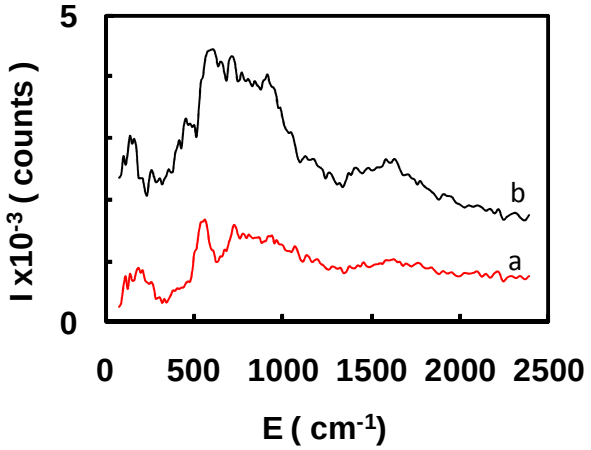


Figure II-31 : Spectre INS du solide $CeNi_{0,1}O_y$ traité sous H_2 à 50°C (background soustrait)
a-Pompé à 50°C après traitement sous H_2, b- non-pompé

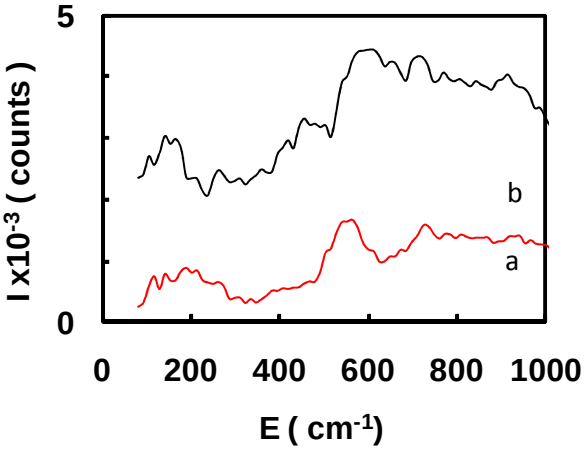


Figure II-32 : Zoom de la Figure II-31

Une fois le solide pompé in-situ à 50°C, la ligne de base est moins élevée, il y a donc moins d'hydrogène dans la masse du solide car vraisemblablement la plupart des groupements hydroxyles se sont désorbées sous forme d'eau.

Le spectre du solide traité sous H_2 et pompé nous permet d'observer de nouveaux pics. La bande située à environ 490-550cm^{-1} est caractéristique de la présence d'hydrure au sein du solide. L'obtention d'un pic dans cette gamme d'énergie a aussi été attribué à la présence d'hydrure sur des composés sulfures [141] mais aussi sur du platine [142].

Il est donc important d'effectuer un pompage de la cellule après traitement sous H_2 du solide pour les faibles teneurs en nickel et les faibles températures de traitement. Ceci éliminera un maximum de groupements hydroxyles et facilitera l'observation des espèces hydrures. Pour des températures de traitement plus élevées, le pompage n'est pas nécessaire, la soustraction du background suffit.

II.3.3.2. Influence de la température de traitement

Des catalyseurs comportant différentes teneurs en nickel ont été étudiés permettant d'obtenir des résultats particulièrement intéressants.

Les Figure II-33 et Figure II-34 présentent les spectres INS du catalyseur $CeNi_{0,1}O_y$ traité à différentes températures sous H_2 (50°C-100°C-250°C). Tout d'abord, la concentration en espèces hydrogène augmente avec la température de traitement sous H_2. Des espèces hydrogènes sont donc insérées dans le solide puisque la ligne de base du spectre est plus haute en intensité. Les spectres INS du catalyseur $CeNi_{0,1}O_y$ traité à 50°C et 100°C présentent une allure similaire avec deux pics à 530 et 560 cm^{-1}. Une fois le catalyseur traité à 250°C, les pics observés à 530-560 cm^{-1} sont toujours présents, et un pic intense apparait à 490 cm^{-1} qui n'est pas observé sur les deux catalyseurs traités à 50°C et 100°C. Ces pics sont attribués aux espèces H^- dans différents environnements. Les pics présents à 540, 560 cm^{-1} et 490 cm^{-1} montrent que de l'hydrogène est capable de s'insérer dans le solide dans différents environnements, à basse température de traitement. Il est possible que les espèces hydrures se trouvent dans des environnements différents suivant la température de traitement appliquée. Un autre pic apparait à 710-720 cm^{-1} sur tous les catalyseurs $CeNi_{0,1}O_y$ et attribué à des groupements hydroxyles ayant une plus grande affinité avec le solide.

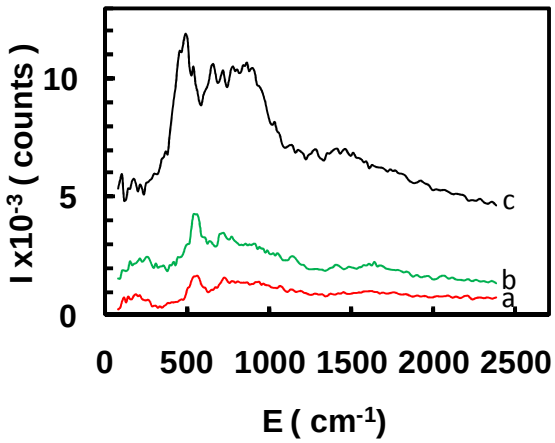


Figure II-33 : Spectre INS du catalyseur $CeNi_{0,1}O_y$ traité sous H_2 à différentes températures (background soustrait)
a-50°C et pompé sous vide à 50°C, b- 100°C, c-250°C

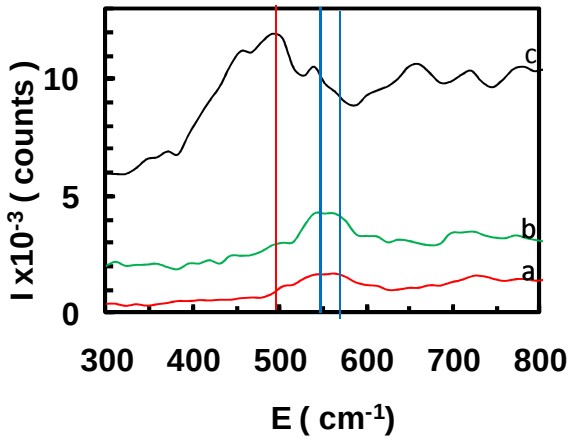


Figure II-34 : Zoom de la Figure II-33

Après traitement du catalyseur $CeNi_{0,5}O_y$ sous H_2, une augmentation de la quantité d'hydrogène inséré dans le solide est observée (Figure II-35 et Figure II-36). Le solide $CeNi_{0,5}O_y$ présente, étonnamment, une plus haute quantité d'hydrogène inséré dans le solide pour le composé traité sous H_2 à 50°C. Il est fort probable qu'une grande concentration de groupements hydroxyles dans le solide soit encore présente malgré le pompage de la cellule après le traitement sous H_2.

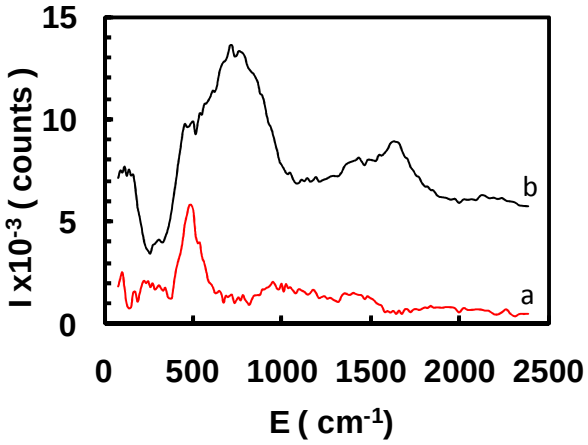


Figure II-35 : Spectre INS du catalyseur $CeNi_{0,5}O_y$ traité sous H_2 à différentes températures (background soustrait)
a- 250°C, b- 50°C et pompé sous vide à50°C

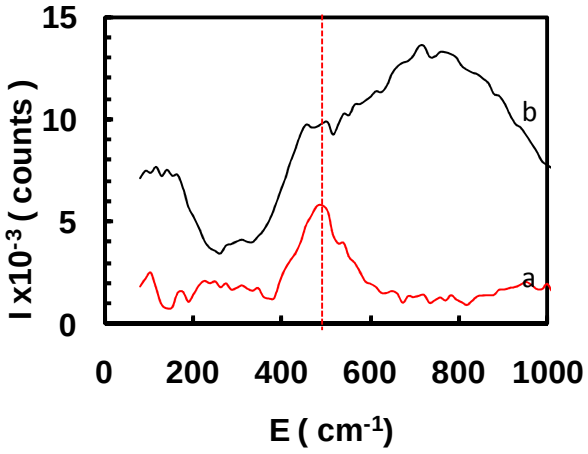


Figure II-36 : Zoom de la Figure II-35

Un pic apparait clairement et s'aligne très bien avec le pic observé pour le solide traité à 250°C et se situe à environ 490 cm^{-1}. De plus, le $CeNi_{0,5}O_y$ est constitué d'un seul pic majeur à 490 cm^{-1}, montrant l'existence d'une seule espèce hydrogène attribuée à l'espèce hydrure.

Le solide $CeNi_1O_y$ traité à 250°C montre un premier pic attribué à la présence d'espèces hydrures (490cm^{-1}) [117]. Le second pic situé à 870cm^{-1} a été comparé à celui obtenu entre 780cm^{-1} et 1100cm^{-1} dans une étude faisant intervenir du Nickel de Raney et attribué à de l'hydrogène en interaction avec du nickel métallique. Par ailleurs, le spectre du solide traité à 400°C (non-reporté) présente aussi des pics à 490cm^{-1} et 870 cm^{-1}, et le catalyseur possède aussi, après ce traitement, des hydrures et des H° dans sa masse [138].

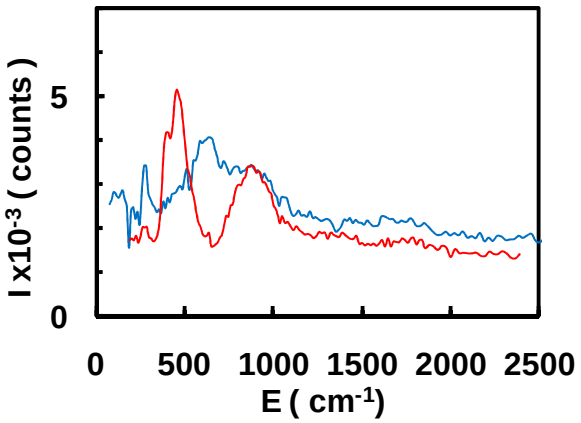


Figure II-37 : Spectre INS du catalyseur $CeNi_1O_y$ traité sous H_2 à 250°C et réoxydé sous air (background soustrait)
(——) 250°C, (——) 250°C + réoxydation sous air à température ambiante et pompé

Le spectre INS du catalyseur $CeNi_1O_y$ traité à 250°C, après oxydation à l'air et pompé, montre la présence d'un pic principal situé aux environ de 660cm^{-1}, précédemment attribué à la présence de groupements hydroxyles [140]. De plus, celui-ci ne montre plus la présence d'hydrure à 490 cm^{-1} (Figure II-37) à cause de la réaction exothermique (Équation II-2) existante entre H^- et O_2 (exothermicité observée lors de l'oxydation du catalyseur traité).

Équation II-2 $\quad\quad$ **$2\,H^- + 1/2\,O_2 \rightarrow H_2O$**

Le traitement sous H_2 des catalyseurs $CeNi_xO_y$ montre la présence d'hydrure quelque soit la teneur en nickel du solide. L'étude de très faibles teneurs en nickel ($CeNi_{0,1}O_y$) et à très basses températures de traitement permet de mettre en évidence l'apparition d'une espèce hydrure dans un certain environment. Le catalyseur $CeNi_{0,5}O_y$ étudié montre aussi la présence d'un pic d'hydrure quand celui –ci est traité à 250°C (avec background soustrait). Enfin, le catalyseur $CeNi_1O_y$ montre la présence d'un pic d'hydrure mais aussi un autre pic qui est attribué à la présence d'H° lié vraisemblablement à la formation de nickel métallique, mais rappelons que celle-ci n'est pas observée en DRX.

II.3.3.3. Influence de la teneur en nickel sur les catalyseurs $CeNi_xO_y$

Les résultats obtenus sur les catalyseurs $CeNi_xO_y$ traités à 250°C et le catalyseur $CeNi_{0,1}O_y$ traité à 100°C et 50°C sont rassemblés sur la Figure II-38 et Figure II-39 dans le but d'analyser plus précisément les espèces hydrures créées lors du traitement sous H_2. Le composé $CeNi_1O_y$ analysé dans les études précédentes est ajouté pour comparaison. Il est important de rappeler que parmi les composés $CeNi_xO_y$, le catalyseur $CeNi_1O_y$ présente le plus haut stockage en H_2 mesuré par dosage chimique [117].

Il a été montré au laboratoire qu'après un traitement sous H_2 à 250°C du catalyseur $CeNi_1O_y$, deux bandes de vibration larges et intenses, à environ 470 cm^{-1} and 870 cm^{-1}, émergent dû à l'insertion dans le solide de différentes espèces hydrogène (H^- et H°). Les expériences INS démontrent que le $CeNi_{0,5}O_y$ insère de l'hydrogène à 250°C dans sa masse, avec un pic à 490 cm^{-1}, valeur qui est proche de celle précédemment obtenue avec le $CeNi_1O_y$, mettant en évidence la présence d'hydrure (Figure II-38). Par contre, le $CeNi_{0,5}O_y$ ne présente pas de large bande à 870 cm^{-1}. Ceci montre que ce catalyseur ne présente pas d'espèces hydrogène en interaction avec les espèces nickel métallique Ni^0 [143].

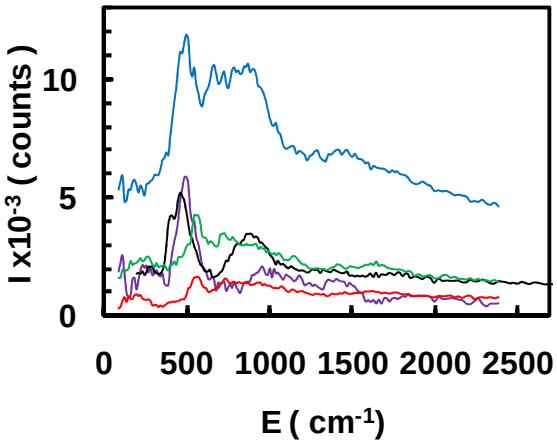


Figure II-38 : Spectre INS des catalyseurs $CeNi_xO_y$ traités sous H_2 à différentes températures (background soustrait)
(——) $CeNi_1O_y$ à 250°C, (——) $CeNi_{0,5}O_y$ 250°C, (——) $CeNi_{0,1}O_y$ à 250°C, (——) $CeNi_{0,1}O_y$ à 100°C, (——) $CeNi_{0,1}O_y$ à 50°C

Le catalyseur $CeNi_{0,1}O_y$ traité sous H_2 à 250°C insère une quantité plus importante d'espèces hydrogène dans le solide, alors qu'une très faible quantité est mesurée sur ce composé par dosage chimique. Le spectre est plus compliqué, des groupements hydroxyles sont encore présents. Les groupements hydroxyles sont donc fixés plus fortement par rapport aux autres catalyseurs étudiés de teneur en nickel plus grande, ce qui nécessiterait une température de pompage plus haute, cependant il a été décidé de comparer les solides dans les mêmes conditions de traitement. Mais l'espèce hydrure est bien visible et se retrouve à la même position que pour le solide $CeNi_{0,5}O_y$ à 490 cm^{-1}.

La Figure II-39 est un zoom de la Figure II-38, pour une meilleure visibilité des bandes de vibrations attribuées aux espèces hydrures. Pour des faibles teneurs en nickel ($CeNi_{0,1}0_y$ et $CeNi_{0,5}O_y$) et pour de faibles températures de traitement, des bandes de vibration apparaissent clairement à 540-560 cm^{-1}, ces bandes montrent que des espèces hydrures se trouvent dans un environnement particulier (attribution en bleu). Une fois traité à 250°C et ce quelque soit le catalyseur, une bande intense apparait à 490 cm^{-1} et les pics situés à 540-560 cm^{-1} diminuent et apparaissent sous forme d'épaulement quand la teneur en nickel augmente. Il est fort probable que des espèces hydrures se trouvent dans un deuxième environnement différent une fois le solide traité à 250°C (attribution rouge). Cependant, des différences existent selon la teneur en nickel des solides. La bande située à 490 cm^{-1} est majoritaire pour les catalyseurs $CeNi_{0,1}O_y$ et $CeNi_{0,5}O_y$, alors que pour le catalyseur $CeNi_1O_y$, elle se trouve sous forme d'épaulement et deux pics apparaissent clairement à 460 cm^{-1} et 400 cm^{-1}. Il est probable que ces deux pics représentent des espèces hydrures situé dans un troisième environnement particulier (attribution verte).

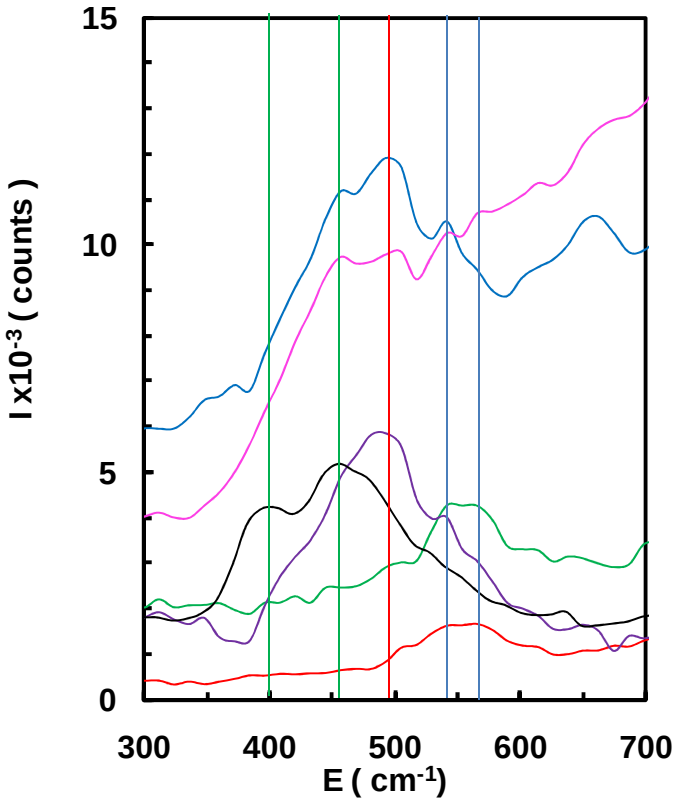


Figure II-39 : Spectre INS des catalyseurs $CeNi_xO_y$ traités sous H_2 à différentes températures (background soustrait)
(——) $CeNi_1O_y$ à 250°C, (——) $CeNi_{0,5}O_y$ 250°C, (——) $CeNi_{0,5}O_y$ à 50°C, (——) $CeNi_{0,1}O_y$ à 250°C, (——) $CeNi_{0,1}O_y$ à 100°C, (——) $CeNi_{0,1}O_y$ à 50°C
(——) attribution du premier environnement, (——) attribution du deuxième environnement, (——) attribution du troisième environnement

Comme observé lors de l'étude des TPR de ces oxydes mixtes, les espèces Ni en solution solide et dans les petites particules sont touchées à plus basse température que dans les plus grosses particules de NiO. Aussi, la TPR du solide $CeNi_{0,1}O_y$ montre la présence d'un seul pic à 270°C environ, attribué à la réduction des petites particules de NiO et/ou à la réduction du nickel en solution solide (nickel-cérium). En INS, les composantes attribuées à la présence de l'espèce hydrure dans deux environnements différents pourraient être reliées à la présence d'hydrure en solution solide et à l'interface des petites particules de NiO. Le troisième environnement des espèces hydrures qui est observé sur le catalyseur $CeNi_1O_y$ traité à 250°C, pourrait être lié à la présence d'une plus forte proportion de nickel. Finalement, les résultats obtenus sont en accord avec l'existence d'espèces hydrures présentes au sein de la solution solide et des petites particules de NiO.

II.3.3.4. Influence de la teneur en nickel sur les catalyseurs $CeNi_xZr_{0,5}O_y$

Par la méthode de dosage chimique utilisé au laboratoire (Figure II-30), la présence d'un réservoir d'hydrogène après traitement sous H_2 a été montrée pour des températures de traitement supérieures à 150°C. Les expériences INS du solide $CeZr_{0.5}Ni_{0.5}O_z$ traité à 100°C et 250°C nous montrent qu'après un traitement de 100°C, le réservoir en H_2 est déjà formé car aucune différence n'est observée entre les deux spectres (Figure II-40). Le pic le plus intense est situé à 503 cm^{-1}, en accord avec la présence d'espèces hydrures dans le solide.

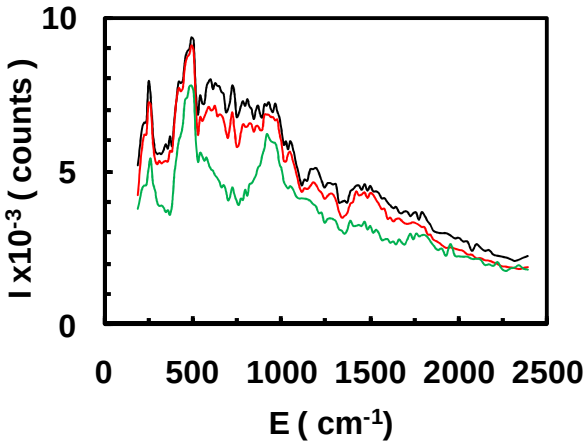


Figure II-40 : Spectre INS des catalyseurs $CeNi_{0,5}Zr_{0,5}O_y$ traité sous H_2 à différentes température (background soustrait)
(——) $CeNi_{0,5}Zr_{0,5}O_y$ traité à 100°C, (——) $CeNi_{0,5}Zr_{0,5}O_y$ traité à 250°C, (——) $CeNi_1Zr_{0,5}O_y$ traité à 250°C

De plus, les résultats obtenus sur deux catalyseurs ternaires de teneur en nickel différentes pour une même température de traitement (250°C) montrent que le catalyseur $CeNi_{0,5}Zr_{0,5}O_y$ ne présente qu'un seul pic principal à 490 cm^{-1} alors que le catalyseur $CeNi_1Zr_{0,5}O_y$ présente deux pics à 490 cm^{-1} et 890 cm^{-1} (Figure II-41). Ces deux pics sont donc attribuables respectivement à la présence d'H^- et d'H°, comme observé lors de la comparaison des catalyseurs binaires $CeNi_{0,5}O_y$ et $CeNi_1O_y$.

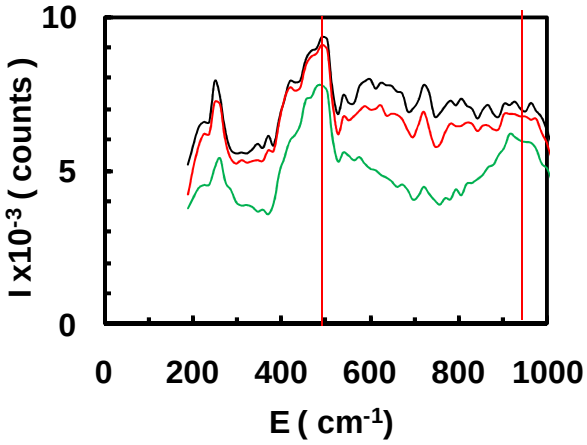


Figure II-41 : Spectre INS des catalyseurs $CeNi_xZr_{0,5}O_z$ traités sous H_2 à 250°C (background soustrait) (——) $CeNi_{0,5}Zr_{0,5}O_y$ traité à 100°C, (——) $CeNi_{0,5}Zr_{0,5}O_y$ traité à 250°C, (——) $CeNi_1Zr_{0,5}O_y$ traité à 250°C

La Figure II-41 montre les spectres des composés $CeNi_xZr_{0,5}O_y$ traités sous H_2. Globalement, les spectres INS montrent des allures similaires avec un pic principal à 490 cm^{-1} quelque soit la température de traitement.

II.3.3.5. Influence de l'ajout de zirconium dans les solides

La Figure II-42 montre les spectres INS des composés $CeNi_xO_y$ et $CeNi_xZr_{0,5}O_y$ traités sous H_2 à différentes températures de traitement. Quelque soit le type de solide, des espèces hydrures sont présentes et les pics attribués aux différents environnements se retrouvent aussi sur les composés ternaires. L'ajout de zirconium modifie légèrement les environnements où les hydrures se situent.

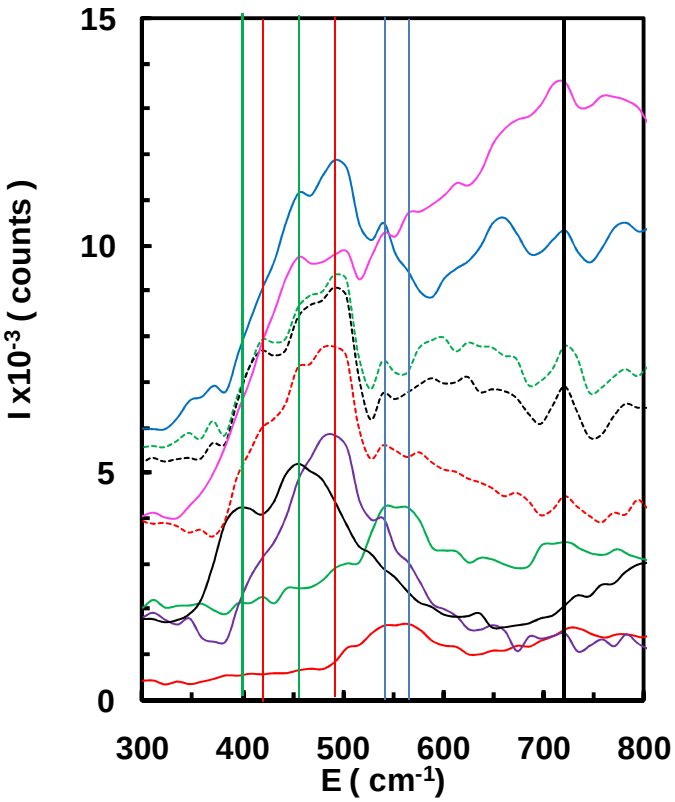


Figure II-42 : Spectre INS des catalyseurs $CeNi_xO_y$ et $CeNi_xZr_{0,5}O_y$ traités sous H_2 à différentes températures (background soustrait)

(——) $CeNi_1O_y$ à 250°C, (——) $CeNi_{0,5}O_y$ 250°C, (——) $CeNi_{0,5}O_y$ à 50°C, (——) $CeNi_{0,1}O_y$ à 250°C, (——) $CeNi_{0,1}O_y$ à 100°C, (——) $CeNi_{0,1}O_y$ à 50°C, (----) $CeNi_{0,5}Zr_{0,5}O_y$ à 100°C, (----) $CeNi_{0,5}Zr_{0,5}O_y$ à 250°C, (----) $CeNi_1Zr_{0,5}O_y$ à 250°C
(——) attribution du premier environnement, (——) attribution du deuxième environnement, (——) attribution du troisième environnement, (——) groupement OH

Les deux solides $CeNi_1O_y$ et $CeNi_1Zr_{0,5}O_y$ présentent deux pics principaux attribués aux espèces hydrures et aux espèces nickel métallique. Le composé $CeNi_1O_y$ présente des pics à 400 cm^{-1} et 460 cm^{-1} alors que le solide $CeNi_1Zr_{0,5}O_y$ présente toujours le pic situé à 490cm^{-1} avec un épaulement présent à 400 cm^{-1}. La présence de zirconium peut maintenir l'espèce H^- dans un environnement spécifique, obtenu sur les binaires à plus faible teneur, et perdu quand on passe au binaire $CeNi_1O_y$. Le Tableau II-9 présente les différentes composantes attribuées à l'espèce hydrure sur les catalyseurs $CeNi_xO_y$ et $CeNi_xZr_{0.5}O_y$ traités sous H_2. 6 pics ont été attribués à l'espèce hydrure et peuvent selon le catalyseur ou la température de traitement être observés. Globalement, les composantes à 500cm^{-1} et 540 cm^{-1} sont présentes sur tous les catalyseurs quelque soit la teneur en nickel ou la température de traitement appliquée. En comparant tous les spectres obtenus, les différentes composantes des espèces hydrure observées pourraient montrer la présence d'hydrure dans différents environnements, attribuables en particulier, à la présence d'hydrure en solution solide

et dans les petites particules de NiO. La présence de zirconium stabilise mieux les espèces hydrogène dans des environnements spécifiques, le pic à 500 cm^{-1} est majoritaire sur les composés contenant du zirconium, position qui est trouvée aussi pour le composés $CeNi_{0,5}O_y$, comportant une forte proportion de solution solide.

Tableau II-9 : Résumé des différentes composantes liées à l'espèce hydrure sur les catalyseurs $CeNi_xO_y$ et $CeNi_xZr_{0.5}O_y$ traité sous H_2.

Catalyseur	T°C de traitement sous H_2 (°C)	E (cm^{-1})					
		400	420	460	500	540	565
$CeNi_{0,1}O_y$	50	□			×	×	×
$CeNi_{0,1}O_y$	100				×	×	×
$CeNi_{0,1}O_y$	250	E	E	×	×	×	E
$CeNi_{0,5}O_y$	50	E	E	×	×	×	×
$CeNi_{0,5}O_y$	250	E	E	E	×	×	E
$CeNi_1O_y$	250	×		×	E	E	E
$CeNi_{0,5}Zr_{0,5}O_y$	100	E	×	E	×	×	
$CeNi_{0,5}Zr_{0,5}O_y$	250	E	×	E	×	×	
$CeNi_1Zr_1O_y$	250	E	E	×	×	×	

E : épaulement ; ×: pic observé

L'INS est une technique de caractérisation incontournable pour déterminer les espèces H présentes dans un solide. On a pu observer au cours des différentes études INS la présence de trois types d'espèces hydrogène : H^-, H° et H^+ (groupements -OH).

Certains groupements hydroxyles créés lors du traitement sous H_2, interagissent de manière plus forte, l'élimination de ces groupements hydroxyles par pompage, si elle est possible, peut nécessiter une plus haute température. Ces groupements peuvent dissimuler des pics d'espèces hydrogènes et certaines composantes de ces pics. Globalement, l'étude qui a été effectuée montre la présence d'hydrures sur tous les solides traités sous H_2 quelque soit la température de traitement appliquée.

Mais des expériences complémentaires vont être effectuées sur de très faibles teneur en nickel ($CeNi_{0.01}O_y$) pour tenter d'observer la première espèce hydrogène insérée dans le solide. De plus, des analyses sur de fortes teneurs en nickel ($CeNi_2O_y$ ou $CeNi_5O_y$) pourraient permettre de compléter les attributions des espèces dans leurs différents environnements par rapport aux pics obtenus sur le catalyseur $CeNi_1O_y$ (à 400 cm^{-1} et 460 cm^{-1}).

II.4. Conclusion

L'étude de la préparation du catalyseur $CeNi_1O_y$ montre qu'une température de synthèse de 30°C permet d'obtenir une taille optimale des particules de NiO d'environ 8 nm. De plus, une vitesse d'ajout des précurseurs supérieure à 20 ml/min augmente l'aire spécifique du catalyseur à environ 100m²/g. Le méthanol présent dans la solution précipitante a un effet néfaste sur le solide si celui-ci mature trop longtemps dans cette solution. Enfin, l'étude de la température de calcination a mis en évidence, par l'analyse TPR, l'existence de deux pics de réduction à basses températures (<300°C) montrant la réduction du nickel dans deux environnements distincts.

A l'état oxydé, l'étude de la texture des catalyseurs binaires $CeNi_xO_y$ montrent que ces solides sont mésoporeux. Leur mésoporosité peut se décaler vers des diamètres de pores plus grands quand la teneur en nickel augmente. Les aires spécifiques de ces catalyseurs sont en moyenne de 100m²/g même si celles-ci diminuent quand la teneur en nickel augmente. Enfin, l'ajout de zirconium dans le solide ($CeNi_xZr_{0,5}O_y$) ne modifie pas la texture globale du catalyseur, même si le zirconium permet de maintenir un diamètre moyen des pores à 4 nm à fortes teneurs en nickel.

La DRX des composés binaires montrent la présence de la phase CeO_2 et de la phase NiO (pour $x > 0,4$) avec une taille moyenne de 10 nm pour les particules de NiO et 4,5 nm pour les particules de CeO_2. L'ajout de zircone dans le solide crée une solution solide de cérine-zircone et permet d'en diminuer les particules. Par contre, la taille des cristallites de NiO reste de l'ordre de 10 nm. Les études XPS menées précédemment au laboratoire ont mis en évidence l'existence de petites particules de NiO (2-3 nm) non-visibles en DRX et aussi la présence d'une solution solide de nickel-cérine ou nickel-cérine-zircone.

A l'état partiellement réduit, les catalyseurs binaires montrent sur les analyses TPR, la réduction du nickel dans différents environnements (réduction de la solution solide de nickel-cérium, et la réduction des petites et grosses particules de NiO).

Les analyses TPR des composés ternaires montrent la réduction des espèces nickel dans des environnements identiques aux composés binaires, mais un décalage vers les plus hautes températures de 30 à 40°C existe dû à une intéraction légèrement différentes entre les espèces nickel et les autres cations (cérium-zirconium). L'intéraction est donc modifiée et décale alors la TPR de ces catalyseurs.

L'étude DRX à hautes températures sous H_2, montre que le catalyseur binaire forme du nickel métallique pour des températures de traitements supérieures à 263°C. Par contre, le catalyseur

ternaire ne forme pas de nickel métal même à 320°C. Le zirconium apporte donc un effet bénéfique, il stabilise mieux les espèces nickel en retardant leur réduction trop poussée jusqu'au nickel métallique à plus haute température.

L'étude INS met en évidence l'existence de différentes espèces hydrogène insérées dans le solide lors du traitement sous H_2 : les espèces H^+ des groupements hydroxyles, les espèces hydrure (H^-) et H° (selon la teneur en nickel et la température de traitement). De plus, pour l'espèce hydrure, une bande large est obtenue montrant l'existence de cette espèce dans différents environnements (solution solide de nickel-cérium ou nickel-cérium-zirconium et petites particules de NiO). L'existence de l'espèce hydrogène (H°) est observée sur le catalyseur $CeNi_1O_y$ traité à 250°C et attribué à l'existence de nickel métallique dans le solide. La présence de zirconium, modifie légèrement l'environnement de l'espèce hydrure, il pourrait mieux stabiliser les espèces hydrogène dans des environnements spécifiques.

III. Vaporeformage de l'éthanol

Le vaporeformage de l'éthanol (Equation III-1) est un procédé connu dans la littérature pour être très endothermique. Comme montré dans la partie bibliographique, la grande majorité des auteurs s'intéresse donc au vaporeformage de l'éthanol à haute température entre 500°C et 700°C quelque soit le catalyseur utilisé.

Equation III-1 $\mathbf{CH_3CH_2OH + 3\ H_2O \rightarrow 6\ H_2 + 2\ CO_2}$ **(△Hr= +173 KJ/mol)**

Il est possible de produire 3 moles d'H_2 à partir de l'éthanol seul. L'eau intervient sur la production des 3 moles d'H_2 restantes par water-gaz-shift (400°C-500°C) et vaporeformage du méthane (500°C -700°C) entre autres. La thermodynamique ne nous permet pas de produire 6 moles d'H_2 à basse température (200°C-450°C) puisqu'il faudrait atteindre des températures supérieures pour commencer à activer l'eau.

Dans la littérature, des auteurs montrent que la production d'H_2, à partir de l'éthanol, est possible à basses température (<500°C). Généralement, les auteurs étudient la réaction entre 400°C-500°C pour favoriser la réaction de water-gaz-shift et supprimer la formation de CO. Dans des conditions données et à 450°C, un catalyseur Pt/CeO_2 donne une conversion plus importante (87%) par rapport à d'autres catalyseur à base de métaux nobles supportés sur CeO_2 (Ir : 33%, Ru : 25%, Pd : 16%), mais aussi une meilleure sélectivité en H_2 [46]. Les catalyseurs à base de rhodium sont aussi très actifs en réformage de l'éthanol, la conversion d'éthanol est totale à 450°C [52,55]. De plus, au vu des résultats reportés dans la littérature, utiliser des supports comme CeO_2 ou CeO_2-ZrO_2 permet d'être plus sélectif en H_2 par rapport au support Al_2O_3 [25,46]. Les catalyseurs à base de nickel supporté sur Al_2O_3 ou sur CeO_2 montrent de bonnes conversions en éthanol (en moyenne 50%) à 400°C [70,77]. Cependant, sur des supports identiques, les catalyseurs à base de cobalt ont conduit à une conversion en éthanol de 90% à 400°C [64,67].

Peu d'auteurs présentent des résultats à plus basse température (<400°C), G. Jacobs reporte 5% de conversion sur un catalyseur Pt/CeO_2 à 300°C [170], alors que sur un catalyseur Pd/C, V.V. Galvita obtient une conversion totale à 330°C [51]. Les catalyseurs à base de cuivre supportés sur CeO_2 convertissent l'éthanol à 320°C (> 56%), ils produisent de l'H_2, mais aussi une quantité importante de produits oxygénés (acétaldéhyde, acétone) [59]. Les catalyseurs à base de cobalt et de nickel semblent être les plus actifs à très basse température. J. Llorca reporte une conversion totale

sur un catalyseur Co/ZnO à 350°C [68] et B. Zhang une conversion totale sur un catalyseur Ni/CeO_2 à 350°C [50].

Aussi, il a été reporté dans la littérature que les catalyseurs à base de cérium et de nickel traités sous H_2 à 200°C, peuvent conduire à des résultats très intéressants en oxydation partielle du méthane à basses températures [118].

L'objectif de cette étude est principalement de produire de l'hydrogène à basse température. Pour ce faire, les catalyseurs étudiés sont des oxydes mixtes binaires $CeNi_xO_y$ et ternaires $CeZr_{0.5}Ni_xO_y$.

Les catalyseurs sont étudiés à l'état calciné, puis à l'état calciné et partiellement réduit (traité sous H_2) pour des températures de réactions comprises entre 200°C et 480°C.

Les tests catalytiques sont effectués en lit fixe sur 200 mg de catalyseur (tamisé entre 250 et 500 µm) placé entre deux couches de SiC 500 µm. Le débit total en entrée (EtOH/ H_2O/ N_2) est de 60ml/min (3,6 L/h) et le rapport molaire EtOH/H_2O/N_2 est 1/3/3. Tous les résultats sont reportés pour chaque température à l'état stationnaire après 5h de réaction.

Un test à blanc de la réaction (sans catalyseur mais en présence de SiC) montre une conversion d'environ 3% de l'éthanol à 440°C avec la formation de deux produits H_2 et CH_3CHO.

Les équations utilisées pour calculer la conversion en éthanol, la distribution des produits, ainsi que la sélectivité, le rendement et l'activité (par mol de Ni) en H_2 sont disponibles dans la partie expérimentale page 255.

III.1. Etude des catalyseurs binaires $CeNi_xO_y$

III.1.1. Etude des catalyseurs $CeNi_xO_y$ à l'état calciné

Les catalyseurs $CeNi_xO_y$ à l'état calciné sont étudiés en fonction de la température de réaction et de la teneur en nickel.

III.1.1.1. Etude en fonction du temps.

Les catalyseurs $CeNi_xO_y$ calcinés montrent une bonne stabilité en fonction du temps. A titre d'exemple, nous reportons ici la conversion ainsi que les produits formés sur le catalyseur $CeNi_{0,46}O_y$ pendant 5h de réaction (Figure III-1).

Le catalyseur $CeNi_{0,46}O_y$ montre une bonne stabilité pendant 5h de réaction puisque la conversion de l'éthanol, ainsi que les principaux produits sont constants au cours du temps.

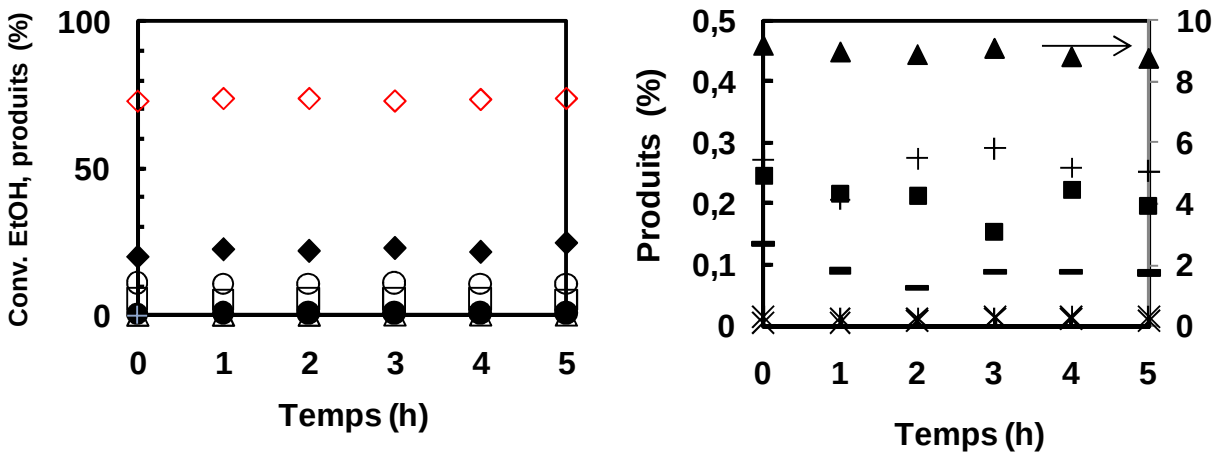


Figure III-1 : Evolution de la conversion et des produits pendant 5 heures de réaction à 400°C sur le catalyseur $CeNi_{0.46}O_y$ calciné ($EtOH/H_2O/N_2$ =1/3/3)
(◆) Conv. EtOH, (◇) H_2, (○) CO_2, (△) CH_4, (●) CO, (□) CH_3CHO, (▲) acétone, (■) éthylacétate, (-) CH_3COOH, (+) C_2H_4, (✳) C_3H_6, (×) C_2H_6

Les principaux produits observés sont H_2, CO_2, CO, CH_4, CH_3CHO, acétone et l'éthylacétate. Même si la présence de l'éthylacétate reste très faible à 400°C, il sera discuté car sa présence n'est pas négligeable aux basses températures (entre 200°C et 300°C). Les produits minoritaires C_2H_4, C_2H_6, C_3H_6 et CH_3COOH sont en très faible quantité quelque soit la température de réaction et ne représentent pas plus de 0,5% du total de la phase gaz. Ces 4 produits minoritaires ne seront donc pas discutés dans la suite de cette étude.

III.1.1.2. Etude en température.

L'étude en fonction de la température est présentée ici sur le catalyseur $CeNi_{0,46}O_y$ calciné (Figure III-2). La conversion en éthanol augmente avec la température de réaction pour atteindre 100% à 480°C. La conversion est très faible à basse température, de l'ordre de 4% entre 200°C et 300°C. L'eau commence à être activée à partir de 400°C, en accord avec le besoin d'un apport d'énergie substantiel pour que H_2O commence à interagir avec le catalyseur et les molécules en présence. Enfin, le bilan carbone présenté ici, est stable jusque 350°C et commence à diminuer pour atteindre 80% à 480°C. La diminution du bilan carbone est due à une formation de carbone solide importante qui s'accumule dans le réacteur durant la réaction.

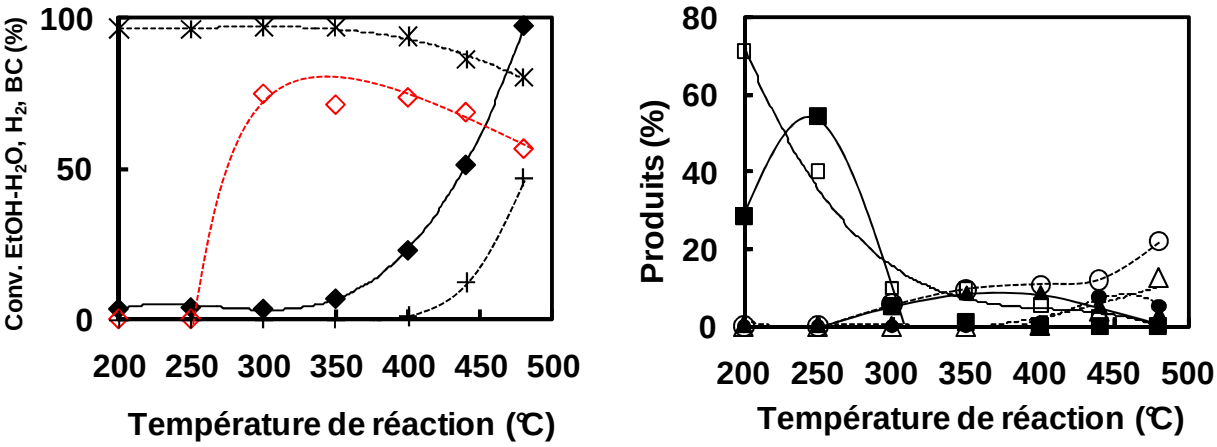


Figure III-2 : Evolution de la conversion des réactifs et des produits en fonction de la température de réaction sur le catalyseur $CeNi_{0.46}$ calciné ($EtOH/H_2O/N_2$ =1/3/3)
(◆, ——) Conv. EtOH, (◇, ---) H_2, (○, ---) CO_2, (△, ---) CH_4, (●, ---) CO, (□, ——) CH_3CHO, (▲, ——) acétone, (■, ——) éthylacétate, (+, ---) Conv. H_2O, (∗, ---) BC

A 200°C et 250°C, seuls deux produits apparaissent : CH_3CHO et éthylacétate. Ces deux produits sont formés par déshydrogénation de l'éthanol en acétaldéhyde (Equation III-2) qui est la première réaction mise jeu à basse température. Une fois l'acétaldéhyde formé, une partie réagit avec l'éthanol pour former un hémiacétal qui est ensuite déshydrogéné pour donner l'éthylacétate (Equation III-3)

Equation III-2 $\quad CH_3CH_2OH \rightarrow CH_3CHO + H_2$

Equation III-3 $\quad CH_3CH_2OH + CH_3CHO \rightarrow CH_3COOC_2H_5 + H_2$

L'H_2 n'étant pas observé en dessous de 300°C parmi les produits formés, il est possible que l'H_2 soit consommé par le solide étant donné que ceux-ci sont, comme rappelé précédemment, des réservoirs d'H_2, pouvant stocker une grande proportion d'H_2.

Quand la température de réaction est à 300°C, H_2 commence à faire son apparition, ainsi que deux autres produits (CO_2 et acétone). Après déshydrogénation de l'éthanol, l'acétaldéhyde est soumis à une aldol-condensation pour former un intermédiaire de surface qui est déshydrogéné et décarboxylé pour donner de l'acétone, de l'H_2 et du CO_2 (Equation III-4), comme montré par T. Nishigushi [59].

Equation III-4 $\quad 2\,CH_3CHO + H_2O \rightarrow CH_3COCH_3 + 2H_2 + CO_2$

L'hydrogène se trouve en grande proportion à 300°C due à la combinaison de ces trois réactions (Equation III-2, Equation III-3, Equation III-4) et dû au fait que l'H_2 n'est plus ou peu

absorbé par le solide. Le solide est vraisemblablement dans un état partiellement réduit. Ces réactions ont aussi été décrites, dans la littérature sur des composés à base de cérium, comme des réactions prédominantes à basse température [49,50]

A 350°C, l'éthylacétate est très peu produit, la proportion d'acétaldéhyde diminue toujours et la formation d'acétone augmente, entrainant une légère augmentation de la formation de CO_2.

A partir de 400°C, la formation d'H_2 commence à diminuer pour atteindre 50% à 480°C. De plus, l'acétone et l'acétaldéhyde diminuent aussi. Nous constatons aussi l'apparition de deux nouveaux produits (CO et CH_4). Ces deux produits sont liés directement à la décomposition de l'acétaldéhyde (Equation III-5) qui est thermodynamiquement et cinétiquement préféré à l'aldolcondensation produisant l'acétone. De plus, dans la littérature, il est proposé que la formation de CH_4 est thermodynamiquement favorisée à faible température (en-dessous de 500°C) par décomposition de l'acétaldéhyde [105,40].

Equation III-5 $\mathbf{CH_3CHO \rightarrow CH_4 + CO}$

A 480°C, l'acétone et l'acétaldéhyde ne sont plus observés montrant une réactivité accrue du catalyseur pour la décomposition de l'acétaldéhyde ou pour la décomposition de l'éthanol (Equation III-6).

Equation III-6 $\mathbf{CH_3CH_2OH \rightarrow CH_4 + CO + H_2}$

Même si la production d'acétone diminue à partir de 400°C, la formation de CO_2 augmente en relation directe avec la conversion d'H_2O qui elle commence. En accord avec la réaction de vaporeformage de l'éthanol (Equation III-7 et Equation III-8) ou de water-gaz-shift (Equation III-9).

Equation III-7 $\mathbf{CH_3CH_2OH + H_2O \rightarrow CH_4 + CO_2 + 2H_2}$

Equation III-8 $\mathbf{CH_3CH_2OH + 3\,H_2O \rightarrow 6\,H_2 + 2\,CO_2}$

Equation III-9 $\mathbf{CO + H_2O \leftrightarrow H_2 + CO_2}$

Enfin, l'augmentation de la production de carbone à haute température peut être due à la réaction de décomposition du méthane (Equation III-10) ainsi qu'à la réaction de Boudouart (Equation III-11).

Equation III-10 $\mathbf{CH_4 \rightarrow 2H_2 + C}$

Equation III-11 $\mathbf{2CO \rightarrow CO_2 + C}$

La réaction de vaporeformage de l'éthanol sur les composés binaires $CeNi_xO_y$ calcinés peut faire intervenir de nombreuses réactions, et celles-ci peuvent varier selon la température appliquée.

III.1.1.3. Influence de la teneur en nickel.

L'influence de la teneur en nickel sur les catalyseurs $CeNi_xO_y$ calcinés a été étudiée pour deux températures de réaction : à 300°C (Figure III-3) et 440°C (Figure III-4).

La Figure III-3 regroupe les résultats des catalyseurs $CeNi_xO_y$ à une température de réaction de 300°C et montre une certaine stabilité de la conversion en éthanol à environ 4%. L'hydrogène formé est stable pour des teneurs en nickel inférieures ($Ni/M_T<0,5$) ($CeNi_{0,92}O_y$).

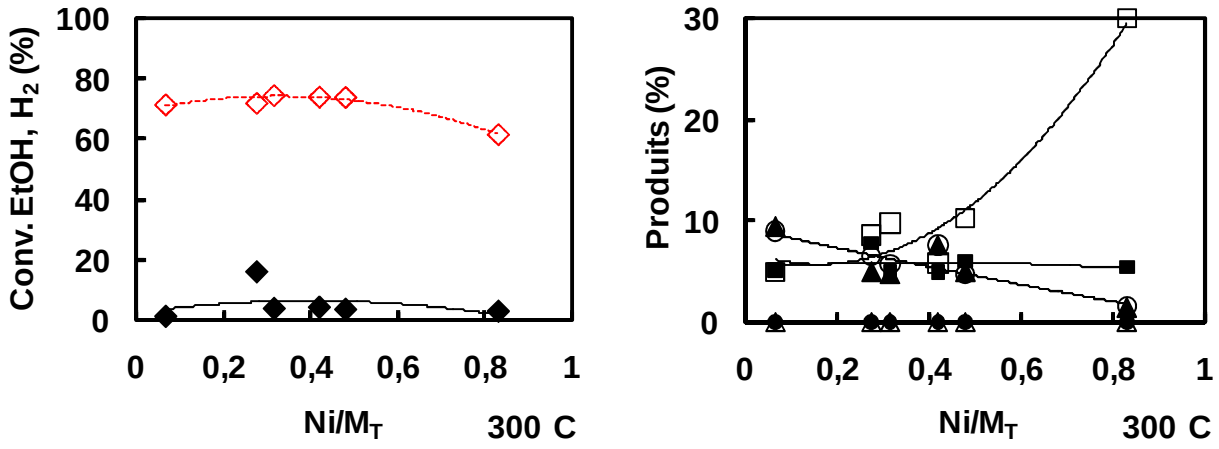


Figure III-3 : Evolution de la conversion d'éthanol et des produits à 300°C en fonction de la teneur en nickel sur les catalyseurs $CeNi_xO_Y$ calcinés ($EtOH/H_2O/N_2$ =1/3/3)
(◆, ——) Conv. EtOH, (◇, ---) H_2, (○, ---) CO_2, (△, ---) CH_4, (●, ---) CO, (□, ——) CH_3CHO, (▲, ——) acétone, (■, ——) éthylacétate

La distribution des produits principaux (CH_3CHO, acétone, éthylacétate et CO_2) à 300°C montre une production stable d'éthylacétate quelque soit la teneur en nickel du catalyseur. La principale différence est observée sur la production d'acétone et de CO_2 qui diminuent quand la teneur en nickel augmente. Dans le même temps, la proportion d'acétaldéhyde augmente étant donné que l'acétone diminue.

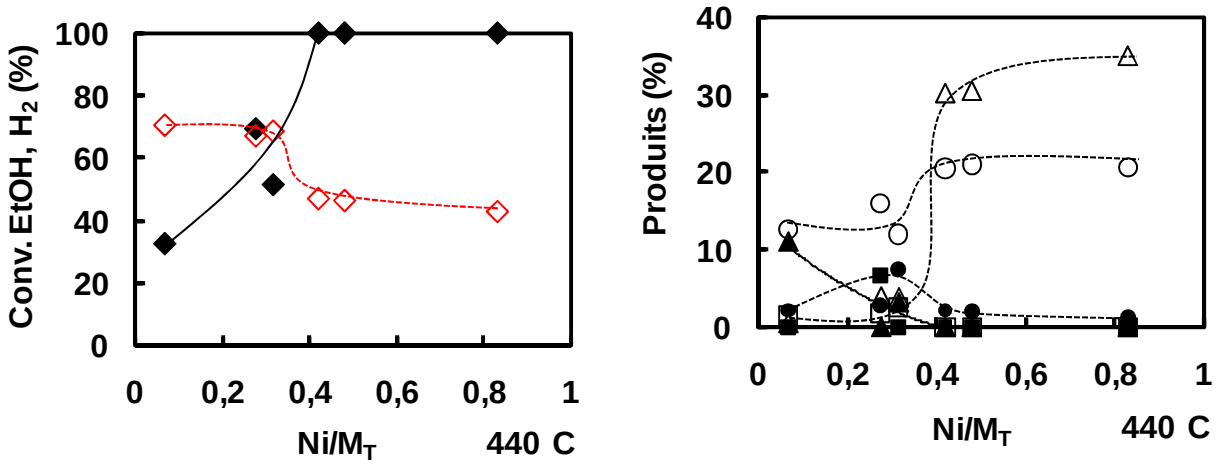


Figure III-4 : Evolution de la conversion d'éthanol et des produits à 440°C en fonction de la teneur en nickel sur les catalyseurs $CeNi_xO_Y$ calcinés ($EtOH/H_2O/N_2$ =1/3/3)
(◆, ——) Conv. EtOH, (◇, ---) H_2, (○, ---) CO_2, (△, ---) CH_4, (●, ---) CO, (□, ——) CH_3CHO, (▲, ——) acétone

A 440°C (Figure III-4), la conversion en éthanol augmente avec la teneur en nickel. La conversion étant totale pour des rapports Ni/M_T supérieurs à 0,4 ($CeNi_{0,72}O_y$). La proportion de nickel dans le catalyseur joue donc un rôle important sur l'activité du catalyseur à haute température. Pour des teneurs supérieures (Ni/M_T > 0,4), une conversion totale est obtenue avec la formation d'H_2, de CO_2, de CH_4 et de CO (47%, 20%, 30% et 2% respectivement) qui restent stables.

L'évolution de la conversion en éthanol simultanément en fonction de la teneur en nickel et de la température de réaction est représentée sur la Figure III-5. Ce graphique permet de visualiser facilement l'influence globale de la teneur en nickel sur l'activité des catalyseurs suivant la température. La conversion en éthanol reste très faible (<10%) jusque 350°C et il n'y a pas de différences significatives sur la conversion entre les différentes teneurs en nickel. A partir de 350°C, la teneur en nickel commence à jouer un rôle déterminant sur l'activité du catalyseur. A 400°C, de fortes teneurs (Ni/M_T=0,48 et 0,83) montrent une activité plus prononcée par rapport aux autres catalyseurs de teneurs plus faibles. Et à 440°C, trois teneurs étudiées ont une conversion totale en éthanol (Ni/M_T= 0,315, 0,48 et 0,83).

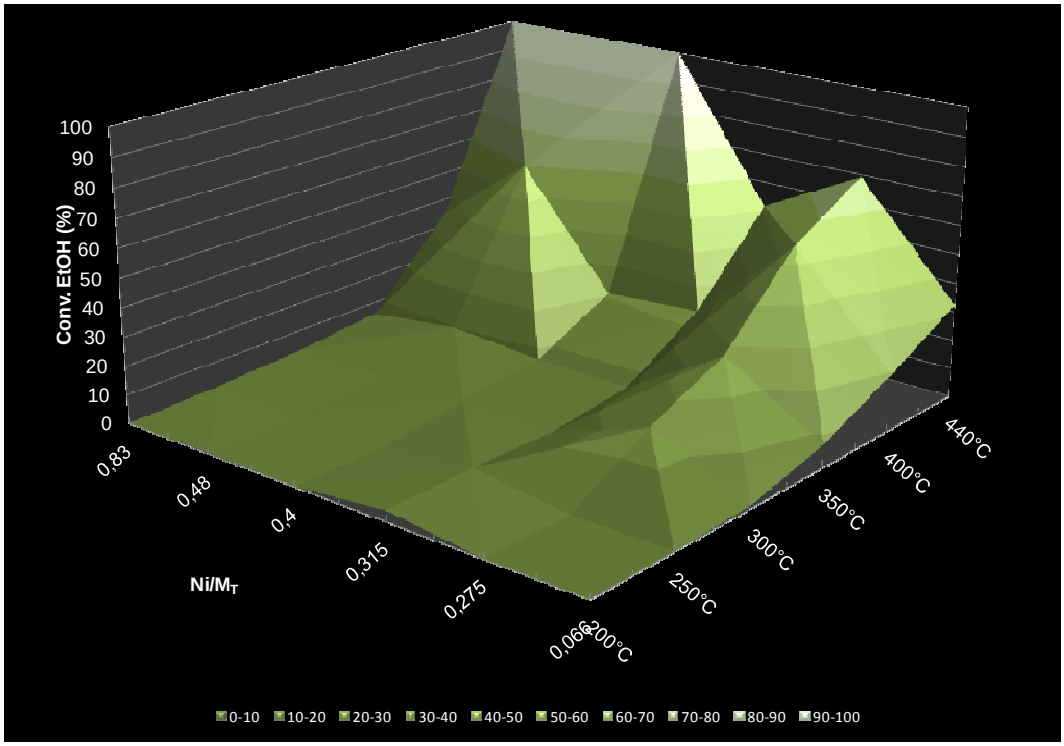


Figure III-5 : Evolution de la conversion d'éthanol en fonction de la température de réaction et de la teneur en nickel (EtOH/H_2O/N_2 =1/3/3)

Les catalyseurs $CeNi_xO_y$ calcinés présentent, pour des hautes teneurs en nickel (Ni/M_T> 0,3), des conversions totales, à 440°C. Dans la littérature, la grande majorité des auteurs, traite leurs catalyseurs sous H_2. Cependant, J. Llorca reporte, sur un catalyseur Co/ZnO non-réduit (et non calciné), une conversion totale d'éthanol à 350°C en utilisant une masse de catalyseur plus faible (100mg), alors que dans notre étude la masse de catalyseur utilisé est 200mg. En tenant compte de la conversion d'éthanol et de la masse de catalyseur utilisé, l'activité du catalyseur Co/ZnO est plus grande que les catalyseurs $CeNi_xO_y$. Mais il utilise un rapport eau/éthanol élevé (H_2O/EtOH=13) et il introduit aussi un gaz inerte en forte concentration dans le milieu réactionnel (Ar/EtOH=70) [68].

III.1.2. Etude des catalyseurs $CeNi_xO_y$ traités sous H_2

Les catalyseurs $CeNi_xO_y$ calcinés sont étudiés à l'état partiellement réduit (traités sous H_2) en fonction de la température de réaction. La température de traitement sous H_2 et la teneur en nickel des catalyseurs $CeNi_xO_y$ sont aussi étudiées pour évaluer l'importance de ces deux paramètres.

III.1.2.1. Etude en fonction du temps

A titre d'exemple, la Figure III-6 reporte la conversion d'éthanol ainsi que la distribution des produits pendant 5h de réaction à 250°C sur le catalyseur $CeNi_{0.46}O_y$ traité sous H_2 à 200°C.

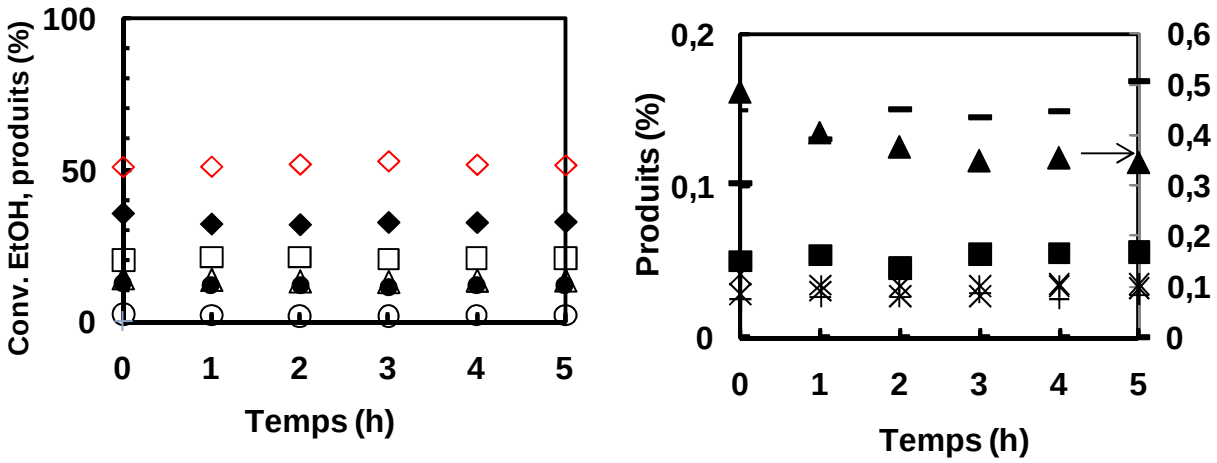


Figure III-6 : Evolution de la conversion et des produits pendant 5 heures de réaction à 250°C sur le $CeNi_{0.46}O_y$ traité à 200°C ($EtOH/H_2O/N_2$ =1/3/3)
(◆) Conv. EtOH, (◇) H_2, (○) CO_2, (△) CH_4, (●) CO, (□) CH_3CHO, (▲) acétone, (■) éthylacétate, (-) CH_3COOH, (+) C_2H_4, (✳) C_3H_6, (×) C_2H_6

Une fois traités sous H_2, les catalyseurs $CeNi_xO_y$ présentent une bonne stabilité en fonction du temps. Par contre, la distribution des produits change. L'acétone et l'éthylacétate deviennent des produits largement minoritaires et la somme de tous les produits minoritaires (C_2H_4, C_2H_6, C_3H_6, CH_3COOH, acétone et éthylacétate) ne représente qu'environ 1% de la somme totale des produits présents dans la phase gaz. La présence de ces produits ne sera donc pas discutée. Les produits majoritaires sont donc H_2, CO_2, CH_4, CO et CH_3CHO.

III.1.2.2. Etude en température

L'étude en fonction de la température sur le catalyseur $CeNi_{0,46}O_y$ traité sous H_2 à 200°C est montré sur la Figure III-7, à titre d'exemple. Globalement, on peut voir que la conversion augmente avec la température de réaction. La conversion totale en éthanol est atteinte à 400°C, et un optimum de conversion en éthanol de 30% apparait à 250°C. La conversion de l'eau commence à 200°C (même si celle-ci est très faible) et 40% est convertie à 400°C. Le bilan carbone diminue à partir de 300°C, il se peut que du carbone commence donc à être formé, mais le catalyseur ne souffre pas de désactivation particulière après 5h de réaction quelque soit la température appliquée.

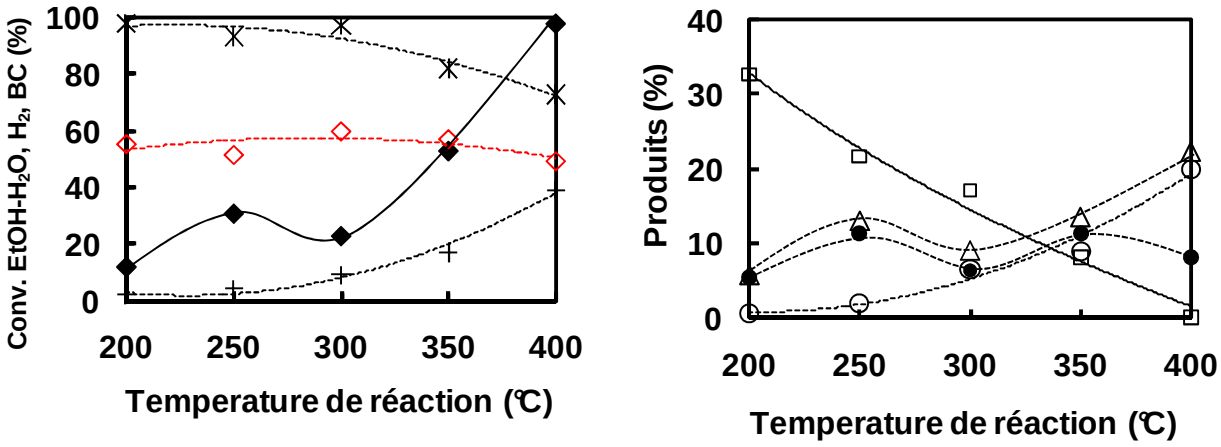


Figure III-7 : Evolution de la conversion des réactifs et de la formation des produits en fonction de la température de réaction sur le catalyseur $CeNi_{0.46}O_y$ traité sous H_2 à 200°C ($EtOH/H_2O/N_2$ =1/3/3)
(◆, ——) Conv. EtOH, (◇, ---) H_2, (○, ---) CO_2, (△, ---) CH_4, (●, ---) CO, (□, ——) CH_3CHO, (+, ---) Conv. H_2O, (∗, ---) BC

La distribution des produits obtenue montre que H_2, CH_3CHO, CO et CH_4 sont formés à 200°C. La formation de CH_3CHO diminue avec la température pour devenir nulle à 400°C.

Jusque 350°C, les quantités de CH_4 et de CO sont quasiment identiques et suivent la même tendance que la courbe de conversion. La déshydrogénation de l'éthanol (Equation III-2) prend place, suivie d'une décomposition de l'acétaldéhyde (Equation III-5). Enfin, il semble que la formation de CO_2 soit liée à la conversion en H_2O puisqu'elles suivent la même évolution en fonction de la température. A 400°C, la conversion est totale avec la formation de 49% H_2, 20% CO_2, 22% CH_4 et 8% CO.

Ce type de réactions a déjà été proposé dans la littérature. A.N. Fatsikostas et H.V. Fajardo ont constaté qu'à une température inférieure à 300°C, la déshydrogénation est bien présente produisant une quantité importante de CH_3CHO et H_2 sur des catalyseurs Ni/La_2O_3 et Ni/CeO_2 [38,144].

Tous les catalyseurs $CeNi_xO_y$ traités sous H_2 ont été testés selon le même protocole. L'optimum de conversion obtenu à 250°C pour le catalyseur $CeNi_{0,46}O_y$, a aussi été observé pour les autres catalyseurs mais leur optimum est moins marqué.

Globalement, les mêmes produits sont observés sur les catalyseurs calcinés et après traitement sous H_2. L'effet du traitement sous H_2 sera détaillé plus loin dans ce chapitre.

Le catalyseur $CeNi_{0,46}O_y$ présente une conversion de 30% d'éthanol à 250°C avec 50% d'H_2 dans la phase gaz. J. Kugai montre, sur un catalyseur $Ni\text{-}Rh/CeO_2$, une conversion d'éthanol de 35% et une formation d'H_2 de 50% (dans la phase gaz), à 320°C [56]. La température est plus haute et la

masse de catalyseur utilisé est de 500mg, alors que l'activité du catalyseur $CeNi_{0,46}O_y$ est obtenue avec une masse de 200mg. G. Jacobs reporte un catalyseur Pt/CeO_2 dont la conversion en éthanol est de 5% à 300°C sur une masse de catalyseur très faible (33mg) [170]. Le catalyseur Pd/C de V.V.Galvita est très actif (100% de conversion à 330°C) avec une faible dilution dans un gaz inerte (He/EtOH=1). Cependant, la masse de catalyseur utilisé n'est pas précisé et complique la comparaison avec l'activité du catalyseur $CeNi_{0,46}O_y$. Enfin, N. Homs obtient des conversions supérieures à 67% sur des catalyseurs Co-ZnO (dopé au cuivre, au nickel ou au sodium) à 300°C avec une masse de catalyseur de 100mg, mais en diluant fortement le mélange réactionnel dans un gaz inerte (Ar/EtOH=70) [57].

Le catalyseur $CeNi_{0,46}O_y$ montre une conversion totale à 400°C et la formation de 50% d'H_2 dans la phase gaz (1,1 mol_{H2}/mol_{EtOH}). J. Llorca sur des catalyseurs Co-ZnO montre aussi une conversion totale à 400°C mais un rendement de 5,2 à 5,8 mol_{H2}/mol_{EtOH} mais en diluant son milieu réactionnel dans un gaz vecteur (Ar/EtOH=70) [69]. F. Haga en étudiant différents catalyseurs supportés à base de cobalt, reporte des conversions totales à 400°C et une formation de 65% d'H_2 environ dans la phase gaz, mais la masse de catalyseur est légèrement plus grande (300mg), et surtout la pression partielle d'éthanol introduite dans le système est très faible (1700 Pa) [11] alors que le catalyseur $CeNi_{0,46}O_y$ montre une conversion totale avec une concentration importante d'éthanol (15000 Pa environ).

III.1.2.3. Influence de la teneur en nickel.

L'influence de la teneur en nickel sur les catalyseurs traités à 200°C sous H_2 a ensuite été étudiée pour deux températures de réaction : 250°C, température à laquelle on observe un optimum de conversion et 400°C, température à laquelle la conversion est totale (Figure III-7).

La Figure III-8 représente l'influence de la teneur en nickel pour une température de réaction de 250°C montrant un optimum de conversion à 30% pour le catalyseur $CeNi_{0,46}O_y$ ($Ni/M_T \cong 0,3$). La conversion diminue et se stabilise à environ 4% pour des teneurs supérieures à 0,6. L'analyse des produits formés montre aussi un maximum de formation de CH_4 et de CO à cet optimum en teneur certainement lié à la décomposition de CH_3CHO ou de l'éthanol. Une légère diminution d'H_2 est observée pour ce rapport $Ni/M_T=0,3$, cependant la formation d'H_2 est quasi-stable à environ 55%.

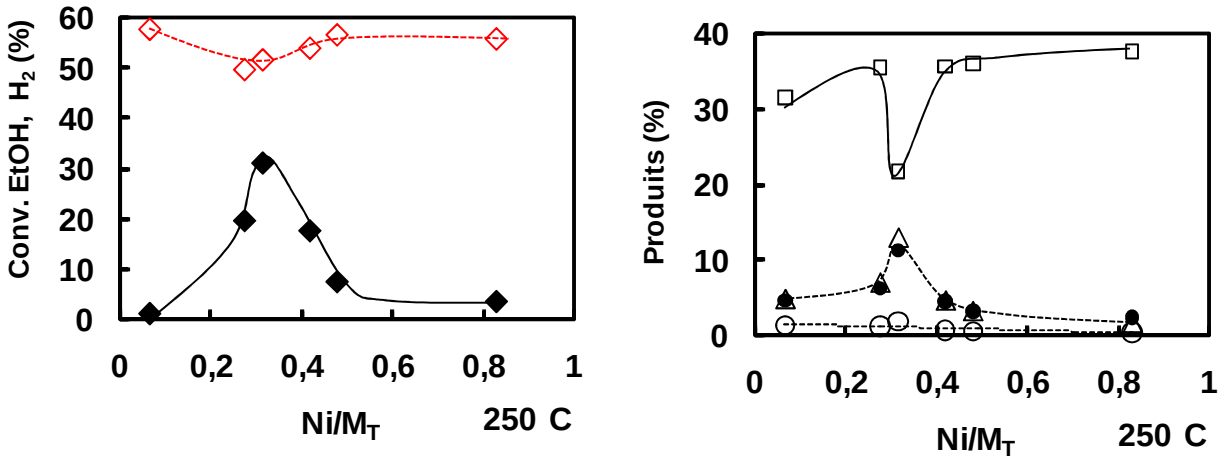


Figure III-8: Evolution de la conversion d'éthanol et des produits à 250°C en fonction de la teneur en nickel sur des catalyseurs $CeNi_xO_Y$ traités à 200°C ($EtOH/H_2O/N_2$ =1/3/3)
(◆, ——) Conv. EtOH, (◇, ---) H_2, (○, ---) CO_2, (△, ---) CH_4, (●, ---) CO, (□, ——) CH_3CHO

L'influence de la teneur en nickel à une température de réaction de 400°C (Figure III-9), montre une augmentation de l'activité avec la teneur en Ni. La conversion est quasiment totale pour de fortes teneurs $Ni/M_T \geq 0,3$. Il y a un léger optimum pour Ni/M_T =0,3. Les produits principaux sont H_2, CO_2, CO et CH_4. La formation d'H_2 diminue avec l'augmentation de la teneur en Ni. La formation de l'acétaldéhyde est plus grande à teneur faible, et nulle pour des rapports Ni/M_T supérieurs à 0,3. La formation de CH_4 augmente avec la teneur en nickel et atteint plus de 40% pour le catalyseur $CeNi_5$ (Ni/M_T =0,83). CO et CO_2 sont obtenus en quantité équivalente pour un rapport $Ni/M_T \leq 0,3$, à teneur supérieure l'évolution est plus complexe, ils suivent des tendances inverses mais liées. Quand la conversion est totale, l'analyse de la distribution de produits est délicate. Il serait nécessaire de travailler avec des masses de catalyseur plus faibles pour les fortes teneurs et à haute température.

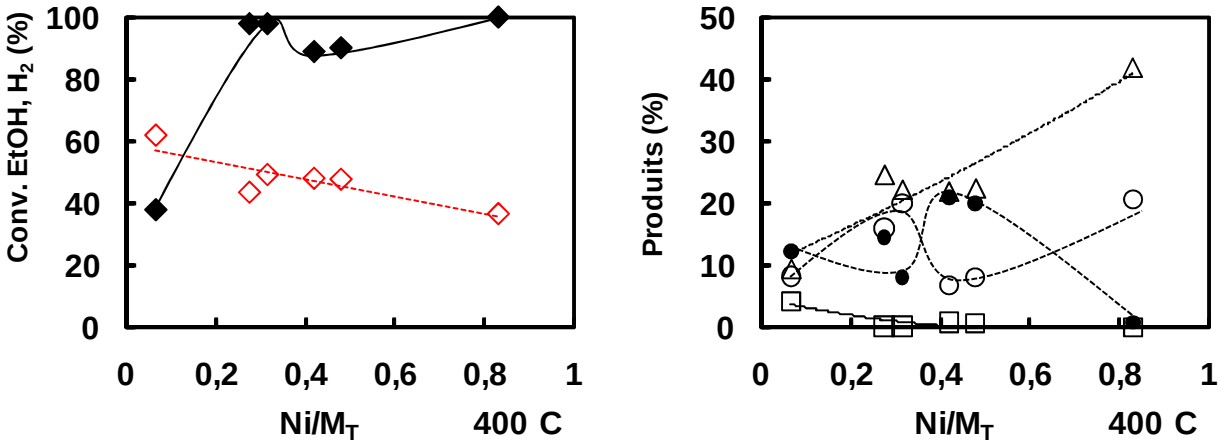


Figure III-9 : Evolution de la conversion d'éthanol et des produits à 400°C en fonction de la teneur en nickel sur des catalyseurs $CeNi_xO_Y$ traités à 200°C ($EtOH/H_2O/N_2$ =1/3/3)
(◆, ——) Conv. EtOH, (◇, ---) H_2, (○, ---) CO_2, (△, ---) CH_4, (●, ---) CO, (□, ——) CH_3CHO

La Figure III-10 présente un bilan simultané de l'évolution de la conversion en fonction de la teneur en nickel et de la température de réaction. L'activité du catalyseur $CeNi_{0,46}O_y$ (Ni/M_T =0,315) présente une activité supérieure aux autres teneurs jusqu'à 350°C. A partir de 400°C, les catalyseurs de rapport Ni/M_T >0,3 montrent une conversion quasi-totale.

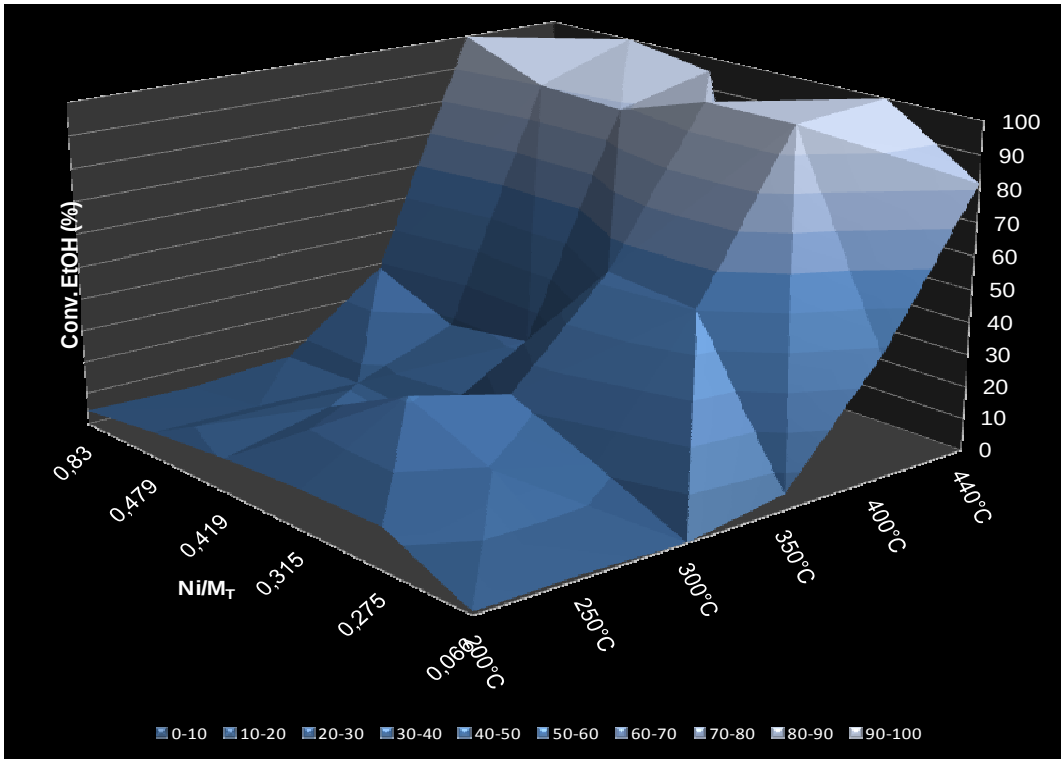


Figure III-10 : Variation de la conversion d'éthanol en fonction de la température de réaction et de la teneur en nickel

Dans la littérature, des auteurs observent aussi une augmentation de la conversion quand la teneur en phase active augmente. M.S. Batista reporte sur des catalyseurs à base de cobalt, une augmentation de la conversion en éthanol de 74% à 99% et de la formation d'H_2 (67% à 70%) quand la teneur en poids est doublée (8% à 18% de cobalt), et ceci quelque soit le support utilisé (Al_2O_3 et SiO_2) [64]. H. Wang observe aussi cette tendance sur un catalyseur Co/CeO_2. La conversion augmente de 80% à 100% et le rendement en H_2 augmente aussi de 2,3 à 2,9 mol_{H2}/mol_{EtOH} à 400°C quand la teneur en poids de cobalt est cinq fois plus élevée (1% à 5%) [67]. A.Carreo constate la même évolution sur un catalyseur Ni-Cu/SBA-15, la conversion augmente de 95% à 100% et la sélectivité en H_2 augmente aussi de 65% à 77% à 600°C, quand la teneur en masse de nickel est multipliée par 4 [45].

L'optimum de conversion obtenu à 250°C sur une teneur en nickel intermédiaire (Ni/M_T=0,315, %Ni en masse =12,5%) se retrouve aussi dans la littérature. D.K. Liguras observe un optimum de conversion (43%) à 700°C pour un catalyseur Ru/Al_2O_3 (3% en masse de ruthénium) [26]. A.J. Akande sur un catalyseur Ni-Al_2O_3 (synthétisé par co-précipitation) constate un optimum de conversion (79%) à 400°C pour une teneur en nickel de 15% en masse [70].

A 400°C, les catalyseurs $CeNi_xO_y$ montrent une conversion totale, mais il apparait que la formation d'H_2 diminue quand la teneur augmente. Certains auteurs dans la littérature constatent aussi cet effet. J.A.Torres, sur un catalyseur $Ni/La_2O_3/Al_2O_3$, voit son rendement en H_2 diminué quand la teneur en nickel augmente. Mais, dans plusieurs cas et sur des catalyseurs différents, l'augmentation de la teneur en phase active augmente la production d'H_2 [26,64,145].

III.1.3. Influence de la température de traitement sur les catalyseurs $CeNi_xO_y$.

III.1.3.1. Influence de différentes températures de traitement sur la température de réaction

Le catalyseur $CeNi_{0,72}O_y$ est choisi pour effectuer cette étude. Les températures de traitement sous H_2 (T_T) analysées sont : 200°C et 250°C, et les résultats sont comparés à ceux obtenus sur le catalyseur calciné, ceci, en fonction de la température de réaction.

La Figure III-11 présente la conversion d'éthanol et la conversion d'eau obtenues sur le catalyseur $CeNi_{0,72}O_y$ pour différentes températures de traitement (non-traité, traité à 200°C et à 250°C sous H_2). Le traitement sous H_2 permet de décaler l'activité du catalyseur à basses températures. De plus, un optimum de conversion est toujours observé à 250°C sur le catalyseur

traité sous H_2, celui-ci augmente avec la température de traitement. Pour une température de réaction de 250°C, l'activité est presque 3 fois plus importante quand la température de traitement augmente de 200°C (18% de conversion) à 250°C (52% de conversion). Clairement, l'activation sous H_2 a un effet bénéfique sur la conversion à basse température. L'influence, plus approfondie, de la température de traitement sera étudiée sur ce catalyseur pour une température de réaction de 250°C, plus loin dans le document.

A environ 425°C, les conversions en éthanol obtenues sont totales quelque soit le système. La conversion totale est obtenue à plus basse température (400°C) quand la température de traitement augmente (T_T=250°C).

La conversion d'eau suit aussi le même profil que la conversion d'éthanol. L'eau est convertie à plus basses températures quand la température de traitement augmente jusque 250°C. La conversion d'eau présente aussi un optimum à 250°C quand le catalyseur est traité à 250°C. Il semble donc qu'il existe une relation entre la conversion d'éthanol et la conversion d'eau à la surface du catalyseur.

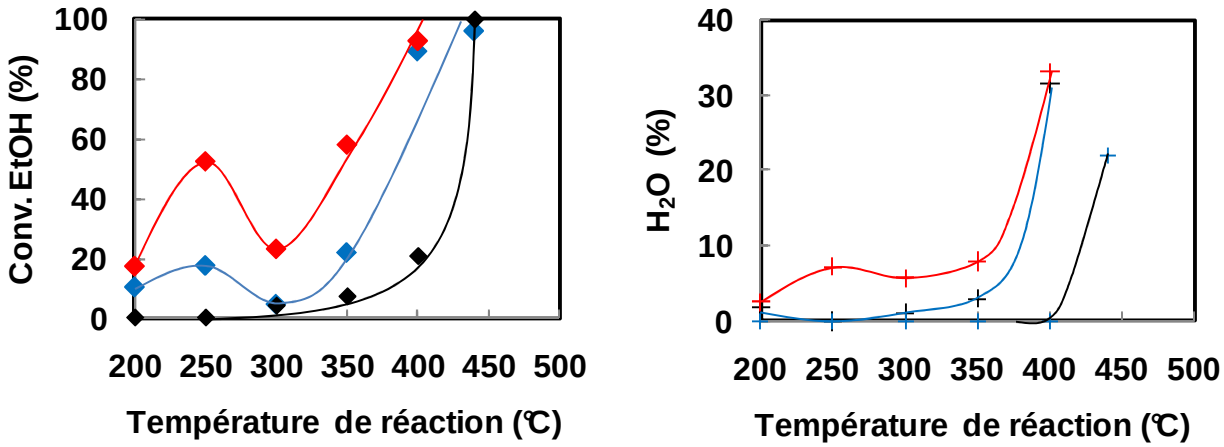


Figure III-11 : Evolution de la conversion d'éthanol et d'eau en fonction de la température de réaction sur le catalyseur $CeNi_{0.72}O_y$ ($EtOH/H_2O/N_2$ =1/3/3)
(◆, ——) Conv. EtOH, (+, ---) Conv. H_2O
(——) calciné, (——) traité à 200°C, (——) traité à 250°C

La distribution des produits principaux obtenus en fonction de la température de réaction pour les différentes températures de traitement étudiées est présentée sur la Figure III-12.

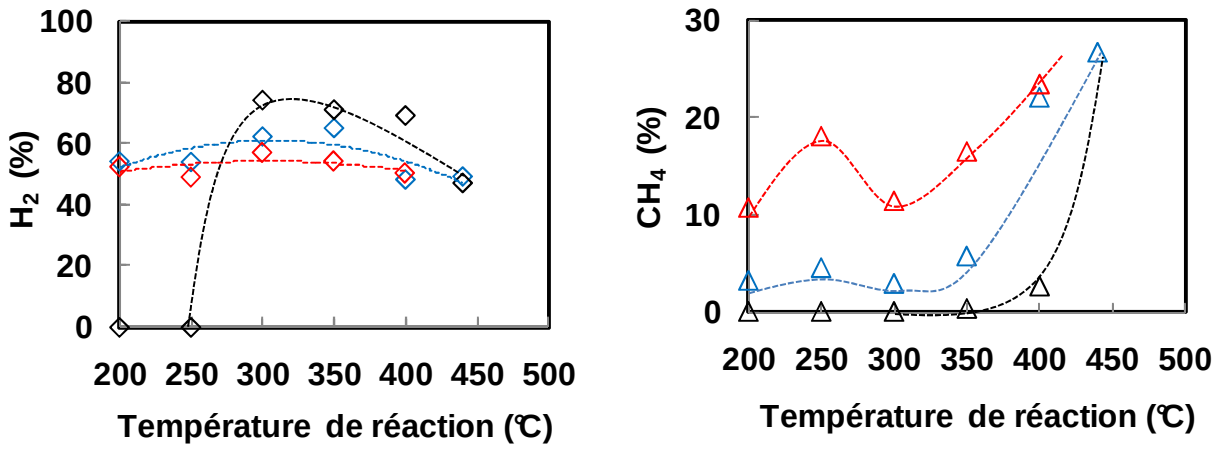
En regardant les courbes dans leur ensemble, deux états du catalyseur : l'état oxydé et l'état partiellement réduit. Mais aussi deux domaines de températures différentes : les basses températures (200°C à 300°C) et les hautes températures (350°C à 440°C).

En partant de l'état oxydé du catalyseur et à basses températures, le catalyseur produit de l'acétaldéhyde et de l'H_2 par déshydrogénation de l'éthanol. De l'éthylacétate et de l'H_2 est ensuite formé par réaction de 2 CH_3CHO (Equation III-3). Et à 300°C, CH_3CHO est soumis à une aldolcondensation (Equation III-4) pour former de l'acétone, de l'H_2 et du CO_2. L'H_2 qui devrait être formé à 200°C et 250°C n'est pas observé car il est certainement absorbé par le solide. Car comme on peut le voir sur la TPR, l'H_2 est consommé à ces températures alors qu'à 300°C le solide ne consomme plus l'H_2, ce qui explique sa présence dans la phase gaz à la température de réaction de 300°C.

Il apparait clairement qu'à l'état partiellement réduit l'hydrogène est favorisé à basses températures. Dès que le solide est prétraité sous H_2, l'H_2 est formé à environ 50%, et ceci de manière stable quelque soit la température de réaction.

A l'état partiellement réduit et à basses températures, la distribution des produits observée est différente. L'état partiellement réduit du catalyseur permet d'observer la formation d'hydrogène à 200°C et 250°C. L'éthanol est déshydrogéné en CH_3CHO et H_2, mais dans ce cas là, CH_3CHO est décomposé en CH_4 et CO (équation III-6). A 250°C-300°C, la faible présence de CO_2 et la faible conversion (Figure III-11) d'eau montrent sans doute le début de la réaction de vaporeformage de l'éthanol (équation III-7) ou de water-gaz-shift (équation III-9**).**

De plus, un traitement sous H_2 à 250°C diminue la formation de CH_3CHO et augmente la présence de CO et CH_4 dans la phase gaz. La formation d'H_2 est quasiment la même entre 200°C et 300°C. La réaction de décomposition de l'acétaldéhyde ou de l'éthanol est clairement favorisée quand le solide est traité sous H_2 à 250°C.



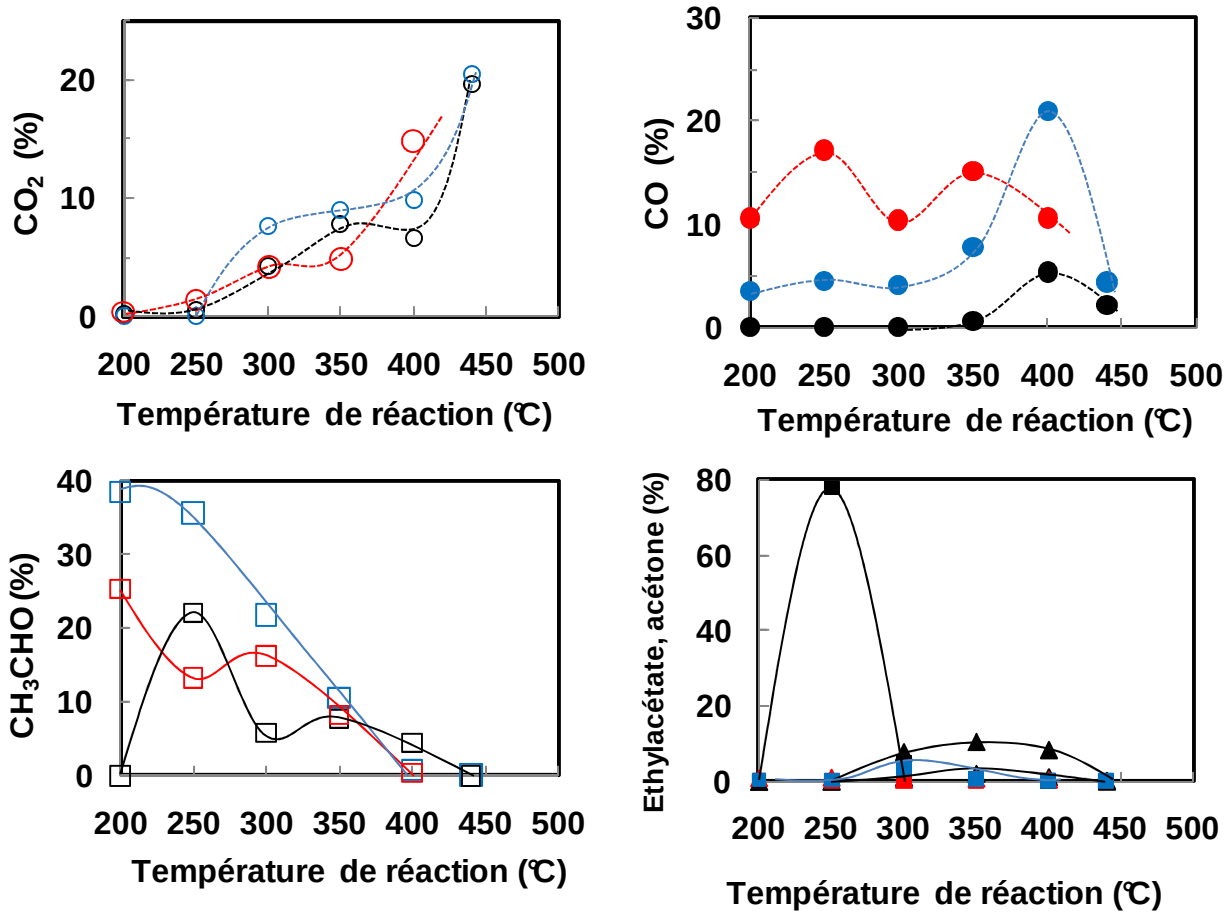


Figure III-12 : Evolution de la conversion d'éthanol et des différents produits en fonction de la température de réaction sur le catalyseur $CeNi_{0.72}O_y$ ($EtOH/H_2O/N_2$ =1/3/3)
(◇, ---) H_2, (○, ---) CO_2, (△, ---) CH_4, (●, ---) CO, (□, ——) CH_3CHO, (▲, ——) acétone, (■, ——) éthylacétate (——, ---) calciné, (——, ---) traité à 200°C, (——, ---) traité à 250°C

A hautes températures, des différences sont remarqués dans la distribution des produits. Un grand nombre de réactions intermédiaires prend place et celles-ci peuvent aussi varier selon le degré de réductibilité du catalyseur. Mais nous remarquons que les concentrations des différents produits se rejoignent quelque soit l'état du catalyseur, à 440°C, à conversion totale.

Nous pouvons donc en conclure que l'état oxydé ou réduit du catalyseur est un facteur déterminant à basses températures alors que travailler à des températures supérieures à 450°C, ne demande pas d'activation sous H_2. Toutes les courbes se rejoignent à hautes températures, le solide est vraisemblablement dans le même état partiellement réduit, l'éthanol réduit le catalyseur sous mélange réactionnel.

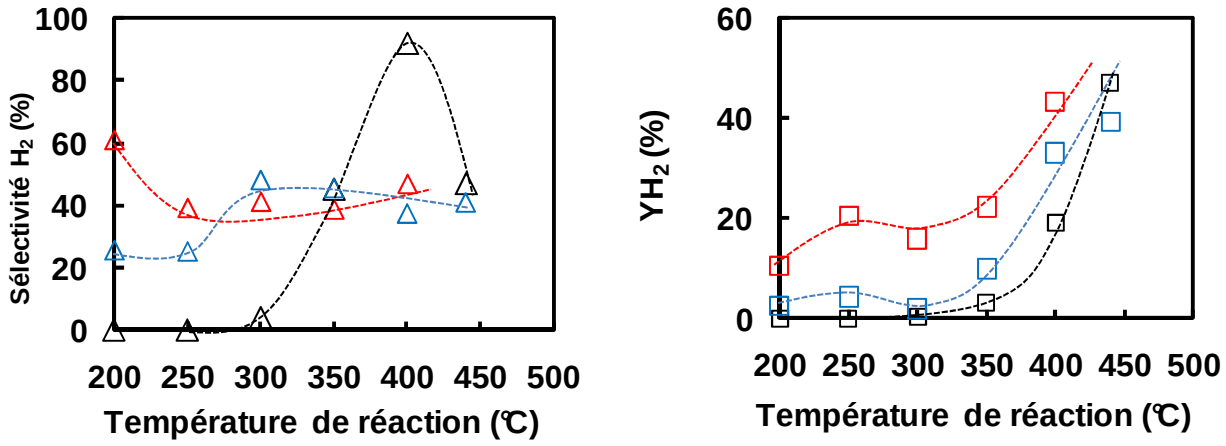


Figure III-13 : Variation de la sélectivité et rendement en hydrogène en fonction de la température de réaction sur le catalyseur $CeNi_{0.72}O_y$ ($EtOH/H_2O/N_2$ =1/3/3)
(△, ---) Sélectivité H_2, (☐, ——) Productivité d'H_2
(——, ---) calciné, (——, ---) traité à 200°C, (——, ---) traité à 250°C

Sur la Figure III-13, sont présentés la sélectivité en H_2 et le rendement en H_2. Ces résultats montrent aussi des variations différentes selon l'état du catalyseur et la température de réaction. Globalement, réduire le catalyseur à 250°C permet d'être plus sélectif en H_2 et de multiplier par cinq le rendement en H_2 à 250°C et 300°C. De plus, la sélectivité en H_2 montre bien que les états oxydé et partiellement réduit du catalyseur conduisent à des réactivités différentes puisque l'allure des courbes de sélectivité sont sensiblement différentes. Enfin, à hautes températures, quelque soit l'état (oxydé ou partiellement réduit) du catalyseur au départ de la réaction, celui-ci se retrouvera dans le même état réduit possédant des sites actifs identiques, une réduction du catalyseur est favorisée par la présence de l'éthanol.

III.1.2.4. Etude de la température de traitement.

A hautes températures de réaction, traiter ou non sous H_2 le catalyseur conduit à la même distribution de produits. Cependant, à basses températures (250°C), la conversion augmente quand la température de traitement augmente. Etudier l'influence de la température de traitement sur ces catalyseurs à basses températures de réaction (250°C) peut permettre d'optimiser celle-ci et de comprendre l'évolution des sites actifs.

L'évolution de l'activité en fonction de la température de prétraitement a été étudiée à une température de réaction de 250°C (correspondant à l'optimum d'activité obtenu sur les solides $CeNi_xO_y$) et ceci sur un catalyseur choisi : $CeNi_{0.72}O_y$. Les différentes températures de prétraitement

ont été choisies par rapport à l'évolution de la courbe TPR du catalyseur étudié. Il est important de savoir que pour chaque température de traitement, une nouvelle charge de catalyseur est utilisée.

La Figure III-14 reporte l'activité (conversion), la formation d'H_2, ainsi que la conversion en H_2O obtenu sur le catalyseur $CeNi_{0,72}O_y$ à 250°C en fonction de la température de traitement. La Figure III-15, montre la TPR du catalyseur $CeNi_{0,72}O_y$. Des résultats très intéressants sont observés.

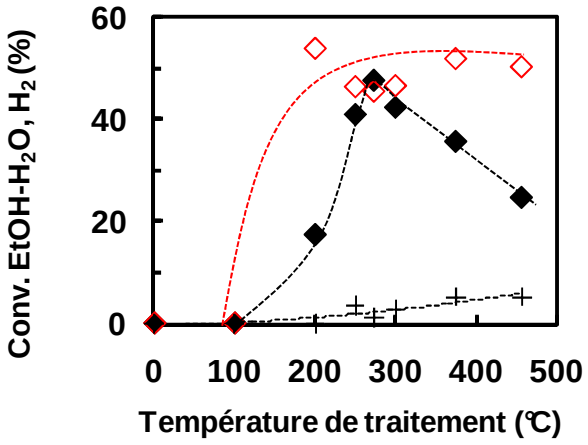


Figure III-14 : Evolution de la conversion des réactifs et de la formation d'H_2 à 250°C en fonction de la température de traitement sous H_2 sur le catalyseur $CeNi_{0.72}O_y$ ($EtOH/H_2O/N_2$ =1/3/3)
(◆, ——) Conv. EtOH, (◇, ---) H_2, (+, ---) Conv. H_2O

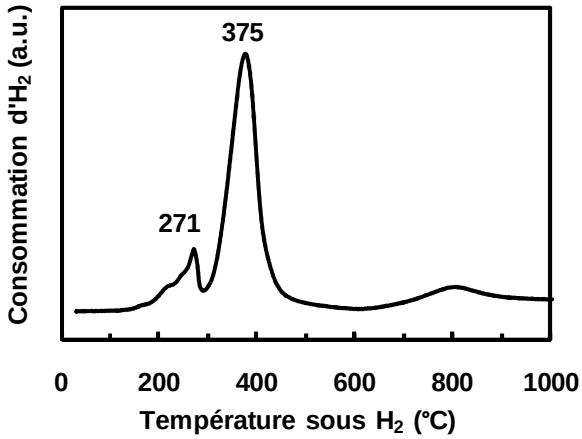


Figure III-15 : TPR sous H_2 du catalyseur $CeNi_{0,72}O_y$

Une très bonne corrélation entre la conversion en éthanol et le premier pic TPR du catalyseur est observée. Car quand le catalyseur est traité à 271°C, correspondant à l'optimum du premier pic TPR du catalyseur (Figure III-15), un maximum de conversion d'éthanol de 50% environ est observé Figure III-14). Ensuite, quand la température de traitement augmente, la conversion en éthanol diminue. De plus, la formation d'H_2 commence pour une température de traitement de 200°C et reste quasiment stable quelque soit la température de traitement appliquée.

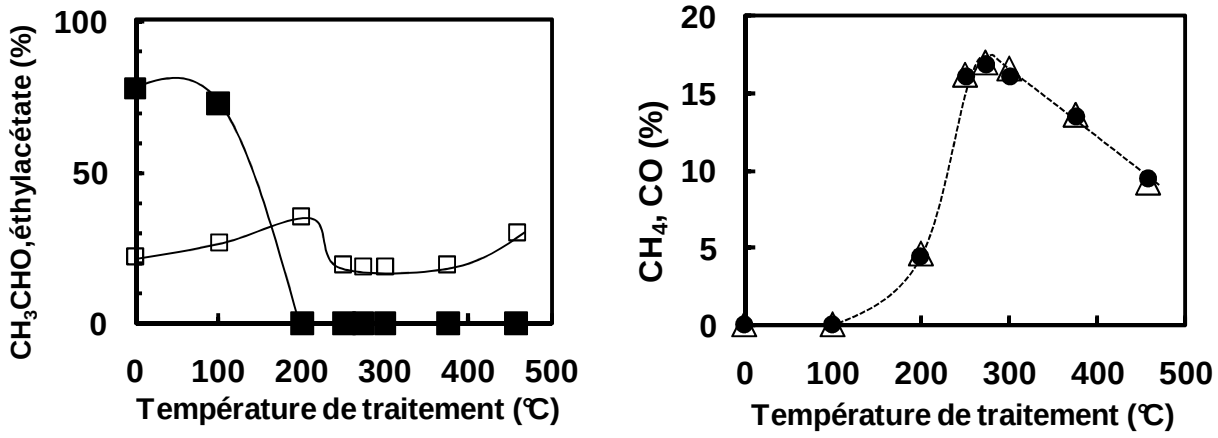
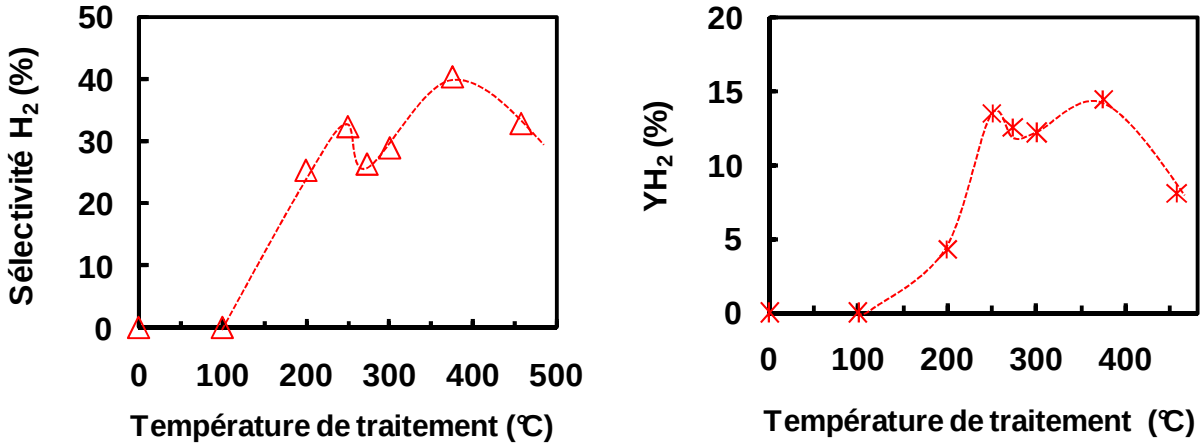


Figure III-16: Evolution des produits à 250°C en fonction de la température de traitement sous H_2 pur sur le catalyseur $CeNi_{0.72}O_y$ ($EtOH/H_2O/N_2$ =1/3/3)
(△, ---) CH_4, (●, ---) CO, (□, ——) CH_3CHO, (■, ——) éthylacétate, CO_2 + acétone (<1%)

La distribution des produits montre la présence d'éthylacétate pour des températures de traitement inférieures à 200°C (Figure III-16), alors qu'il est en quantité infinitésimale pour des températures de traitement supérieures ou égales à 200°C. De plus, les produits CH_4 et CO commencent à apparaitre quand le solide est traité à 200°C et suivent ensuite la même évolution que la conversion d'éthanol avec un maximum de ces deux produits pour une température de traitement correspondant aussi au maximum du premier pic TPR.

Ces résultats montrent que pour des températures de traitements inférieures à 200°C, le catalyseur est dans un état suffisamment oxydé pour permettre la production d'éthylacétate et l'absorption de H_2 dans le solide. Alors qu'à partir d'un traitement de 200°C, l'acétaldéhyde produit par déshydrogénation de l'éthanol, se décompose en CH_4 et CO avec un maximum de décomposition lié au maximum de conversion obtenu pour un traitement sous H_2 à 271°C.

La sélectivité et le rendement en H_2 (Figure III-17), ont une tendance similaire à la TPR du catalyseur. Mais, des optimums de sélectivité et de rendement à basses températures se situent à 250°C et non à 271°C comme observé tout au long de cette étude. Ceci veut donc dire que même si la conversion en éthanol est maximale pour une température de traitement de 271°C, le catalyseur sera plus sélectif en hydrogène pour une température de traitement de 250°C. La sélectivité de ce catalyseur est liée à la nature des sites actifs, ce qui sera discuté dans le dernier chapitre. Cependant, le fait que le solide soit capable de stocker de grande quantité d'H_2, peut également conduire à des phénomènes impliquant la masse du catalyseur.



.

Figure III-17 : Variation de la sélectivité et du rendement en hydrogène à 250°C en fonction de la température de traitement sur le catalyseur $CeNi_{0.72}O_y$ ($EtOH/H_2O/N_2$ =1/3/3)
(△, ---) Sélectivité H_2, (□, ---) Production H_2

Le rendement du catalyseur à basses températures est optimal pour une température de traitement de 250°C. Cette température de traitement de 250°C est donc choisie pour la suite de l'étude.

III.1.3.2. Influence sur la teneur en nickel.

Le traitement du catalyseur $CeNi_{0,72}O_y$ montre de meilleures performances en terme de rendement et de sélectivité en H_2 à basses températures, quand celui-ci est préalablement traité in-situ sous H_2 à 250°C. Nous avons donc étudié l'influence du traitement à 250°C sur la teneur en nickel des catalyseurs.

La Figure III-18 compare l'évolution de la conversion en éthanol et en eau des catalyseurs $CeNi_xO_y$ traités sous H_2 à 200°C et à 250°C pour une température de réaction de 250°C. On a pu voir précédemment qu'un traitement sous H_2 de 200°C permettait d'observer un optimum de conversion d'éthanol pour une teneur de Ni/M_T=0,3 ($CeNi_{0,46}O_y$), mais aussi un optimum de conversion d'eau pour cette même teneur (même si celle-ci est très faible).

Une fois les solides traités sous H_2 à 250°C, l'activité augmente avec la teneur en nickel. L'activité change très peu pour des rapports $Ni/M_T \leq 0,3$, alors que pour des teneurs en nickel supérieures l'activité augmente de façon significative. Enfin, pour des rapports $Ni/M_T > 0,4$ ($CeNi_{0,72}O_y$) la conversion de l'éthanol est stable à 50% environ. Ces résultats montrent que le traitement sous H_2 à 250°C permet d'augmenter le nombre de sites actifs présents dans le catalyseur. Cependant, pour des rapports $Ni/M_T \geq 0,4$, la proportion de sites actifs est la même car la conversion est stable.

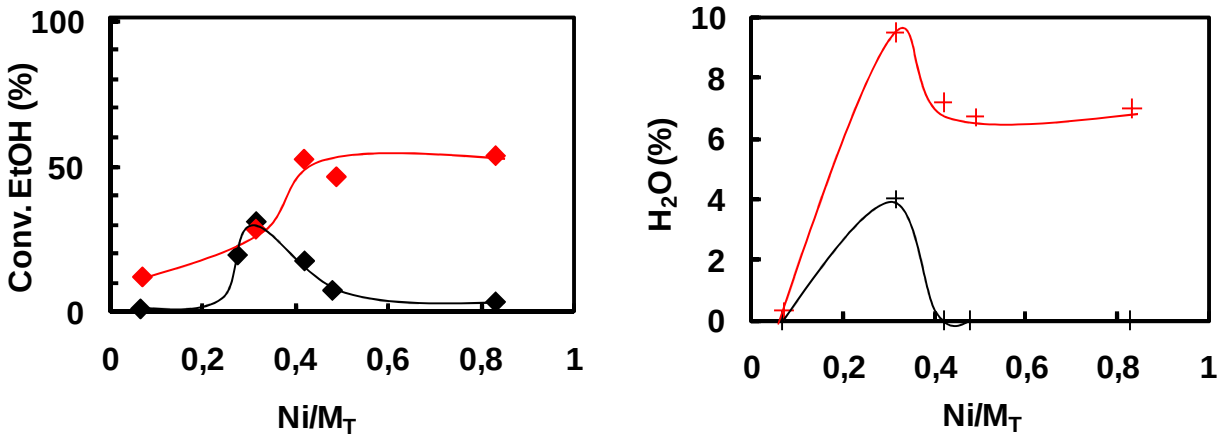


Figure III-18 : Evolution de la conversion d'éthanol et de la conversion d'eau à 250°C en fonction de la teneur en nickel sur les catalyseurs $CeNi_xO_y$ traités sous H_2 à 250°C ($EtOH/H_2O/N_2$ =1/3/3)
(◆, ——) Conv. EtOH, (+, ---) Conv. H_2O
(——) traité à 200°C, (——) traité à 250°C

Tout en gardant à l'esprit qu'il y a une grande incertitude sur l'analyse de l'eau, il est tout de même intéressant d'analyser sa conversion. Celle-ci augmente quand le catalyseur est traité sous H_2 à 250°C, et n'est pas négligeable pour des rapports $Ni/M_T \geq 0,4$. Un optimum est présent pour le même rapport $Ni/M_T = 0,3$ pour des températures de traitement de 200°C et 250°C, cependant la conversion est plus grande pour une température de traitement de 250°C. Donc, augmenter la température de traitement permet d'augmenter le nombre de sites qui activent l'eau, mais le nombre optimal de sites est obtenu pour une teneur en nickel particulière quand Ni/M_T=0,3 ($CeNi_{0,5}O_y$). Sur ce solide particulier ($CeNi_{0,5}O_y$), augmenter la température de traitement de 200°C à 250°C n'a donc pas d'influence sur la conversion en éthanol, mais a une influence sur la conversion en eau. Cependant, l'augmentation de la conversion en eau sur ce catalyseur traité à 250°C, ne se répercute pas sur la distribution de produit. L'incertitude du pic d'eau observé en chromatographie pourrait expliquer ceci.

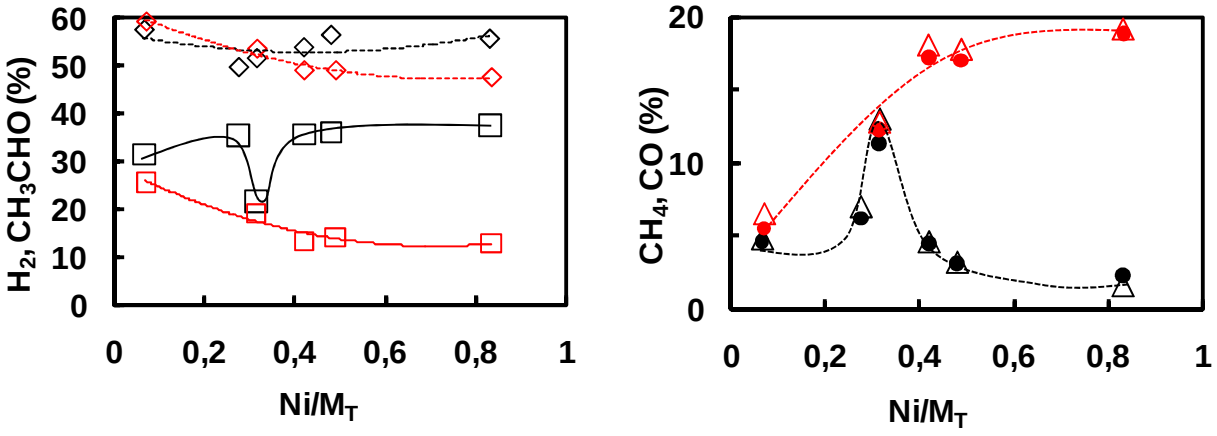


Figure III-19 : Evolution des produits à 250°C en fonction de la teneur en nickel sur les catalyseurs $CeNi_xO_y$ traités sous H_2 à 250°C (EtOH/H_2O/N_2 =1/3/3)
(◇, ---) H_2, (△, ---) CH_4, (●, ---) CO, (□, ——) CH_3CHO, CO_2 (<2%)
(——, ---) traité à 200°C, (——, ---) traité à 250°C

Les principaux produits présentent des allures similaires à la conversion en éthanol quand la teneur en nickel augmente (Figure III-19). Un traitement sous H_2 à 250°C augmente la déshydrogénation de l'éthanol et la décomposition de l'acétaldéhyde. Par contre, la formation en H_2 diminue légèrement. La proportion des produits est quasiment identique pour des rapports Ni/M_T < 0,3, alors que pour des teneurs telles que Ni/M_T > 0,4, la déshydrogénation de l'éthanol et la décomposition de l'acétaldéhyde sont largement favorisées. La proportion de sites actifs permettant ces deux réactions augmente et se stabilise pour des rapports Ni/M_T > 0,4. Les sites actifs présents dans le catalyseur vont donc permettre de déshydrogéner l'éthanol mais aussi de décomposer l'acétaldéhyde (ou l'éthanol).

La sélectivité en H_2 diminue avec la teneur quand les solides sont traités à 200°C, cependant le premier point obtenu avec une teneur très faible correspond à une conversion quasi-nulle. Par contre, la sélectivité en H_2 devient constante à 40% quelque soit la teneur, une fois les catalyseurs traités à 250°C. Le rendement en H_2 augmente et se stabilise aussi pour des rapports Ni/M_T > 0,4, montrant aussi que les sites actifs se trouvent en plus grande quantité et en nombre constant dans les catalyseurs à fortes teneurs en nickel (Ni/M_T compris entre 0,4 et 0,8) et traités à 250°C (Figure III-20). Le nombre de site actif semble donc optimal à 250°C.

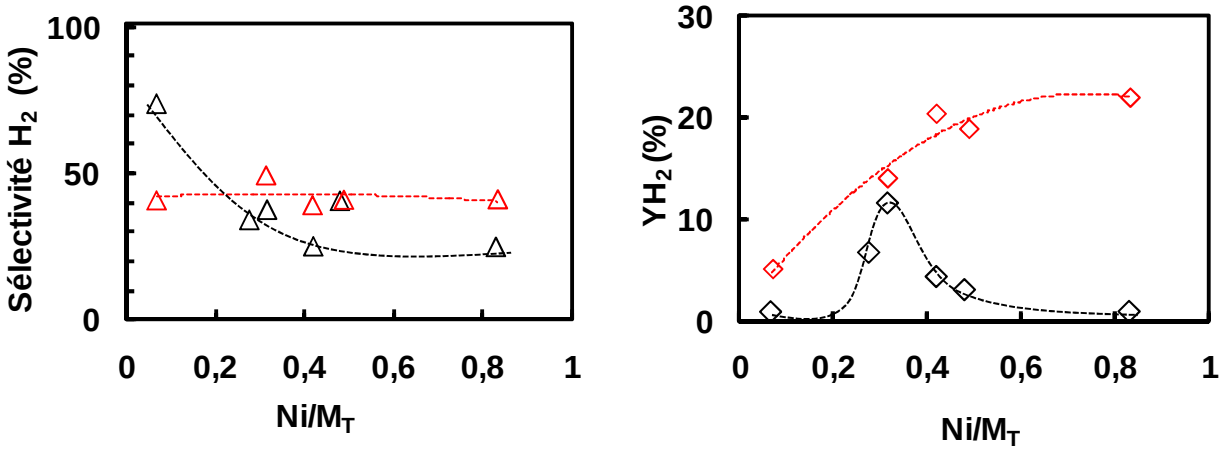


Figure III-20 : Variation de la sélectivité et du rendement en hydrogène à 250°C en fonction de la teneur en nickel sur les catalyseurs $CeNi_xO_y$ traités sous H_2 à 250°C ($EtOH/H_2O/N_2$ =1/3/3)
(△, ---) Sélectivité H_2, (□, ---) Production H_2
(---) traité à 200°C, (---) traité à 250°C

L'activité en H_2 par moles de nickel est présentée sur la Figure III-21. L'étude des catalyseurs $CeNi_xO_y$ au laboratoire a permis de confirmer l'existence d'une solution solide de nickel-cérium et de petites particules de NiO non-visibles en DRX. Il a aussi été montré que la proportion de solution solide était maximale pour une teneur en nickel telle que le rapport Ni/M_T = 0,33 ($CeNi_{0,46}O_y$) [146]. Il a été montré lors de l'étude de l'oxydation partielle du méthane sur ces catalyseurs qu'un optimum d'activité apparaissait pour un rapport Ni/M_T = 0,35 quand les solides $CeNi_xO_y$ étaient traités sous H_2 à 200°C [117]. Lors de l'étude de la réaction de vaporeformage de l'éthanol, nous avons remarqué qu'une température de traitement de 200°C permettait de créer un nombre de sites optimal pour un rapport Ni/M_T = 0,3 (Figure III-41).

De plus, l'activité par moles de nickel des catalyseurs traités à 250°C montre que seule une partie du nickel est actif étant donné que l'activité du catalyseur par atome de nickel diminue quand la teneur en nickel augmente. De plus, nous avons vu dans le chapitre précédent, que la TPR du catalyseur de très faible teneur en nickel, ne présente qu'un seul pic de réduction entre 200°C et 300°C. Ce pic a été attribué à la réduction de la solution-solide et des petites particules de nickel. En conjuguant les deux résultats obtenus, il se pourrait que les petites particules de NiO et la solution solide de nickel-cérine soit responsable de l'activité globale du catalyseur à basse température. Cependant, dans la littérature N. Palmeri affirme que les plus petites particules sont moins actives que les plus grosses et aussi moins stables. Mais son étude s'est portée à haute température et sur un catalyseur Rh/MgO [30].

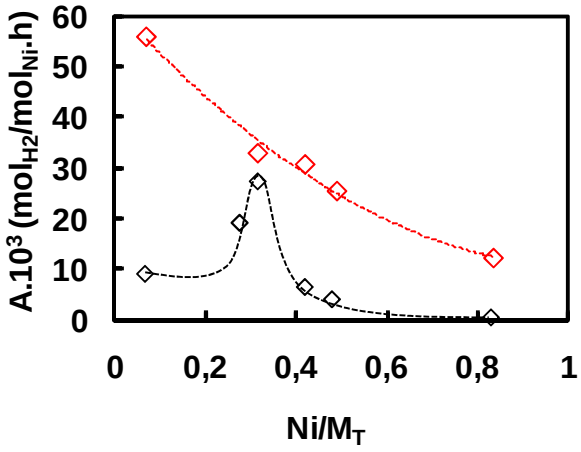


Figure III-21 : Evolution l'activité en H_2 par mol de nickel à 250°C en fonction de la teneur en nickel sur les catalyseurs $CeNi_xO_y$ traités sous H_2 à 250°C (EtOH/H_2O/N_2 =1/3/3)
(---) traité à 200°C, (---) traité à 250°C

L'étude de la température de traitement montre que ce paramètre est très important pour obtenir une conversion importante d'éthanol à 250°C. L'état partiellement réduit du catalyseur est primordial pour la transformation de l'éthanol à basses températures. Dans la littérature sur le réformage de l'éthanol, il y a peu d'études sur l'influence poussée de ce paramètre. Généralement les auteurs traitent leurs catalyseurs sous H_2 pour réduire leur phase active au degré métal (après évaluation de la réductibilité du catalyseur en TPR sous H_2), mais il faut rappeler que la plupart des auteurs étudient la réaction de vaporeformage de l'éthanol à des températures supérieures à 400°C, où généralement la phase active utilisée est d'avantage réduite.

III.2. Etude des catalyseurs ternaires $CeNi_xZr_{0.43}O_y$

Après l'étude de l'influence de l'état oxydé et de l'état partiellement réduit des catalyseurs binaires $CeNi_xO_y$, du zirconium a été ajouté au solide en proportion égale pour chaque teneur. Les catalyseurs $CeNi_xO_yZr_{0,43}O_y$ sont aussi étudiés à l'état oxydé et à l'état partiellement réduit sur la réaction de vaporeformage. Il a été reporté dans la littérature par H.S. Roh qu'une structure cubique contenant une proportion de cérium plus grande par rapport à la zircone donne une plus grande mobilité des espèces oxygène et de meilleures performances catalytiques [54]. De plus, il est souvent montré que le zirconium en addition à CeO_2 diminue la quantité de CO produit à des températures comprises entre 400°C et 500°C [52].

III.2.1. Etude des catalyseurs ternaires $CeNi_xZr_{0.43}O_y$ calcinés

Les catalyseurs ternaires calcinés sont étudiés à l'état stationnaire après 5h de réaction et montrent, tout comme les catalyseurs binaires, une très bonne stabilité. Les principaux produits sont H_2, CO_2, CO, CH_4, CH_3CHO, acétone et l'éthylacétate. Les produits minoritaires C_2H_4, C_2H_6, C_3H_6 et CH_3COOH représentent moins de 1% du total des produits présents dans la phase gaz et ne sont pas reportés.

La Figure III-22 reporte l'évolution de la conversion des réactifs et la distribution des produits du catalyseur $CeNi_2Zr_{0.43}O_y$ calciné en fonction de la température. La conversion augmente avec la température et la formation d'H_2 apparait à partir de 300°C. L'acétone et l'éthylacétate sont présents à basses températures. Les réactions mises en jeu à basses températures sont : la déshydrogénation de l'éthanol (Equation III-2), l'aldolcondensation pour former de l'acétone (Equation III-4) et la formation d'un hémiacétal produisant de l'éthylacétate (Equation III-3). A 440°C une conversion totale est obtenue avec 45% H_2, 21% CO_2, 32% CH_4 et 1% CO dans la phase gaz.

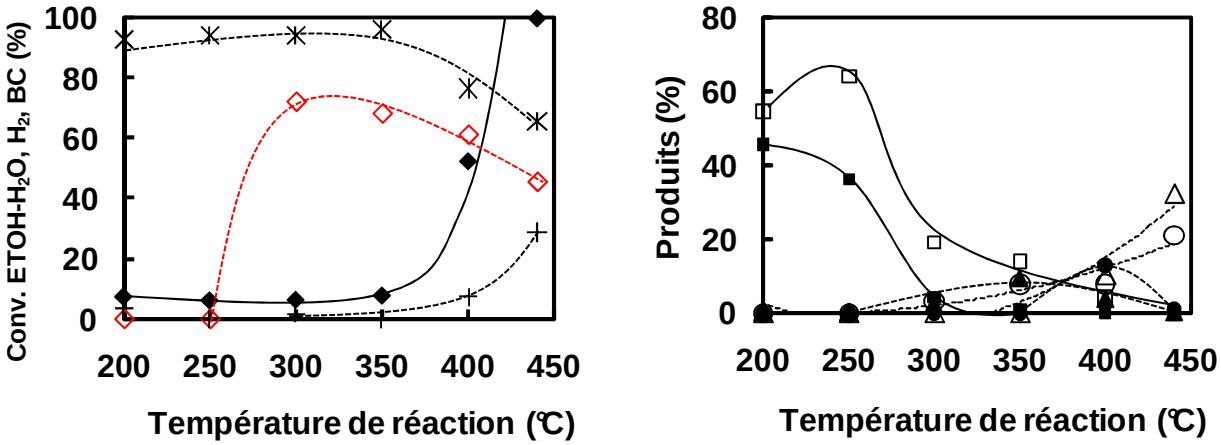


Figure III-22: Evolution de la conversion des réactifs et des produits en fonction de la température de réaction sur le catalyseur $CeNi_2Zr_{0.43}O_y$ calciné ($EtOH/H_2O/N_2$ =1/3/3)
(◆, ——) Conv. EtOH, (◇, ---) H_2, (○, ---) CO_2, (△, ---) CH_4, (●, ---) CO, (□, ——) CH_3CHO, (▲, ——) acétone, (■, ——) éthylacétate, (+, ---) Conv. H_2O, (✳, ---) BC

III.2.2. Etude des catalyseurs ternaires $CeNi_xZr_{0.43}O_z$ traités sous H_2

Les catalyseurs ternaires traités sous H_2 sont aussi étudiés à l'état stationnaire après 5h de réaction et montrent une bonne stabilité pendant les 5h de réaction. Les principaux produits obtenus sont H_2, CO_2, CO, CH_4, CH_3CHO. Les produits minoritaires observés, C_2H_4, C_2H_6, C_3H_6 et CH_3COOH, acétone et l'éthylacétate, représentent moins de 1% du total des produits présents dans la phase gaz et ne seront pas reportés.

Une fois traité sous H_2, le catalyseur $CeNi_2Zr_{0.43}O_y$ reporté sur la Figure III-23 à titre d'exemple, montre une augmentation de la conversion en éthanol quand la température augmente, avec un optimum de conversion à 250°C. L'H_2 est présent à 200°C et 250°C et la distribution des produits montre la présence de CH_3CHO, CH_4 et CO. Les réactions mises en jeu à basses températures sont : la réaction de déshydrogénation de l'éthanol (Equation III-2) suivie d'une décomposition de CH_3CHO (Equation III-5) ou de l'éthanol. A 400°C, la conversion en éthanol est totale avec 41% H_2, 22% CO_2, 35% CH_4 et 2% CO.

L'évolution globale de la conversion et de la distribution de produits est retrouvée sur les catalyseurs ternaires. L'influence de la teneur en nickel sera analysée de manière plus précise plus loin dans ce chapitre en comparant de manière simultanée l'influence des différents paramètres (comparaison binaires et ternaires).

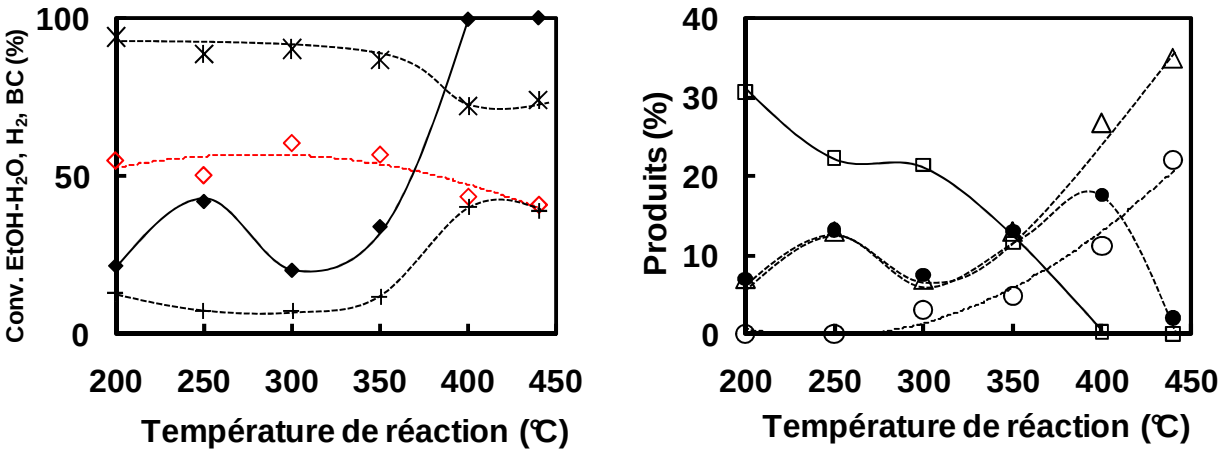


Figure III-23 : Evolution de la conversion des réactifs et des produits en fonction de la température de réaction sur le catalyseur $CeNi_2Zr_{0,43}O_y$ traité à 250°C (EtOH/H_2O/N_2 =1/3/3)
(◆, ——) Conv. EtOH, (◇, ---) H_2, (○, ---) CO_2, (△, ---) CH_4, (●, ---) CO, (□, ——) CH_3CHO, (▲, ——) acétone, (■, ——) éthylacétate, (+, ---) Conv. H_2O, (✳, ---) BC

Les catalyseurs à base de cérine-zircone sont très étudiés dans la littérature, quelques résultats sont reportés à hautes températures. Les catalyseurs Rh/CeO_2-ZrO_2 montre une conversion de 90%-95% à 600°C-700°C [25,32] et sur des catalyseurs $Ni-CeO_2$-ZrO_2, D. Srivinas montre une conversion de 95% à 550°C [127].

A basses températures (<500°C), J.P.Breen reporte des catalyseurs Pt/CeO_2-ZrO_2, Rh/CeO_2-ZrO_2 montrant des conversions en éthanol de 30% et 60% respectivement, à 450°C [25]. Cependant, H.S.Roh reporte une conversion totale à 450°C sur un catalyseur Rh/CeO_2-ZrO_2 en utilisant une masse de 50 mg [54,55], ce qui est 4 fois moins élevé que la masse utilisée dans la présente étude. Ce

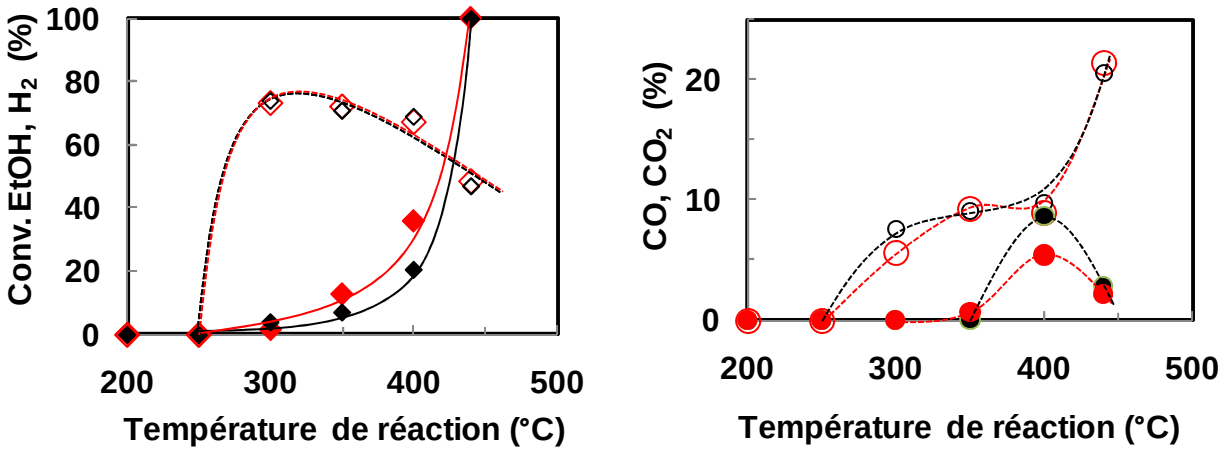
catalyseur est sans doute meilleur, mais il faut noter que le débit gazeux et le rapport molaire H_2O/EtOH sont plus élevés, ce qui diminue la concentration d'éthanol introduite et favorise certainement la conversion en éthanol. Les catalyseurs Ni/CeO_2-ZrO_2, synthétisés par P. Biswas, montrent des conversions de 40% environ à 400°C avec 100 mg de catalyseur et un rapport molaire H_2O/EtOH plus élevé. Les performances de ses catalyseurs semblent inférieures aux performances du catalyseur $CeNi_2Zr_{0,43}O_y$ étudié, à 400°C [81]. Pour pouvoir réellement comparer, il faudrait tester le catalyseur de la présente étude avec des masses équivalentes (100-50mg) à hautes températures. Ce qui n'était pas l'objectif premier de ce travail.

III.3. Influence du zirconium dans le solide

Afin d'évaluer l'influence de l'ajout de zirconium sur la conversion et la distribution de produits, les catalyseurs binaires $CeNi_xO_y$ et les catalyseurs ternaires $CeNi_xZr_{0,43}O_y$ à l'état oxydé sont comparés.

III.3.1. La température de réaction

L'étude comparative en fonction de la température de réaction est effectuée sur le catalyseur binaire $CeNi_{0,72}O_y$ (Ni/M_T=0,42) et le catalyseur $CeNi_1Zr_{0,4}O_y$ (Ni/M_T=0,4) car ces deux catalyseurs présentent des teneurs en nickel équivalentes et permettent ainsi d'évaluer précisément l'influence du zirconium dans la gamme de température étudiées.



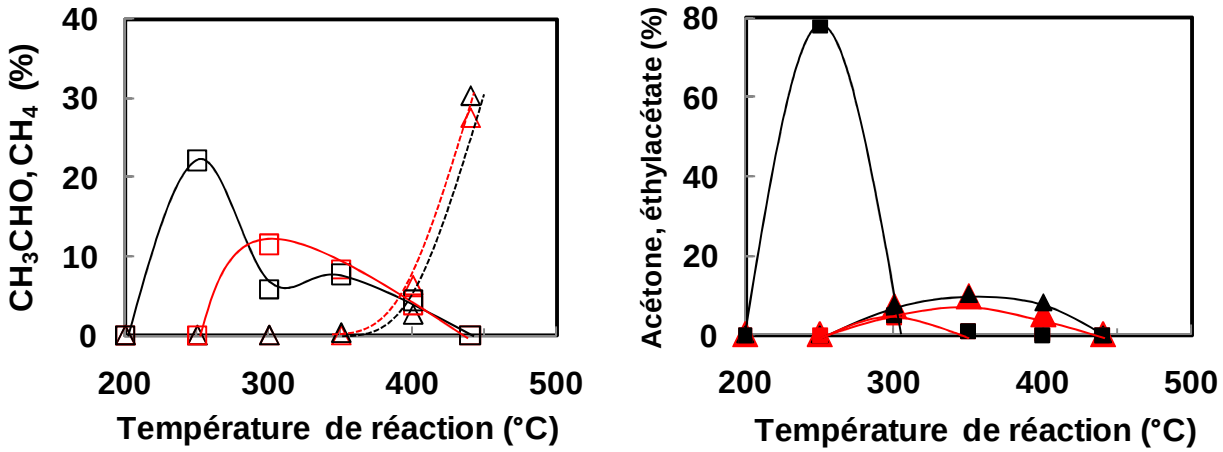


Figure III-24 : Evolution de la conversion d'éthanol et des différents produits en fonction de la température de réaction sur les catalyseurs calcinés $CeNi_{0,72}O_y$ (Ni/M_T= 0,42) et le $CeNi_1Zr_{0,43}O_y$ (Ni/M_T= 0,4) ($EtOH/H_2O/N_2$ =1/3/3)
(◆, ——) Conv. EtOH, (◇, ---) H_2, (○, ---) CO_2, (△, ---) CH_4, (●, ---) CO, (□, ——) CH_3CHO, (▲, ——) acétone (——,---) $CeNi_{0,72}O_y$, (——,---) $CeNi_1Zr_{0,43}O_y$

En regardant la Figure III-24, il est clair que la conversion en éthanol et l'H_2 formé suivent exactement la même évolution pour les deux catalyseurs. Les différents produits suivent aussi la même évolution quelque soit le catalyseur utilisé, sauf pour la formation d'éthylacétate et d'acétaldéhyde qui sont en proportion plus élevée dans la phase gaz sur le catalyseur ternaire ou binaire respectivement, à basses températures, mais la conversion sur les deux solides testés est très faible.

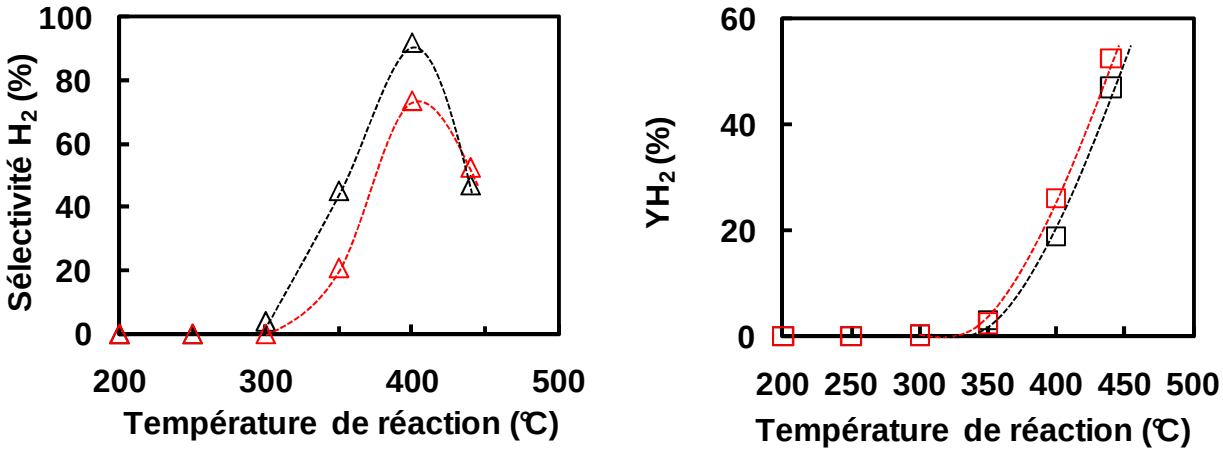


Figure III-25 : Variation de la sélectivité et de la productivité en hydrogène en fonction de la température de réaction sur les catalyseurs calcinés $CeNi_{0,72}O_y$ (Ni/M_T= 0,42) et le $CeNi_1Zr_{0,43}O_y$ (Ni/M_T= 0,4) ($EtOH/H_2O/N_2$ =1/3/3)
(△, ---) Sélectivité H_2, (□, ---) Production H_2
(---) $CeNi_{0,72}O_y$, (---) $CeNi_1Zr_{0,43}O_y$

Par contre la sélectivité en H_2 montre que le catalyseur $CeNi_{0,72}O_y$ est plus sélectif en H_2 entre 300°C et 400°C. A partir, de 440°C, les courbes se rejoignent lorsque la conversion totale est

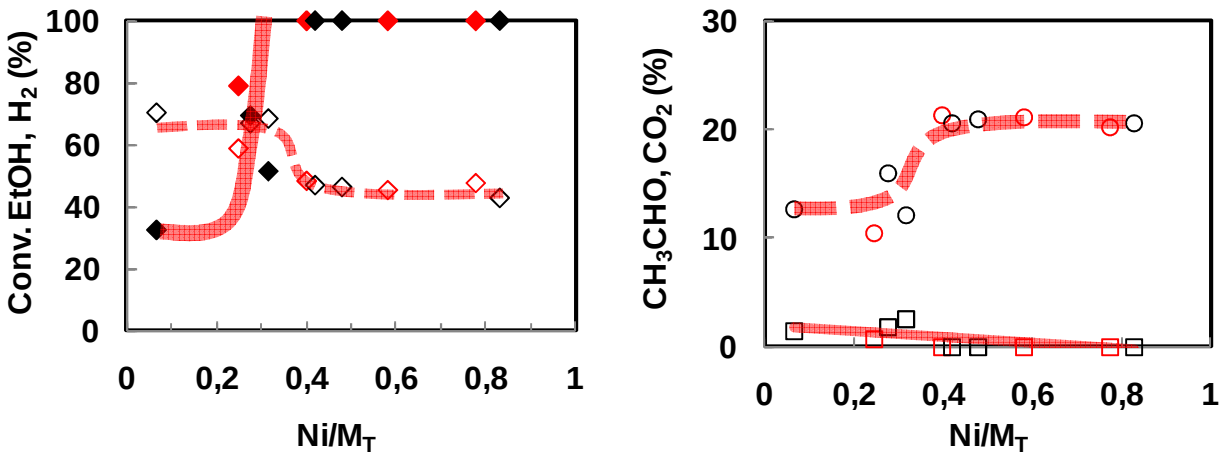
obtenue pour les deux solides. L'ajout de zirconium dans le solide à l'état oxydé a donc un léger effet négatif sur la sélectivité en H_2. Cependant, le rendement d'H_2 montre des évolutions identiques (Figure III-25).

Dans la littérature du réformage de l'éthanol, les composés cérine-zircone sont parfois plus amenés à convertir CO en CO_2 quand la zircone est présente au sein du support (à 400°C). Mais, dans notre cas, la proportion de CO change très peu à 400°C-440°C (températures où le water-gaz-shift pourrait être prépondérant). Globalement, l'ajout de zirconium au catalyseur ne modifie pas les sites actifs présents à basses températures et à hautes températures.

III.3.2. La teneur en nickel

La comparaison des catalyseurs binaires et ternaires à l'état oxydé est présentée à haute température de réaction (440°C). La Figure III-26 montre que l'activité des différents catalyseurs augmente avec la teneur en nickel. La conversion en éthanol sur les catalyseurs binaires et ternaires semble suivre la même évolution. De plus, pour des solides ayant des rapports Ni/M_T>0,4, la conversion est totale et ceci quelque soit le type le catalyseur.

L'évolution des produits et la sélectivité en H_2 en fonction de la teneur en nickel sont comparées sur la Figure III-26, même si rappelons le, la conversion est totale pour des rapports Ni/M_T>0,4. Les produits suivent aussi la même tendance indépendamment du catalyseur utilisé. Ainsi, pour des rapports Ni/M_T>0,4, la conversion est totale et montre la formation de 45% d'H_2, 20% de CO_2, 2% de CO et 30% de CH_4, quelque soit le solide utilisé.



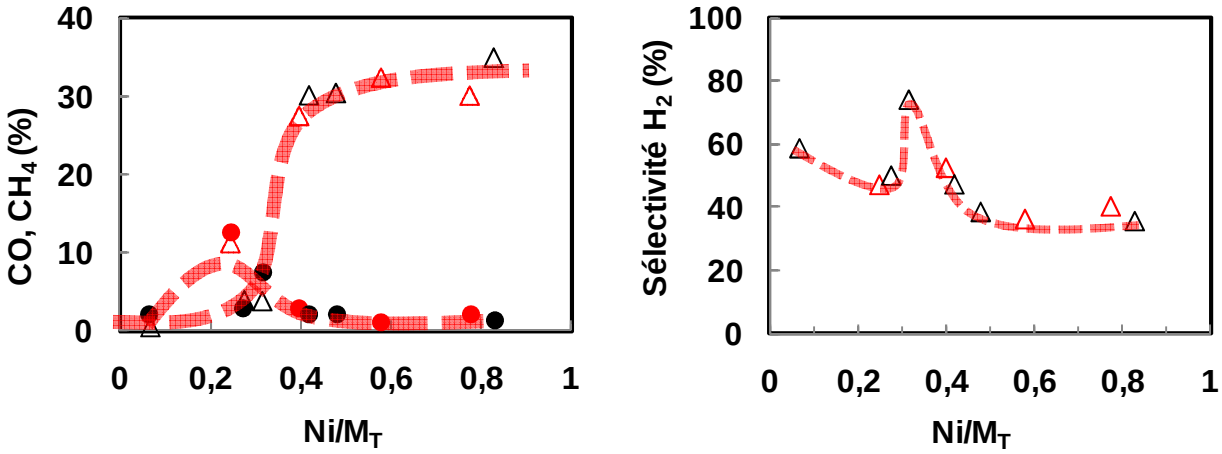


Figure III-26 : Variation de la conversion d'éthanol, des produits et de la sélectivité en H_2 en fonction de la teneur en nickel pour une température de réaction de 440°C (EtOH/H_2O/N_2 =1/3/3)
(◆, ——) Conv. EtOH, (◇, ---) H_2, (○, ---) CO_2, (△, ---) CH_4 – sélectivité H_2, (●, ---) CO, (□, ——) CH_3CHO (——,---) $CeNi_xO_y$, (——, ---) $CeNi_xZr_{0,43}O_y$

La Figure III-27 reporte deux types de productivité en H_2, par gramme de catalyseur et par moles de nickel. La productivité par gramme obtenue sur les catalyseurs binaires et ternaires montre des allures similaires. La productivité augmente puis se stabilise à partir des rapports $Ni/M_T > 0,3$. A partir de rapport $Ni/M_T > 0,8$, la productivité en H_2 diminue drastiquement.

De plus, la productivité en H_2 par moles de nickel, diminue quand la teneur en nickel augmente (même quand la conversion est totale). Pour des teneurs Ni/M_T entre 0,066 et 0,6, la productivité des catalyseurs binaires et ternaires se superpose très bien quand la teneur en nickel augmente.

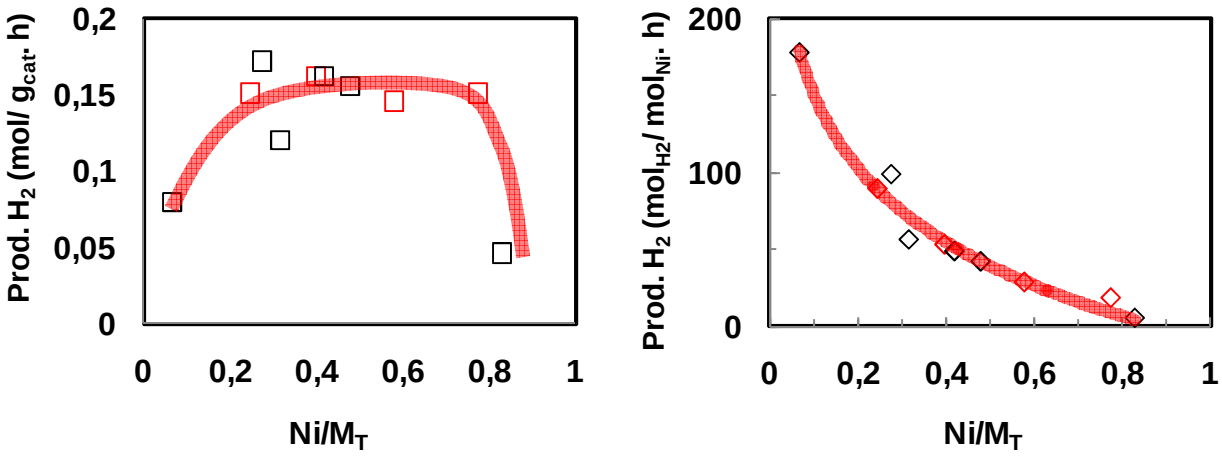


Figure III-27 : Variation de la productivité en hydrogène en fonction de la teneur en nickel pour une température de réaction de 440°C (EtOH/H_2O/N_2 =1/3/3)
(---) $CeNi_xO_y$, (---) $CeNi_xZr_{0,43}O_y$

La Figure III-28 présente le rendement en H_2, ainsi que l'activité par moles de nickel. Le rendement en H_2 ne subit pas de changement majeur quand le zirconium est ajouté. L'activité par moles de nickel montre que les sites actifs présents sur le catalyseur sont les mêmes et en proportion optimale pour une faible teneur en nickel. Ainsi, le nickel ajouté sur les teneurs plus élevées n'augmente pas le nombre de sites actifs sur les catalyseurs $CeNi_xO_y$ et $CeNi_xZr_{0,43}O_y$.

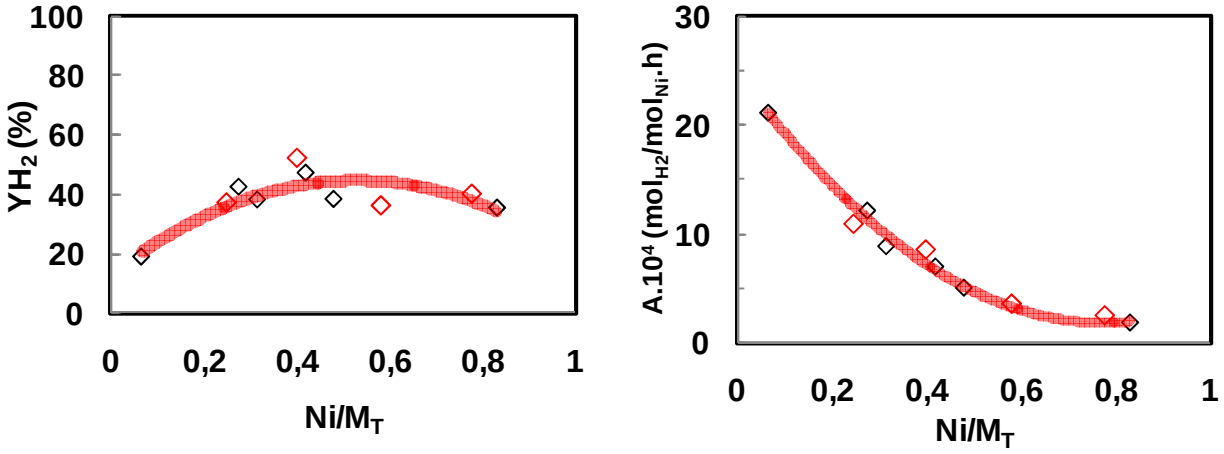


Figure III-28 : Evolution du rendement et de l'activité par atome de nickel en fonction de la teneur en nickel pour une température de réaction de 440°C (EtOH/H_2O/N_2 =1/3/3)
(---) $CeNi_xO_y$, (---) $CeNi_xZr_{0,43}O_y$

Il n'y a pas de différence visible sur les deux types de catalyseurs à l'état calciné. L'ajout de zirconium ne change donc pas les sites actifs présents dans les solides et n'a donc aucun impact sur les produits de réaction à 440°C.

III.4. Comparaison des catalyseurs $CeNi_xO_y$ et $CeNi_xZr_{0,43}O_y$ traités sous H_2

La comparaison des catalyseurs binaires et ternaires à l'état partiellement réduit a été étudiée. Comme lors de la comparaison des catalyseurs oxydés, nous comparons en fonction de la température deux catalyseurs (binaire et ternaire) ayant des teneurs en nickel similaires.

III.4.1. Etude sur la température de réaction

La conversion en éthanol des catalyseurs binaires et ternaires de teneur équivalente (Ni/M_T =0,4) et à l'état réduit est reporté sur la Figure III-29. Les catalyseurs présentent des allures de courbes similaires avec un optimum de conversion présent à une température de réaction de 250°C.

A des températures de traitement équivalentes, les catalyseurs binaires sont plus actifs que les catalyseurs ternaires.

Aussi, nous voyons que le catalyseur ternaire traité à 250°C et le catalyseur binaire traité à 200°C présentent des évolutions quasi identiques. Les sites actifs nécessaires à la conversion de l'éthanol sont donc en quantité égale sur les deux catalyseurs.

Enfin, nous constatons que le solide $CeNi_1Zr_{0,43}O_y$ traité à 200°C a une allure de la conversion qui se rapproche plus du solide ternaire oxydé. Les sites actifs permettant la conversion de l'éthanol ne sont donc pas encore créés.

Le zirconium semble avoir un effet négatif sur l'activité du catalyseur pour les températures de traitement étudiées.

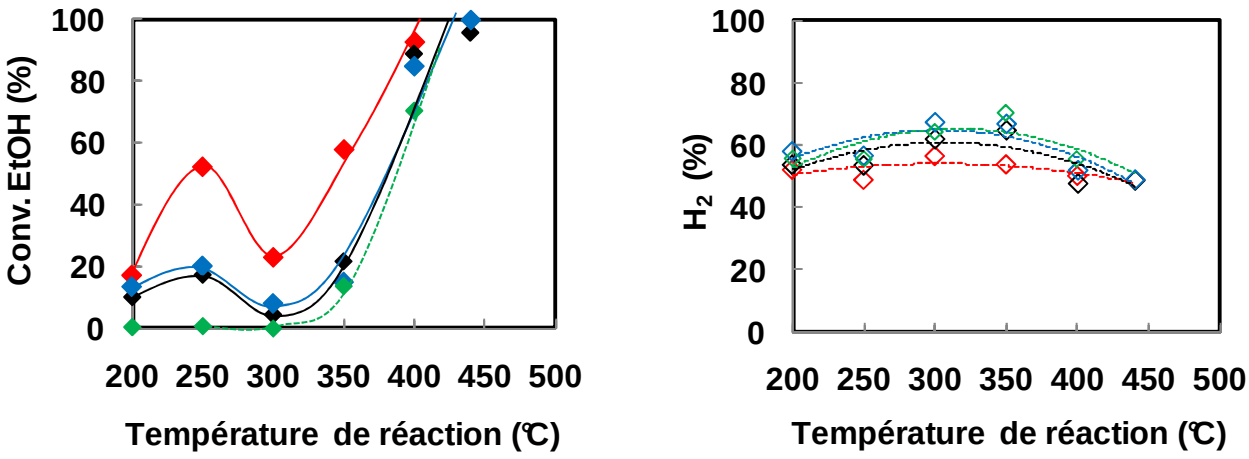


Figure III-29 : Evolution de la conversion d'éthanol et de la formation d'H_2 en fonction de la teneur en nickel à 250°C sur les catalyseurs $CeNi_{0,72}O_y$ (Ni/M_T= 0,42) et $CeNi_1Zr_{0,43}O_y$ (Ni/M_T= 0,4) traités sous H_2 ($EtOH/H_2O/N_2$ =1/3/3)
(◆, ——) Conv. EtOH, (◇, ---) H_2
(——,---) $CeNi_{0,72}O_y$ traité à 200°C, (——, ---) $CeNi_{0,72}O_y$ traité à 250°C, (——, ---) $CeNi_1Zr_{0,43}O_y$ traité à 200°C, (——, ---) $CeNi_1Zr_{0,43}O_y$ traité à 250°C

La distribution des produits (Figure III-30) montre des tendances similaires à celles présentées sur la figure précédente. Le catalyseur $CeNi_{0,72}O_y$ traité sous H_2 à 250°C montre à basse température une meilleure décomposition de l'acétaldéhyde que les autres catalyseurs.

Par contre, quand nous comparons le catalyseur $CeNi_{0,72}O_y$ traité à 200°C et le catalyseur $CeNi_xZr_{0,43}O_y$ traité à 250°C, nous remarquons que la décomposition de l'acétaldéhyde est favorisée sur le catalyseur ternaire par rapport au catalyseur binaire, pour des conversions en éthanol qui sont identiques.

Enfin, il est intéressant de voir qu'à haute température (440°C) les courbes se rejoignent comme pour les catalyseurs non-traités (à l'état oxydé). Les catalyseurs binaires et ternaires présentent donc à hautes températures les mêmes sites actifs quelque soit leur degré de réduction au début du test catalytique.

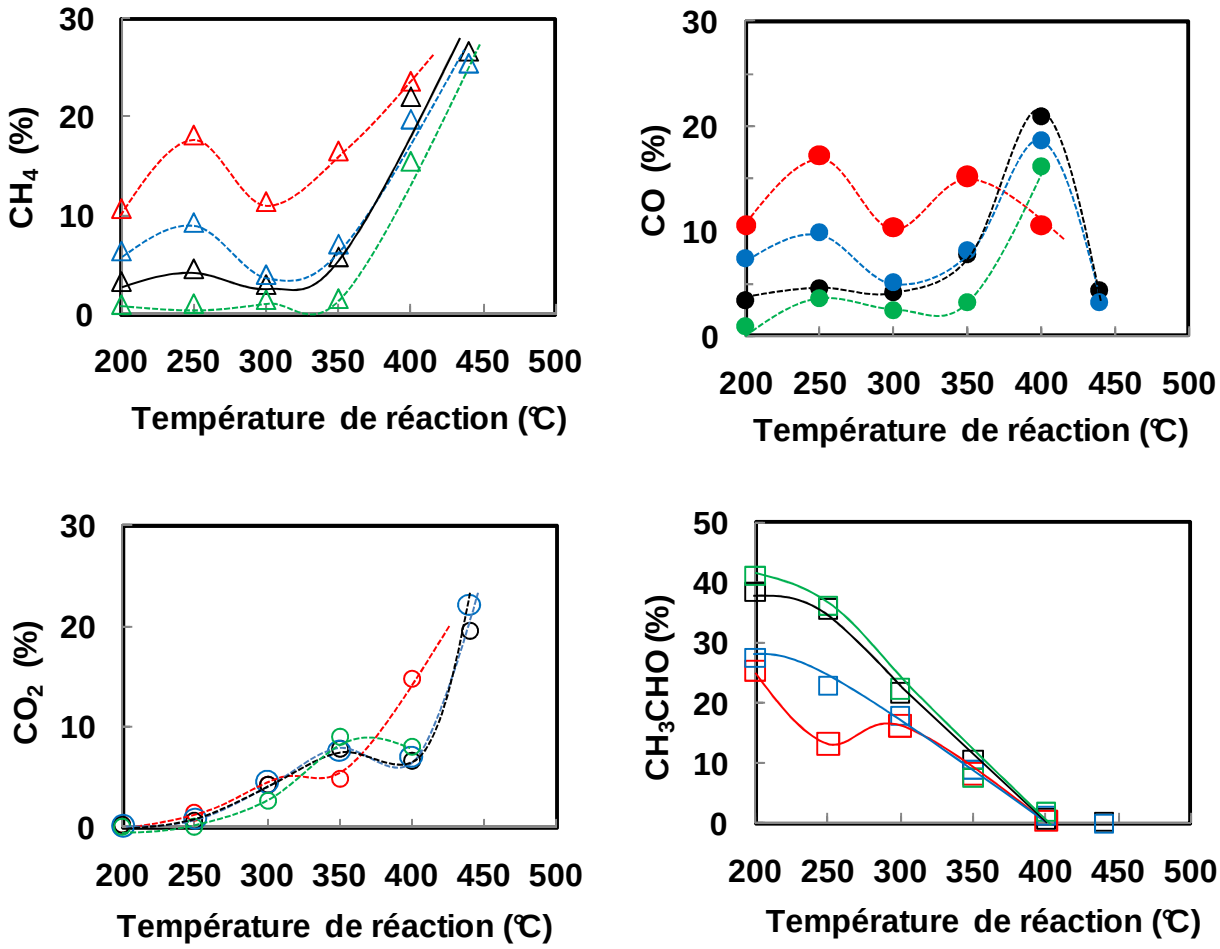


Figure III-30: Evolution des produits en fonction de la teneur en nickel à 250°C sur les catalyseurs $CeNi_{0,72}O_y$ (Ni/M_T= 0,42) et $CeNi_1Zr_{0,43}O_y$ (Ni/M_T= 0,4) traités sous H_2 ($EtOH/H_2O/N_2$ =1/3/3)
(○) CO_2, (△) CH_4, (●) CO, (□) CH_3CHO
(——,---) $CeNi_{0,72}O_y$ traité à 200°C, (——, ---) $CeNi_{0,72}O_y$ traité à 250°C, (——, ---) $CeNi_1Zr_{0,43}O_y$ traité à 200°C, (——, ---) $CeNi_1Zr_{0,43}O_y$ traité à 250°C

L'interprétation des courbes de sélectivité en H_2 des catalyseurs $CeNi_{0,72}O_y$ et $CeNi_1Zr_{0,43}O_y$ traités à 200°C et 250°C devient très complexe (Figure III-31).

La sélectivité aux températures de réaction de 200°C et 250°C des catalyseurs traités à 200°C ont des résultats assez proches. A 300°C le catalyseur $CeNi_{0,72}O_y$ diminue sa sélectivité en H_2 alors que le catalyseur $CeNi_1Zr_{0,43}O_y$ l'augmente (mais la conversion est très faible). A basses températures la sélectivité en H_2 est très différente selon le solide et leur degré de réduction.

Néanmoins, à 400°C-440°C, les différences de sélectivité sont très faibles, ce qui rejoint l'idée que les sites actifs sont les mêmes à hautes températures.

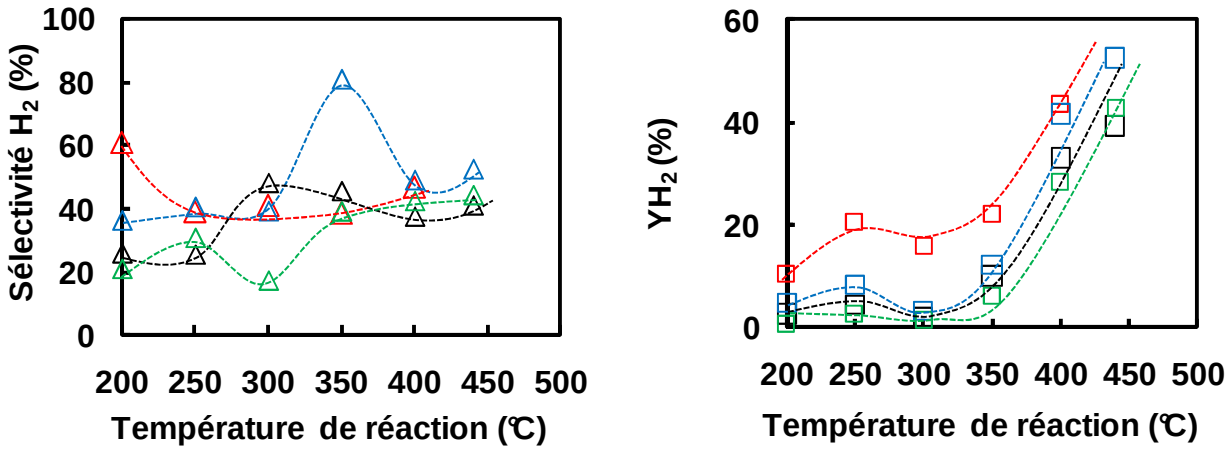


Figure III-31 : Evolution des produits en fonction de la teneur en nickel à 250°C sur les catalyseurs $CeNi_{0,72}O_y$ (Ni/M_T= 0,42) et $CeNi_1Zr_{0,43}O_y$ (Ni/M_T= 0,4) traités sous H_2 ($EtOH/H_2O/N_2$ =1/3/3)
(△, ---) Sélectivité H_2, (□, ---) Production H_2
(---) $CeNi_{0,72}O_y$ traité à 200°C, (---) $CeNi_{0,72}O_y$ traité à 250°C, (---) $CeNi_1Zr_{0,43}O_y$ traité à 200°C, (---) $CeNi_1Zr_{0,43}O_y$ traité à 250°C

Même si la sélectivité en H_2 est complexe, le rendement en H_2 montre des tendances très claires. Le catalyseur $CeNi_{0,72}O_y$ traité à 250°C conduit au meilleur rendement en H_2. Le catalyseur $CeNi_1Zr_{0,43}O_y$ a un rendement légèrement supérieure aux deux catalyseurs réduits à 200°C. L'ajout de zirconium peut donc diminuer les performances catalytiques des catalyseurs à basses températures pour des températures de traitement similaire.

Ainsi, à 400°C-440°C, le catalyseur $CeNi_1Zr_{0,43}O_y$ montre une conversion totale avec une distribution des produits de 50% H_2, 22% CO_2, 3% CO et 25% CH_4.

A haute température (≥ 500°C), J.P.Breen reporte, sur un catalyseur Rh/CeO_2-ZrO_2, 90% de conversion et 70% d'H_2 dans la phase gaz à 700°C et une conversion de 30% à 500°C sur un catalyseur Pt/CeO_2-ZrO_2, en utilisant une masse de 100mg et une dilution plus élevée (N_2/EtOH=7,6) [25]. Alors que lors de l'étude du catalyseur $CeNi_1Zr_{0,43}O_y$, la masse de catalyseur utilisée est de 200mg avec une dilution du mélange gazeux environ deux fois moins élevée (N_2/EtOH=3). De plus, A. Birot obtient une conversion totale à 600°C avec une masse de catalyseur équivalente à celle utilisée lors de l'étude des catalyseurs ternaires, mais dans son cas aucune dilution dans un gaz vecteur n'est appliquée [32].

A basses températures (<500°C), J.P.Breen observe une conversion de 60% et une formation d'H_2 de 65% dans la phase gaz à 450°C sur un catalyseur Rh/CeO_2-ZrO_2 avec 100mg de catalyseur [25]. H.S.Roh montre une conversion totale et un rendement en H_2 de 4,3 $mol_{H2}/EtOH_{int}$ à 450°C sur un catalyseur Rh/CeO_2-ZrO_2 avec 100mg de catalyseur [54]. De plus, Ni-Cu/CeO_2-ZrO_2 de P.Biswas montre une conversion de 91% et un rendement de 2,4 $mol_{H2}/mol_{EtOHconv}$ à 400°C avec 100mg de catalyseur. Cependant, A. Platon reporte une conversion en éthanol de 30% avec un rendement de 2 $mol_{H2}/molEtOH_{conv}$ sur un catalyseur Rh/CeO_2-ZrO_2 en utilisant une masse de 6 mg de catalyseur et une dilution du milieu réactionnel (N_2/EtOH=9) [53].

III.4.2. La teneur en nickel

Nous avons comparé ensuite les catalyseurs binaires et ternaires partiellement réduits en fonction de la teneur en nickel. Le catalyseur $CeNi_1Zr_{0,43}O_z$ traité à 200°C conduit à une activité qui se rapproche plus de celle de l'état oxydé que de l'état réduit. Il n'a donc pas été reporté sur les figures ci-dessous.

Comme on a pu le voir précédemment dans ce chapitre, les catalyseurs $CeNi_xO_y$ traités à 250°C, donnent une meilleure activité pour des teneurs en nickel supérieures ($Ni/M_T > 0,4$).

Les catalyseurs $CeNi_xZr_{0,43}O_y$ traités à 250°C montrent à une température de réaction de 250°C une augmentation de la conversion avec la teneur en nickel avec un optimum de conversion pour une teneur en nickel telle que $Ni/M_T = 0,5$. Aussi, on peut s'apercevoir que la conversion de l'eau obtenue, a une allure similaire aux conversions d'eau reportées sur les catalyseurs $CeNi_xO_y$ traités sous H_2 à 200°C. Enfin, l'optimum de conversion des solides ternaires se trouve à une teneur en nickel plus haute que l'optimum de conversion obtenu sur les catalyseurs $CeNi_xO_y$ traités sous H_2 à 200°C. Nous pouvons donc penser que pour les deux solides traités à deux températures différentes, le même type de site actif est obtenu et que ces sites actifs sont en plus grande quantité sur le ternaire quand la teneur en nickel augmente (Figure III-32).

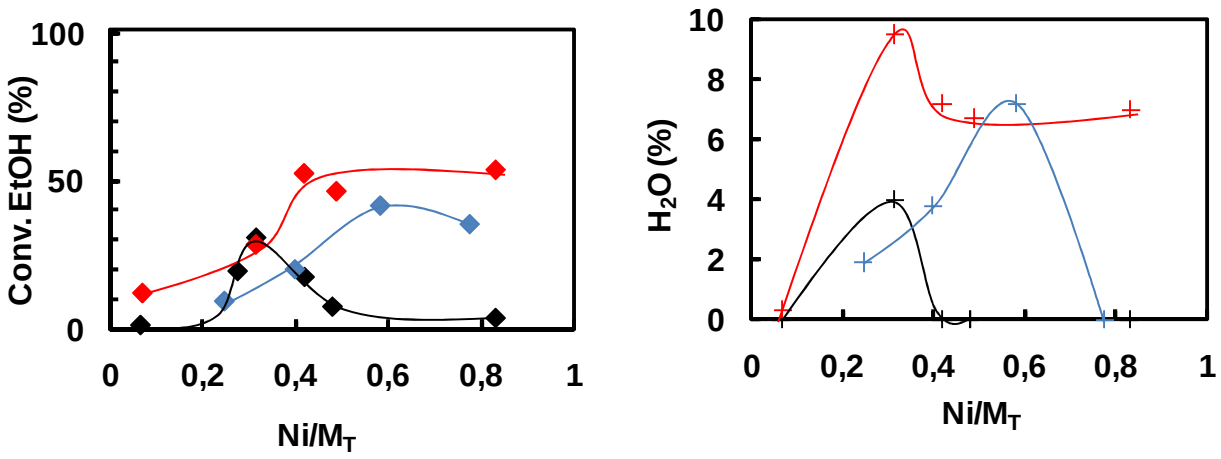
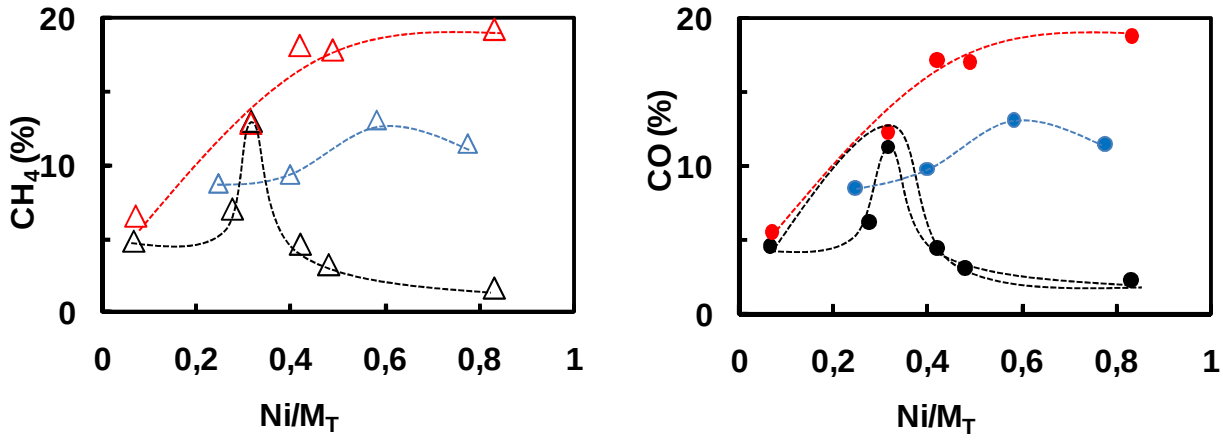


Figure III-32 : Variation de la conversion d'éthanol et d'eau en fonction de la teneur en nickel à 250°C sur les catalyseurs $CeNi_{0,72}O_y$ (Ni/M_T= 0,42) et $CeNi_1Zr_{0,43}O_y$ (Ni/M_T= 0,4) traités sous H_2 ($EtOH/H_2O/N_2$ =1/3/3)
(◆, ——) Conv. EtOH, (+, ——) H_2
(——,---) $CeNi_xO_y$ traité à 200°C, (——, ---) $CeNi_xO_y$ traité à 250°C, (——, ---) $CeNi_xZr_{0,5}O_y$ traité à 250°C

La distribution des produits formés ainsi que la sélectivité en H_2 des catalyseurs ternaires (Figure III-33) peut nous conforter dans l'idée que nous sommes dans un état intermédiaire de réduction par rapport à l'état de réduction des catalyseurs binaires. Car les principaux produits obtenus sont dans des quantités qui se situent toujours entre les catalyseurs $CeNi_xO_y$ traités à 200°C et ceux traités à 250°C, pour des teneurs supérieures $Ni/M_T > 0,4$.



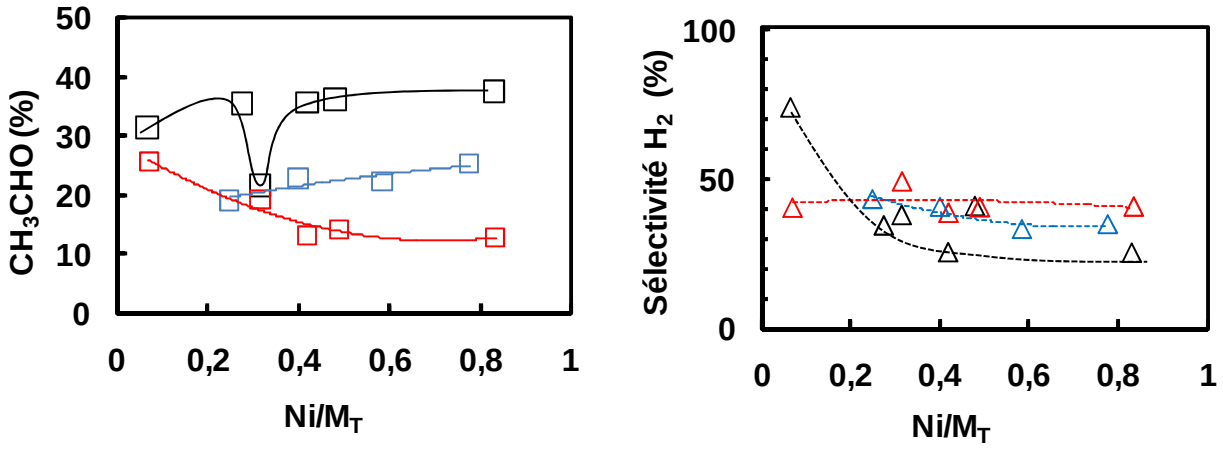


Figure III-33 : Variation des produits en fonction de la teneur en nickel à 250°C sur les catalyseurs $CeNi_{0,72}O_y$ (Ni/M_T= 0,42) et $CeNi_1Zr_{0,43}O_y$ (Ni/M_T= 0,4) traités sous H_2 ($EtOH/H_2O/N_2$ =1/3/3)
(◇, ---) H_2, (△, ---) CH_4 – sélectivité H_2 (●, ---) CO, (□, ——) CH_3CHO, CO_2 (<1%)
(——,---) $CeNi_xO_y$ traité à 200°C, (——, ---) $CeNi_xO_y$ traité à 250°C, (——, ---) $CeNi_xZr_{0,5}O_y$ traité à 250°C

En regardant la productivité par gramme de catalyseur (Figure III-34) nous voyons que les catalyseurs ternaires atteignent une productivité équivalente au catalyseur binaire traité à 250°C, pour des rapports Ni/M_T supérieurs à 0,6.

L'évolution de la productivité d'H_2 par moles de nickel, montre des choses très intéressantes. Les catalyseurs $CeNi_2Zr_{0,43}O_y$ et $CeNi_5Zr_{0,43}O_y$ (Ni/M_T= 0,6 et 0,8) rejoignent la courbe de productivité du catalyseur $CeNi_xO_y$ traité à 250°C. Et le catalyseur $CeNi_1Zr_{0,43}O_y$ rejoint la courbe du catalyseur $CeNi_xO_y$ traité à 200°C.

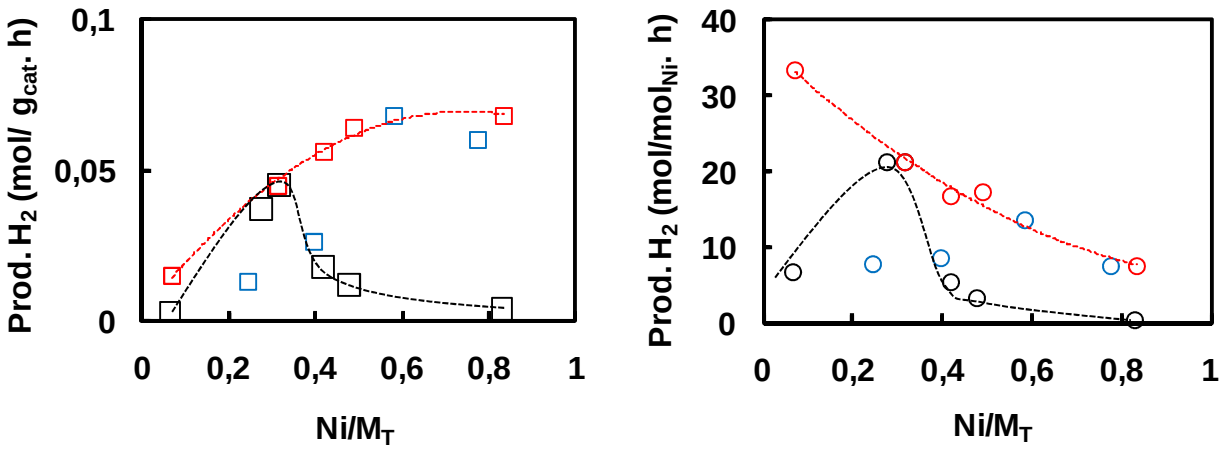


Figure III-34 : Evolution de la productivité en hydrogène à 250°C en fonction de la teneur en nickel sur les catalyseurs $CeNi_xO_y$ et $CeNi_xZr_{0,5}O_y$ traités sous H_2 ($EtOH/H_2O/N_2$ =1/3/3)
(○,□,---) $CeNi_xO_y$ traité à 200°C, (○,□, ---) $CeNi_xO_y$ traité à 250°C, (○,□) $CeNi_xZr_{0,5}O_y$ traité à 250°C

Ceci montre que les catalyseurs ternaires traités à 250°C et de teneur plus grande que 0,6 ont une productivité par mol de nickel qui se rapproche des catalyseurs binaires traités à 250°C et de

teneur égales. Alors que le catalyseur $CeNi_1Zr_{0,43}O_y$ (Ni/M_T=0,4) a une productivité équivalente au catalyseur binaire traité à 200°C et de teneur équivalente.

L'étude du rendement et de l'activité par moles de nickel sur les différents catalyseurs montrent aussi que les solides ternaires ont un rendement intermédiaire aux solides binaires traités à 200°C et 250°C (Figure III-35).

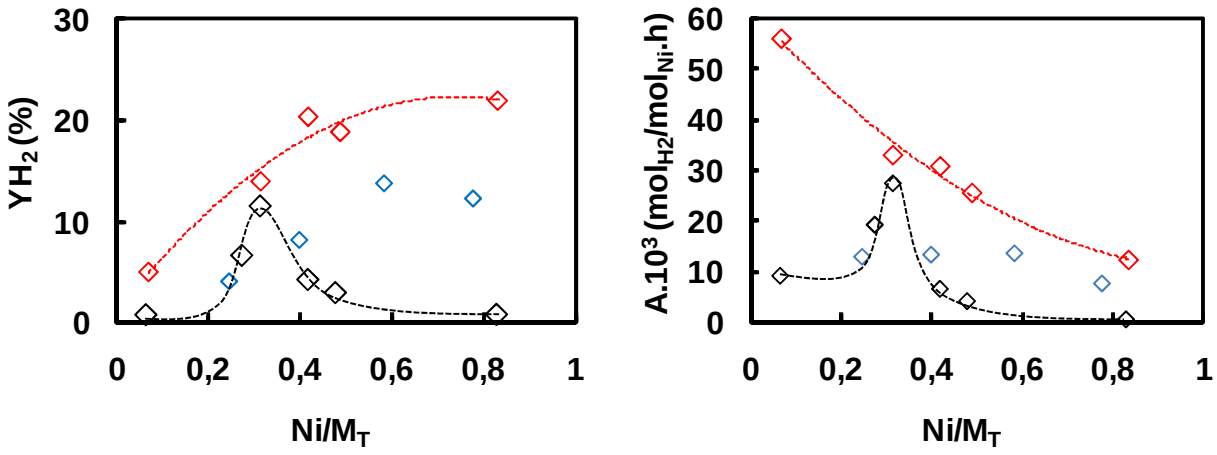


Figure III-35 : Evolution du rendement et de l'activité à 250°C en fonction de la teneur en nickel sur les catalyseurs $CeNi_xO_y$ et le $CeNi_xZr_{0,5}O_y$ traités sous H_2 ($EtOH/H_2O/N_2$ =1/3/3)
(——,---) $CeNi_xO_y$ traité à 200°C, (——, ---) $CeNi_xO_y$ traité à 250°C, (——, ---) $CeNi_xZr_{0,5}O_y$ traité à 250°C

Les solides ternaires sont donc bien dans un état de réduction intermédiaire et n'agissent pas de la même manière selon leur teneur en nickel.

De plus, les catalyseurs binaires et ternaires traités sous H_2 à 250°C, montrent une activité par moles de nickel qui augmente quand la teneur en nickel diminue. Ceci permet de montrer que seulement une partie du nickel est actif dans les catalyseurs.

III.5. Influence du traitement sous H_2

Pour vérifier l'hypothèse que les solides ternaires $CeNi_xZr_{0,5}O_y$ traités sous H_2 sont dans un état réduit non optimal par rapport aux solides binaires $CeNi_xO_y$, nous avons étudié l'influence de la température de traitement sur le catalyseur $CeNi_1Zr_{0,43}O_y$ pour une température de réaction de 250°C. Les résultats ont ensuite été comparés aux résultats obtenus sur le $CeNi_{0,72}O_y$ (rapport Ni/M_T et proportion de Ni équivalents) à la même température de réaction.

La Figure III-36 montre l'évolution de la conversion en fonction de la température de traitement sur le $CeNi_1Zr_{0,43}O_y$ et le $CeNi_{0,72}O_y$. La Figure III-37 représente les TPR des deux composés.

Nous avons montré, précédemment dans ce chapitre, que l'activité du catalyseur $CeNi_{0,7}O_y$ suivait la même tendance que le premier pic de sa TPR. De la même façon, l'activité du catalyseur $CeNi_1Zr_{0,43}O_y$ suit aussi l'évolution du premier pic de sa TPR. Un traitement sous H_2 de 299°C (maximum du premier pic TPR) permet d'obtenir un maximum de conversion.

De plus, les pics de réduction du catalyseur ternaire sont décalés à plus haute température. Enfin, après les optimums de conversion, la conversion diminue dans les deux cas.

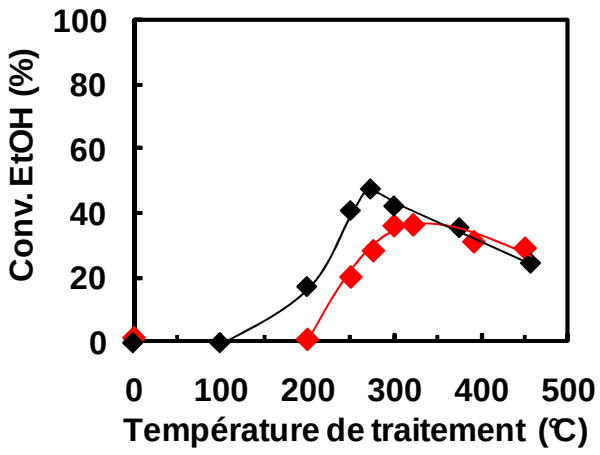


Figure III-36 : Evolution de la conversion d'éthanol en fonction de la température de traitement sous H_2 à 250°C ($EtOH/H_2O/N_2$ =1/3/3)
(——) $CeNi_{0,72}O_y$ (Ni/M_T=0,419)
(——) $CeNi_1Zr_{0,43}O_y$ (Ni/M_T=0,4)

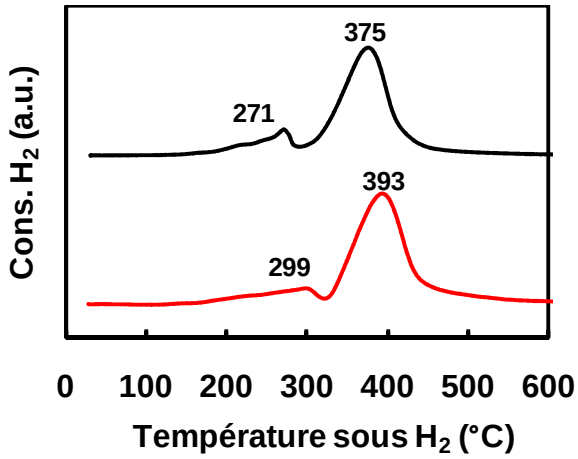


Figure III-37 : TPR des deux catalyseurs étudiés
(——) $CeNi_{0,72}O_y$ (Ni/M_T=0,419)
(——) $CeNi_1Zr_{0,43}O_y$ (Ni/M_T=0,4)

La formation d'H_2 est stable dans les deux cas étudiés, mais légèrement supérieure sur le catalyseur ternaire pour certaines températures de traitement. Mais ceci est dû à une déshydrogénation de l'éthanol ou à une décomposition de l'éthanol légèrement défavorisée sur des températures de traitement comprise entre 200°C et 320°C (Figure III-36, Figure III-38).

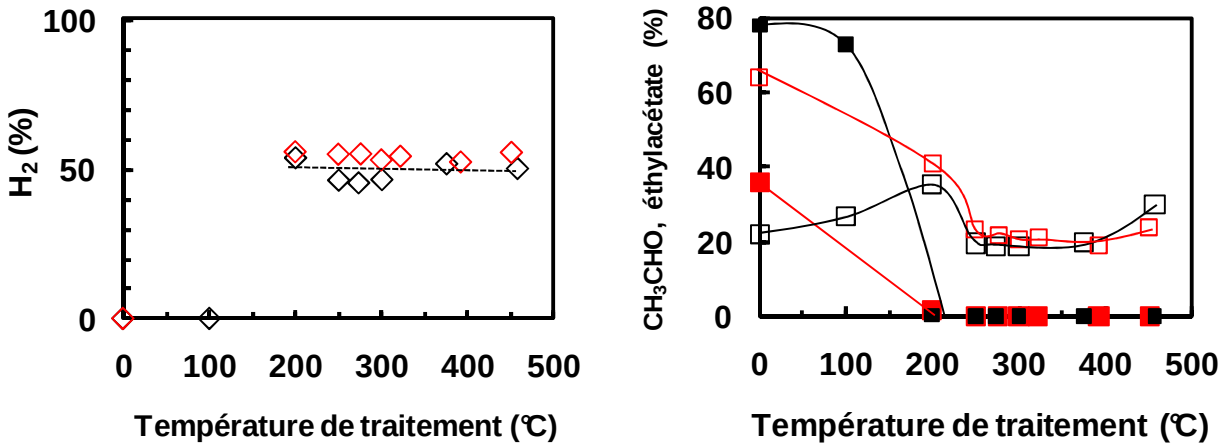


Figure III-38 : Evolution de H_2, de CH_3CHO et de l'éthylacétate en fonction de la température de traitement sur les catalyseurs $CeNi_{0,72}O_y$ et $CeNi_1Zr_{0,43}O_y$ traités à 250°C (EtOH/H_2O/N_2 =1/3/3)
H_2, (○, ---), (□, ——) CH_3CHO, (■, ——) éthylacétate
(——) $CeNi_{0,72}O_y$ (Ni/M_T=0,4), (——) $CeNi_1Zr_{0,43}O_y$ (Ni/M_T=0,4)

Les plus faibles proportions de CH_4 et de CO observés sur le catalyseur ternaire prouvent que la décomposition de l'acétaldéhyde ou de l'éthanol a plus de difficulté à s'effectuer (Figure III-39). Sur les catalyseurs binaires, la conversion d'éthanol suit la même évolution que la décomposition de l'acétaldéhyde. Cependant, il est intéressant d'observer sur les catalyseurs ternaires que la décomposition de l'acétaldéhyde et la conversion ne suivent pas la même évolution. La conversion est optimale pour une température de traitement de 299°C, et reste relativement stable pour des températures de traitement supérieures, alors que la décomposition de CH_3CHO est optimale à 400°C. La présence de zirconium conduit donc à une meilleure stabilité vraisemblablement liée à une meilleure insertion du nickel en solution solide et/ou une meilleure stabilité des particules de NiO, et en améliorant la mobilité des oxygènes en surface pourrait permettre à la décomposition de l'acétaldéhyde d'augmenter avec l'augmentation de la température de traitement.

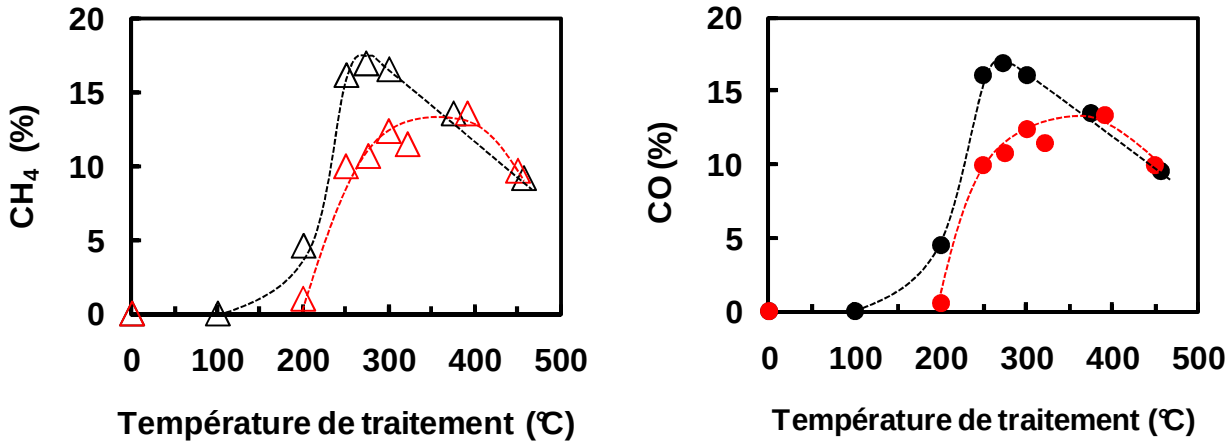


Figure III-39 : Evolution de CO et de CH_4 en fonction de la température de traitement à 250°C sur les catalyseurs $CeNi_{0,72}O_y$ et $CeNi_1Zr_{0,43}O_y$ traités à 250°C ($EtOH/H_2O/N_2$ =1/3/3)
(——) $CeNi_{0,72}O_y$ (Ni/M_T=0,419), (——) $CeNi_1Zr_{0,43}O_y$ (Ni/M_T=0,4)

L'analyse de la sélectivité et du rendement en H_2 est reportée sur la Figure III-40. Au premier regard, on peut penser que ces deux courbes ont des évolutions identiques, mais en réalité elles sont légèrement différentes.

Les sélectivités en H_2 des deux catalyseurs possèdent deux optimums. Un premier optimum à 250°C quelque soit le solide et un deuxième optimum se situant à 375°C/393°C ($CeNi_{0,72}O_y$/ $CeNi_1Zr_{0,43}O_y$) correspondant au maximum du deuxième pic de réduction des espèces nickel observé sur les TPR de ces catalyseurs.

Il est intéressant de voir que le premier optimum de sélectivité en H_2 se situe à 250°C pour les deux types de catalyseur étudiés. De plus, les deux catalyseurs montrent cet optimum de sélectivité à la même température de traitement, alors que leur optimum de conversion en éthanol ou leur optimum de réduction observé sur leur TPR respective est décalé à plus haute température. Il y a donc un effet du traitement sous H_2 à 250°C identique pour les deux catalyseurs. Enfin, là où se situe leur maximum de conversion, les catalyseurs montrent un minimum de sélectivité en H_2.

Ensuite, quand la température de traitement est supérieure à 250°C, la sélectivité en H_2 montre une allure de courbe similaire au deuxième pic de réduction des espèces nickel. Les espèces nickel se trouvent dans un environnement identique quand la température de traitement augmente.

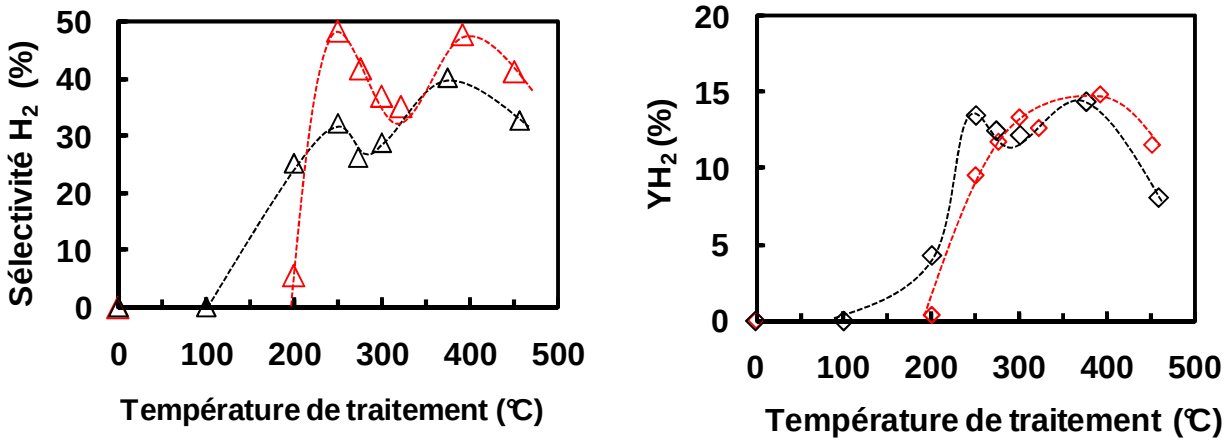


Figure III-40 : Variation de la sélectivité et de la productivité en hydrogène en fonction de la température de traitement sur les catalyseurs $CeNi_{0,72}O_y$ et $CeNi_1Zr_{0,43}O_y$ traités à 250°C ($EtOH/H_2O/N_2$ =1/3/3)
(---) $CeNi_{0,72}O_y$, (---) $CeNi_1Zr_{0,43}O_y$

La Figure III-41 rappelle les activités par moles de Ni à 250°C sur les catalyseurs $CeNi_xO_y$ (traités à 200°C et 250°C) et $CeNi_xZr_{0,43}O_y$ (traités à 250°C). Mais un point d'activité du catalyseur $CeNi_1Zr_{0,43}O_y$ (Ni/M_T=0,4) traité sous H_2 à 299°C est ajouté. L'augmentation de la température de traitement sous H_2 sur le catalyseur $CeNi_1Zr_{0,43}O_y$ améliore l'activité du catalyseur par rapport à l'activité de ce même catalyseur traité sous H_2 à 250°C. De plus, cette activité à 250°C tend à rejoindre la courbe d'activité des catalyseurs $CeNi_xO_y$ traités à 250°C sous H_2.

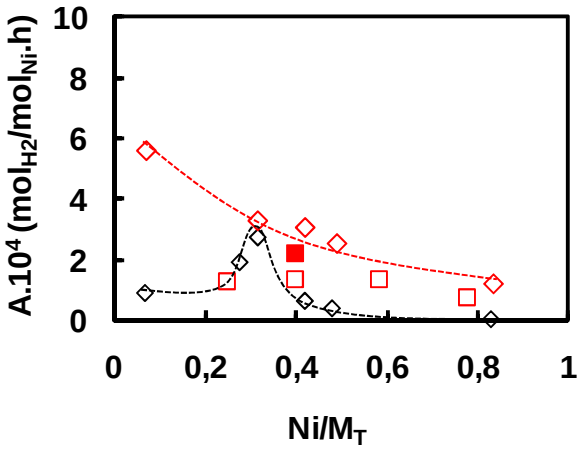


Figure III-41 : Evolution de l'activité en fonction de la teneur en nickel à 250°C sur les catalyseurs $CeNi_xO_y$ et $CeNi_xZr_{0,43}O_y$
(◇, ---) $CeNi_xO_y$ traités à 200°C, (◇, ---) $CeNi_xO_y$ traités à 250°C, (□, ---) $CeNi_xZr_{0,43}O_y$ traités à 250°C, (■) $CeNi_1Zr_{0,43}O_y$ traité à 300°C (pic TPR)

L'étude des catalyseurs binaires et ternaires à l'état calciné montre la même évolution en fonction de la teneur en nickel. Ceci est aussi observé sur les deux types de catalyseurs, une fois traités sous H_2. Cependant, une différence d'activité existe entre les catalyseurs calcinés et

partiellement réduits, à haute température de réaction (400°C) pour des rapports $Ni/M_T<0.4$, et cette différence diminue pour des teneurs en nickel supérieures mais il faut rappeler que pour des rapports $Ni/M_T>0.4$, la conversion en éthanol est totale.

Les sites actifs présents à hautes températures sont donc les mêmes quelque soit l'état du catalyseur au départ.

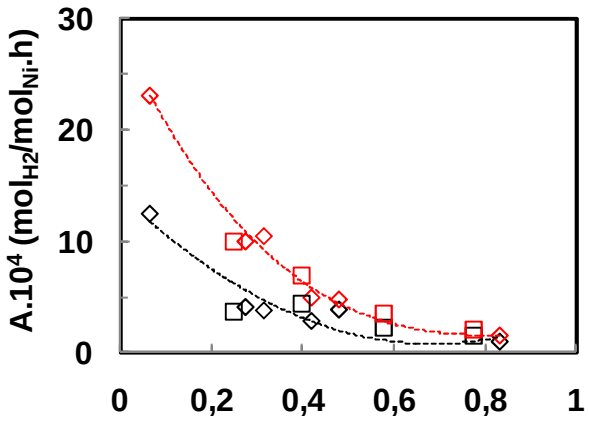


Figure III-42 : Evolution de l'activité en fonction de la teneur en nickel à 400°C sur les catalyseurs $CeNi_xO_y$ et $CeNi_xZr_{0,43}O_y$ traités sous H_2 et non-traité
(◇, ---) $CeNi_xO_y$ calciné, (◇, ---) $CeNi_xO_y$ traité à 200°C, (□) $CeNi_1Zr_{0,43}O_y$ calciné, (□, ---) $CeNi_xZr_{0,43}O_y$ traité à 250°C

La comparaison des Figure III-41 et Figure III-42 montre que l'allure des activités (ramenées à l'atome de Ni) obtenues à 250°C et 400°C est relativement la même sur les catalyseurs binaires et ternaires. Il est donc fortement probable que les sites actifs présents à basses températures, sur les deux systèmes sont les mêmes. De plus ces sites sont aussi certainement présents à hautes températures (même si l'activité est plus grande à hautes températures).

Dans le cas des solides ternaires $CeNi_xZr_{0,5}O_y$ le catalyseur est plus sélectif que le catalyseur binaire, ceci a peut-être un lien avec le fait que la proportion d'H_2 stocké dans sa masse est plus grande. La présence de Zr^{4+} dans la solution solide influence le processus de réduction (TPR légèrement décalée à plus hautes températures) et la participation de Zr^{3+} dans le processus de réduction du solide peut être aussi envisagée.

Le décalage de la réduction observé sur les TPR confirme bien l'hypothèse avancée que le catalyseur ternaire $CeNi_1Zr_{0,43}O_y$ traité sous H_2 à 250°C se trouve dans un état de réduction non suffisant par rapport au catalyseur binaire $CeNi_{0,7}O_y$ traité à 200°C et 250°C. De plus, en traitant ce

catalyseur à 300°C, l'activité par moles de nickel rejoint la courbe du catalyseur binaire traité sous H_2 à 250°C.

Par contre, à hautes températures, les sites actifs présents sur les catalyseurs binaires et ternaires sont les mêmes et ce quelque soit l'état du catalyseur (calciné ou partiellement réduit) avant le début de la réaction.

Dans la littérature, C.Diagne montre, sur des catalyseurs Rh/CeO_2 et Rh/CeO_2-ZrO_2, peu de changements sur la proportion d'H_2 dans la phase gaz à conversion totale (à 450°C). Mais des changements sur le rapport CO/ ($CO+CO_2$) sont observés quand le rapport Ce/Zr varie [52]. Cependant, D. Srinivas sur des catalyseurs NiO-CeO_2 et NiO-CeO_2-ZrO_2 n'observe aucune différence, ni sur la conversion (95%), ni sur la formation d'H_2 (68%-69% dans la phase gaz) à 450°C et ceci avec ou sans ajout de zirconium au catalyseur [127]. Cependant, P. Biswas, sur des catalyseurs Ni/CeO_2 et Ni/CeO_2-ZrO_2, observe une légère augmentation de la conversion à 400°C (de 41% à 43% quand le zirconium est ajouté) et surtout il voit son rendement en H_2 triplé (0,8 $mol_{H2}/mol_{EtOH.conv}$ à 3 mol_{H2}/mol_{EtOH}) [77]. Ce même phénomène est observé par F. Auprêtre sur des catalyseurs à base de rhodium et de nickel, à 600°C. La productivité en H_2 augmente quand le zirconium est additionné au support cérine, de 4 à 5,1 g_{H2}/g_{cat}.h sur le catalyseur à base de rhodium et de façon moins marquée sur le catalyseur à base de nickel (4,1 à 4,4 g_{H2}/g_{cat}.h [31].

III.6. Conclusion

La réaction de vaporeformage de l'éthanol a été étudiée sur des oxydes mixtes binaires $CeNi_xO_y$ et ternaires $CeNi_xZr_{0,5}O_y$, à l'état oxydé et à l'état partiellement réduit.

A l'état oxydé et à basses températures, les catalyseurs binaires et ternaires montrent des activités faibles et produisent essentiellement de l'acétaldéhyde, de l'éthylacétate et de l'acétone. En augmentant la température de réaction, les catalyseurs se réduisent in-situ et présentent à hautes températures des distributions de produits identiques avec une conversion d'éthanol de 100% à 440°C et 50% d'H_2 dans la phase gaz.

Quand la teneur en nickel augmente, la conversion en éthanol augmente, mais le solide perd une partie de l'H_2 formé, à conversion totale (à 440°C).

En analysant les courbes d'activité, les catalyseurs binaires et ternaires montrent des activités semblables. Ils sont donc composés des mêmes sites actifs à l'état oxydé à hautes températures.

A l'état partiellement réduit (préalablement traité sous H_2), le solide permet d'obtenir une conversion d'éthanol intéressante et une distribution de produits très différente de l'état oxydé à basses températures (200°C-300°C), avec la formation d'H_2, de CH_4, de CO et de CH_3CHO à 200°C. Un optimum de conversion apparait à 250°C quelque soit la teneur en nickel du solide. De plus, l'étude en fonction de la teneur en nickel montre que cet optimum de conversion est maximal pour le catalyseur $CeNi_{0.46}O_y$ traité sous H_2 à 200°C (30% de conversion). Cet optimum est attribué à la présence de Ni dans la solution solide (nickel-cérine) et aux petites particules de NiO présentes dans ces catalyseurs. Une conversion en éthanol de 50% avec 50% d'H_2 dans la phase gaz sont obtenus sur un catalyseur $CeNi_{0.8}O_y$ traité sous H_2 à 250°C. L'activité des catalyseurs est décalée à plus basse température une fois les catalyseurs traités sous H_2. A 400°C, les solides présentent une conversion totale avec une formation de 50% d'H_2 dans la phase gaz.

L'étude de la température de traitement sur les catalyseurs $CeNi_{0.7}O_y$ et $CeNi_xZr_{0,5}O_y$ montre qu'il existe une très bonne corrélation entre la conversion en éthanol et le premier pic de réduction observé sur la TPR des catalyseurs étudiés. La distribution des produits et la sélectivité en H_2 sont liées aussi directement au premier pic de réduction de la TPR. Cependant, les catalyseurs ternaires présentent un décalage en température sur leur TPR qui se retrouve aussi sur la conversion, par rapport aux catalyseurs binaires. A même température de traitement (250°C), les catalyseurs binaires présentent une meilleure activité que les catalyseurs ternaires. Cependant, en traitant le solide ternaire à une température adéquate (300°C), correspondant aussi à la pointe du premier pic TPR, l'activité rejoint celle des catalyseurs binaires.

Enfin, à l'état partiellement réduit, les solides binaires et ternaires présentent les mêmes sites actifs que ce soit à basses ou à hautes températures. De plus, à hautes températures, les solides à l'état calciné et à l'état partiellement réduit présentent aussi les mêmes sites actifs. Le mélange réactionnel peut réduire partiellement le catalyseur et former les sites actifs nécessaires à la production d'H_2.

IV. Vaporeformage oxydant de l'éthanol

Le vaporeformage oxydant de l'éthanol consiste à ajouter de l'O_2 au procédé de vaporeformage de l'éthanol (Equation IV-1). L'ajout d'O_2 va donc diminuer la quantité d'H_2 produit par rapport au vaporeformage de l'éthanol.

Equation IV-1 $$\mathbf{CH_3CH_2OH + (3-2x)\ H_2O + xO_2 \rightarrow (6-2x)\ H_2 + 2\ CO_2}$$

La quantité d'O_2 et la quantité d'H_2O ajoutés peuvent être variables et modifier l'enthalpie de la réaction. Il est possible d'obtenir une enthalpie de réaction nulle en introduisant une certaine quantité H_2O et O_2 (Equation IV-2), cette réaction est appelée réaction autothermique. Une réaction autothermique se sert de l'exothermicité de certaines réactions pour favoriser les réactions endothermiques [147, 150].

Equation IV-2 $$\mathbf{CH_3CH_2OH + 1{,}8\ H_2O + 0{,}6\ O_2 \rightarrow 4{,}8\ H_2 + 2\ CO_2 \quad (\triangle Hr \sim 0\ KJ/mol)}$$

De plus, il est possible d'étudier la réaction avec une stœchiométrie fixe en eau et en faisant varier la concentration en oxygène (Equation IV-3).

Equation IV-3 $$\mathbf{CH_3CH_2OH + 3\ H_2O + x\ O_2 \rightarrow y\ H_2 + 2\ CO_2}$$

Les différents catalyseurs reportés dans la littérature, à hautes températures (>500°C), montrent globalement des conversions totales, indépendamment des conditions opératoires [87,92,93]. Certains catalyseurs ont montré des conversions plus faibles, comme les catalyseurs Pt/Al_2O_3 et Pd/Al_2O_3, reportés par V. Fierro, qui convertissent 87% et 92% de l'éthanol respectivement (à 700°C) [88], et les catalyseurs Ni/MgO et Ni/CeO_2 de F. Frusteri (75% et 70% de conversion respectivement à 650°C) [97]. A plus basses températures (≤ 500°C), les conversions en éthanol sont plus variées. Certains auteurs reportent des conversions totales, comme M.H. Youn sur des catalyseurs Ni/ZrO_2 et Ni/CeO_2-ZrO_2 à 500°C [104], et J.L.Bi sur des catalyseurs Pt/ZrO_2, Ru/ZrO_2 et Pt-Ru/ZrO_2 à 300°C [101] ou encore Rh/CeO_2 à 400°C. Sinon, la grande majorité des conversions reportées sont supérieures à 60% à environ 400°C comme sur des catalyseurs à base d'iridium sur différents supports (entre 71% et 89% de conversion) [99], Co/SiO_2 à 400°C (78%) [148] ou Rh/CeO_2 et Ni-Rh/CeO_2 à 300°C (80% et 92% respectivement) [56].

L'étude de ce procédé est effectuée sur les catalyseurs binaires $CeNi_xO_y$ et ternaires $CeZr_{0.43}Ni_xO_Y$ à l'état calciné et à l'état partiellement réduit. La masse de catalyseur est fixée à 200 mg (sauf lors de l'étude de l'influence de la masse de catalyseur). Pour éviter les « hot spot » , le catalyseur est dilué dans SiC 250 µm (même volume) et situé entre 2 couches de SiC 250 µm et deux couches de SiC 500 µm (partie expérimentale page 254). Le débit total en entrée (EtOH/ H_2O/ O_2/ N_2) est fixé à 60ml/min (3,6 L/h). Le rapport molaire du mélange EtOH/ H_2O/ O_2/ N_2 est 1/ 3/ x/ y (x et y varie selon le rapport O_2/EtOH désiré). Les catalyseurs sont étudiés sur des températures de réaction comprises entre 200°C et 480°C et à l'état stationnaire après 5h de réaction pour chaque température étudiée.

De plus, les résultats obtenus en vaporeformage de l'éthanol montrent que les catalyseurs binaires et ternaires ont de meilleures performances catalytiques à basse température, une fois ces catalyseurs préalablement traités sous H_2 à 250°C. Il a été choisi d'utiliser cette température de traitement pour l'étude de la réaction de vaporeformage oxydant de l'éthanol.

Un test à blanc (en l'absence de catalyseur) montre à 440 °C une conversion en éthanol de 10% et une conversion d'oxygène de 11%. Les produits formés sont l'acétaldéhyde (85%), de l'acide acétique (15%) et de l'eau (rapport molaire du mélange gazeux en entrée de réacteur : EtOH/ H_2O/ O_2/ N_2 = 1/ 3/ 1,2/ 2)

IV.1. Etude des catalyseurs binaires $CeNi_xO_y$

IV.1.1. Etude du rapport O_2/EtOH

L'étude de l'influence du rapport O_2/EtOH est menée sur le catalyseur $CeNi_{0,8}O_y$ traité sous H_2 à 250°C. Après traitement sous H_2, la température du lit catalytique est diminuée à 200°C (égale à la température du four) sous flux d'He pur pendant un temps assez long pour éliminer l'H_2 du système. Une fois la purge effectuée et la température du lit catalytique fixé à 200°C, la vanne de N_2 est ouverte et celle de l'He est fermée. La pompe HPLC contenant le mélange modèle EtOH-H_2O est mis en route. Une fois le système stabilisé, une injection en CPG est effectuée pour vérifier que le catalyseur est bien activé (présence de conversion d'éthanol). Ensuite, l'O_2 est ajouté au système.

Une fois l'O_2 ajouté, un effet de température apparait. Un $\triangle T$ (différence entre la température du lit catalytique après ajout d'O_2 et la température du lit catalytique avant ajout d'O_2) qui augmente quand le rapport O_2/EtOH augmente (Figure IV-1). La conversion en éthanol augmente aussi et atteint 100% pour un rapport O_2/EtOH de 1,6. Enfin, la conversion en O_2 est totale quelque soit la quantité d'O_2 introduite.

La conversion d'EtOH montre une très bonne corrélation avec les △T observées. Il existe donc un lien entre l'éthanol converti et l'énergie produite (engendrant un effet de température).

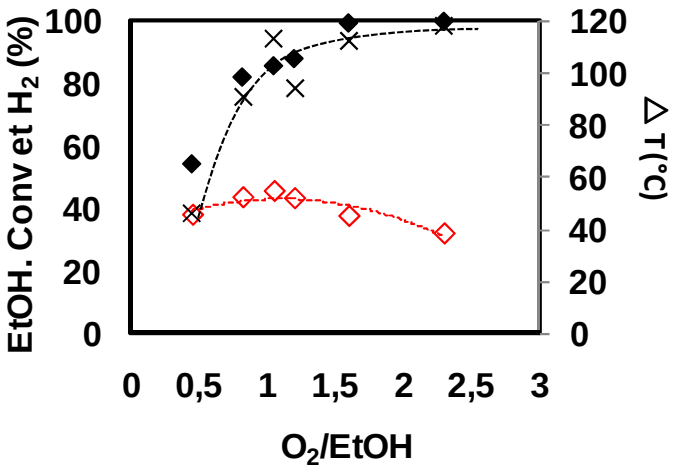


Figure IV-1 : Variation de la conversion d'éthanol, de la formation d'H_2 et de la température du lit catalytique en fonction du rapport O_2/EtOH sur le catalyseur $CeNi_{0,8}O_y$ traité à 250°C
(◆,——) Conv. EtOH, (◇, ---) H_2, (✶,---) △T°C, Conv. O_2 (100%),

La formation d'H_2 passe par un léger optimum et commence à diminuer pour des rapports supérieurs à 1,5. Vraisemblablement, la réaction d'oxydation de H_2 par O_2 augmente (**Equation IV-4**).

Equation IV-4 $\quad 2\,H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$

La distribution des produits principaux (Figure IV-2) montre une diminution de la production de CH_3CHO, CH_4 et CO et une augmentation de la production de CO_2 quand le rapport O_2/EtOH augmente. La déshydrogénation de l'éthanol en acétaldéhyde (Equation IV-5) est donc présente, ainsi que la décomposition de l'acétaldéhyde en CH_4 et CO (Equation IV-6).

Equation IV-5 $\quad C_2H_5OH \rightarrow CH_3CHO + H_2$

Equation IV-6 $\quad CH_3CHO \rightarrow CO + CH_4$

Par contre, la présence de l'O_2 peut engendrer d'autres réactions. Il se peut qu'une partie de l'éthanol et/ou de l'acétaldéhyde soit oxydée en CO et H_2 (Equation IV-7 et Equation IV-8).

Equation IV-7 $\quad C_2H_5OH + (1/2)O_2 \rightarrow 2CO + 3H_2$

Equation IV-8 $\quad CH_3CHO + ½\,O_2 \rightarrow 2\,H_2 + 2\,CO$

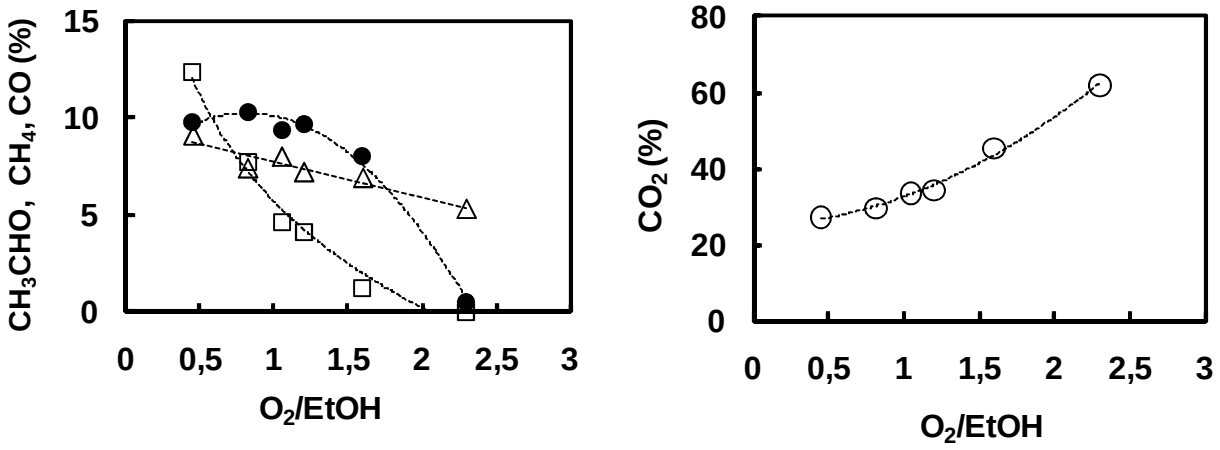


Figure IV-2 : Variation de la distribution des produits en fonction du rapport O_2/EtOH sur le catalyseur $CeNi_{0,8}O_y$ traité à 250°C

(○, ---) CO_2, (△, ---) CH_4, (●, ---) CO, (□, ——) CH_3CHO

L'oxydation de CO (Equation IV-9), l'oxydation du carbone formé (Equation IV-10) et la réaction de Boudouart (Equation IV-12) peuvent aussi expliquer cette forte quantité de CO_2 observée. Il existe dans notre cas deux réactions possibles pour la formation du carbone : la décomposition du méthane (Equation IV-11) et la réaction de Boudouart (Equation IV-12).

Equation IV-9	$\mathbf{CO + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO_2}$
Equation IV-10	$\mathbf{C + O_2 \rightarrow CO_2}$
Equation IV-11	$\mathbf{CH_4 \rightarrow 2H_2 + C}$
Equation IV-12	$\mathbf{2CO \rightarrow CO_2 + C}$

L'évolution de la sélectivité en H_2 et du rendement en H_2 sont identiques (Figure IV-3). L'H_2 formé passe par un maximum pour un rapport O_2/EtOH de 1,2 et une sélectivité en H_2 de 40% avec un rendement de 35% sont obtenus.

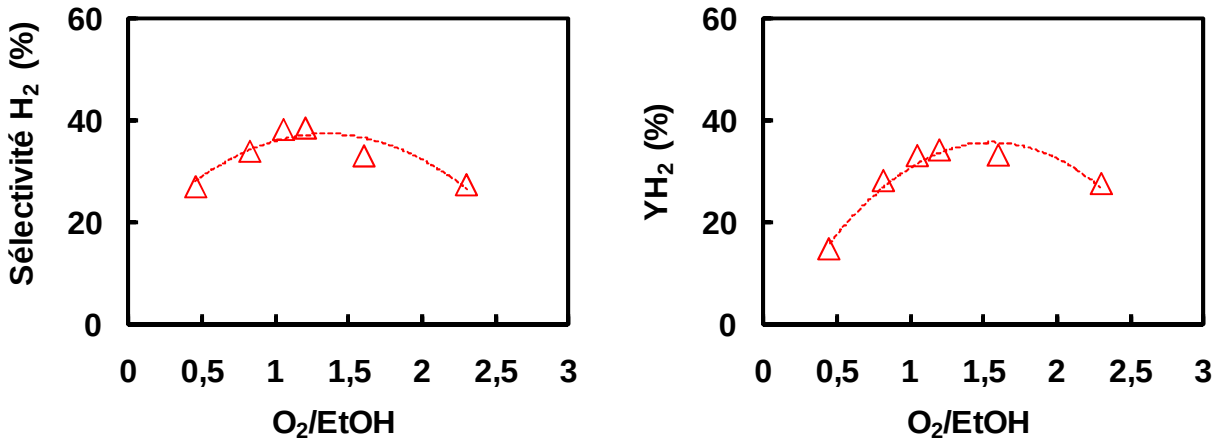


Figure IV-3 : Variation de la sélectivité et de la productivité en H_2 en fonction du rapport O_2/EtOH sur le catalyseur $CeNi_{0,8}O_y$ traité à 250°C
(△, ---) Sélectivité H_2, (□, ---) Production H_2

Dans la littérature, l'influence du rapport O_2/EtOH a été étudiée par certains auteurs [105]. Mais il est important de rappeler que de nombreux auteurs se positionnent dans les conditions autothermiques (O_2/EtOH=0,6 et H_2O/EtOH=1,8) [149,87,150].

La diminution de la formation d'H_2 observée lors de cette étude, est aussi reportée dans la littérature par certains auteurs qui ont étudiés l'influence du rapport O_2/EtOH. S. Velu n'observe pas d'optimum de formation d'H_2 sur son catalyseur Cu-Ni-Zn-Al, mais une diminution progressive du rendement en H_2 à 300°C quand le rapport O_2/EtOH augmente [105]. Par contre, S. Cavallero observe lui un optimum de rendement en H_2 pour une certaine quantité d'O_2 introduite dans le système à 650°C [89]. Mais dans les deux cas, les auteurs attribuent cette perte d'H_2 à l'oxydation d'H_2 (Equation IV-4). Les catalyseurs peuvent réagir différemment à l'ajout d'O_2 dans le système selon la température de réaction et le catalyseur utilisé.

Le rapport O_2/EtOH de 1,2 est optimal pour la production d'H_2, dans nos conditions d'études. Il est donc choisi pour la suite de l'étude. Le rapport molaire du mélange gazeux est EtOH/ H_2O/ O_2/ N_2 = 1/ 3/ 1,2/ 2.

IV.1.2. Etude des catalyseurs $CeNi_xO_y$ traités sous H_2

IV.1.2.1. Etude de l'activation

Quand nous parlons d'activation, il s'agit en fait de l'habilité du catalyseur à dégager une forte énergie créant l'effet de température et un phénomène auto-entretenu où une partie de l'hydrogène produit est consommé par l'oxygène, dégageant cette importante quantité d'énergie.

Nous avons constaté en étudiant le rapport molaire en oxygène qu'il existe un effet de température, le catalyseur dégage une grande quantité d'énergie due à la présence de l'O_2. La Figure IV-4 reporte la conversion en éthanol ainsi que les produits principaux présents dans la phase gaz en sortie de réacteur. Les produits minoritaires présents C_2H_4, C_2H_6, C_3H_6, CH_3COOH, acétone et éthylacétate ne sont pas reportés, la somme n'excédant pas 1% à 2% du total des produits selon les températures de réaction. Enfin, il est à noter que la conversion d'O_2 est totale pendant la durée du test catalytique.

Le catalyseur montre une légère désactivation au cours du temps. La conversion est totale en début de test et se stabilise à 90% après 5h de réaction. Les produits évoluent aussi, CO_2 et CH_4 diminuent alors que H_2 et CO augmente.

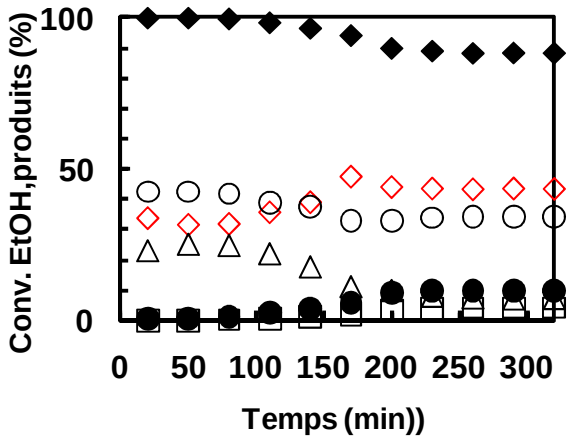


Figure IV-4 : Variation de la conversion d'éthanol et des produits après activation du catalyseur $CeNi_{0,8}O_y$ traité à 250°C ($EtOH/H_2O/O_2/N_2$=1/3/1,2/2)
(◆) Conv. EtOH, (◇) H_2, (○) CO_2, (△) CH_4, (●) CO, (□) CH_3CHO, Conv. O_2 (100%)

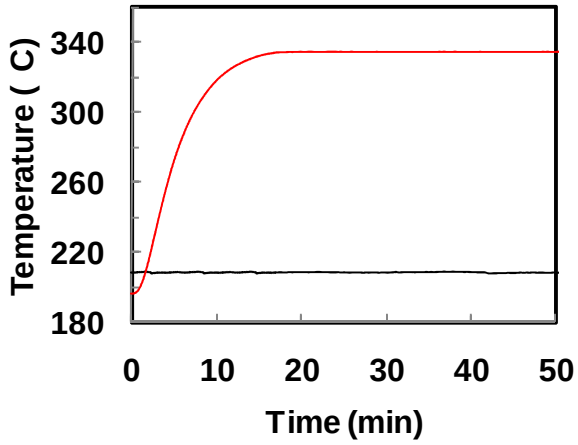


Figure IV-5 : Variation de la température du lit catalytique
(——)Température du four, (——) Température du lit catalytique

La Figure IV-5 montre que l'activation est très rapide. La température monte de 200°C à 337°C en 10 min et après diminue légèrement et atteint 325°C après 5h de réaction. Comme observé

lors de l'étude de l'influence du rapport O_2/EtOH, il existe une relation entre la conversion et la température d'activation. Cette montée rapide de la température montre que le catalyseur a besoin d'un certain temps pour se stabiliser. Le catalyseur montre une bonne stabilité pendant 5h de réaction.

IV.1.2.2. Etude en température

Pour effectuer une étude en température des catalyseurs $CeNi_xO_y$ traités sous H_2 à 250°C, un protocole expérimental a été mis en place. Une fois l'activation amorcée à 200°C, nous attendions que le catalyseur atteigne son palier d'activation pour commencer à diminuer la température du four. La température du four est ensuite diminuée jusqu'à obtenir une température de réaction de 250°C. Une fois cette température atteinte, le test en température peut commencer. Il est important de noter que la température du lit catalytique ne doit pas descendre en dessous de 250°C, sinon le catalyseur perd ce phénomène auto-entretenu et la température du lit catalytique rejoint la température de four.

A 250°C, l'activité du catalyseur est très élevée (environ 80% de conversion) et l'H_2 présent dans la phase gaz est de 40% (Figure IV-6). La conversion en éthanol et l'H_2 augmentent avec la température. A 400°C, la conversion est totale et l'H_2 est stable à 45%.

A la température de réaction de 250°C, l'activité du catalyseur est très importante. Mais si nous considérons la température du four, il est possible d'obtenir une activité et une production d'H_2 à 140°C, comme montré sur la Figure IV-7.

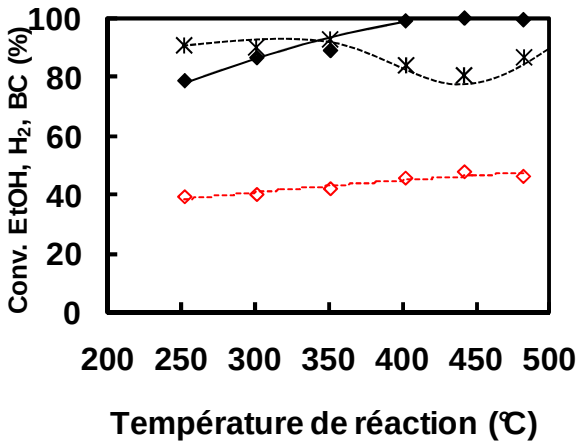


Figure IV-6 : Evolution de la conversion d'éthanol, de H_2 et du bilan carbone en fonction de la température de réaction sur le catalyseur $CeNi_{0,8}O_y$ traité à 250°C (EtOH/H_2O/O_2/N_2=1/3/1,2/2)
(◆,——) Conv. EtOH, (◇,---) H_2, (✶,---) BC, Conv. O_2 (100%)

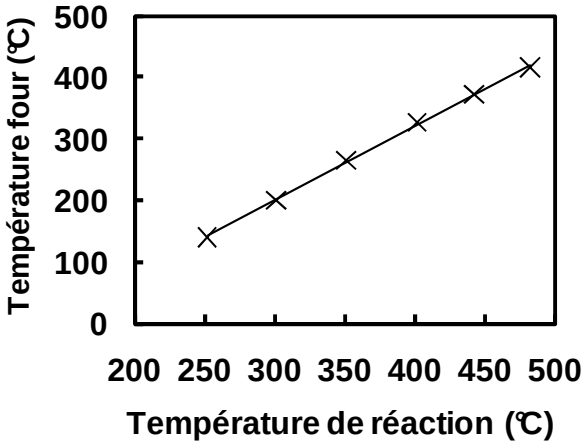


Figure IV-7 : Evolution de la température de four en fonction de la température de réaction

La formation d'acétaldéhyde est d'environ 10% à 250°C et devient nulle à 400°C. CH_4 et CO suivent la même tendance entre 250°C et 350°C avec une formation de CO légèrement supérieure. A partir de 350°C, CH_4 continue à augmenter alors que CO diminue. La réaction de décomposition de l'acétaldéhyde peut être envisagée à basses températures mais aussi la réaction d'oxydation de l'acétaldéhyde ou de l'éthanol. CO_2 est le produit majoritaire, selon l'équation de réaction, et l'O_2 qui favorise aussi les réactions d'oxydations de CO et du carbone (Figure IV-8).

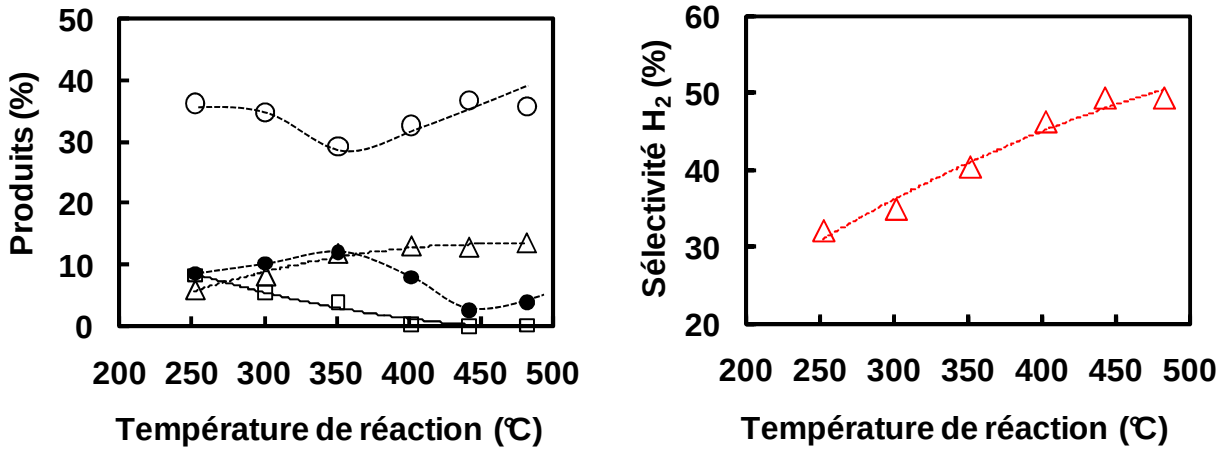


Figure IV-8 : Evolution de la distribution des produits et de la sélectivité en H_2 en fonction de la température de réaction sur le catalyseur $CeNi_{0,8}O_y$ traité à 250°C ($EtOH/H_2O/O_2/N_2$=1/3/1,2/2)
(○, ---) CO_2, (△, ---) CH_4, (●, ---) CO, (□, ——) CH_3CHO, (△, ---) sélectivité H_2

Enfin, la sélectivité en H_2 présentée aussi sur la Figure IV-8 est de 30% à 250°C, et augmente avec la température pour atteindre 50% à 480°C.

Le catalyseur peut convertir environ 80% de l'éthanol à une température de réaction de 250°C. Dans la littérature, J. Kugai reporte une conversion d'éthanol de 60% à 250°C avec un rapport O_2/EtOH=0,4, mais la masse de catalyseur utilisé est de 500mg, alors que les résultats obtenus sur le catalyseur $CeNi_{0,8}O_y$ sont reportés avec une masse de 200mg. De son coté, J.L.Bi reporte des conversions totales sur des catalyseurs à base de platine et/ou de ruthénium supportés sur ZrO_2, la masse de catalyseur utilisé est plus faible (100mg) mais le système est dilué dans un gaz inerte (Ar/EtOH=10).

A 400°C, le catalyseur $CeNi_{0,8}O_y$ montre une conversion totale. Dans la littérature, pour une même température de réaction, les différents catalyseurs reportés atteignent une forte conversion (entre 70% et 90%) et avec une masse de catalyseur de 100mg sur des catalyseurs Co/SiO_2, Ni/CeO_2-ZrO_2 ou encore Pd/ZnO [81,151,102] ou avec 55mg sur des catalyseurs à base de métaux nobles supportés sur La_2O_3 [99]. Cependant, dans notre étude, la masse de catalyseur utilisée est de 200mg. Pour l'étude des hautes températures, il serait intéressant de compléter cette étude en utilisant une

masse de 50mg, pour mieux comparer nos travaux avec ceux de la littérature. Dans la suite de l'étude, l'influence de la masse sera présentée et discutée.

IV.1.2.3. Etude de la teneur en nickel

Toute la série de catalyseur $CeNi_xO_y$ a été étudiée en fonction de la température de réaction. L'activation des catalyseurs est amorcée à 200°C comme pour le catalyseur $CeNi_{0,8}O_y$ étudié précédemment. La température d'amorce correspond à la température à laquelle le catalyseur peut démarrer son activation pour atteindre une activité auto-entretenue.

Or, il est constaté que la température d'amorce peut différer selon les catalyseurs (Tableau IV-1). En effet, les catalyseurs $CeNi_5O_y$, $CeNi_{0,92}O_y$ et $CeNi_{0,8}O_y$ peuvent amorcer l'activation quand la température du catalyseur est à 200°C. Alors que les catalyseurs $CeNi_{0,46}O_y$ et $CeNi_{0,07}O_y$ amorce leur activation à 225°C et 250°C respectivement. A 200°C, ces deux catalyseurs commencent leur activation mais la température augmente de 10°C à 20°C selon le catalyseur et diminue aussitôt. A une température d'amorce de 225°C, le catalyseur $CeNi_{0,46}O_y$ s'active mais pas le catalyseur $CeNi_{0,07}$ (la température augmente d'environ 10°C et diminue).

Les catalyseurs, quelque soit leur température d'amorce, s'activent. Il existe donc une température précise à atteindre à laquelle le catalyseur va s'activer.

Tableau IV-1 : Etude de la température d'amorçage de l'activation sur les catalyseurs $CeNi_xO_y$ traités sous H_2 à 250°C.

Catalyseur	Température d'activation	Activité avant addition de l'oxygène	Activité après addition d'oxygène	T°C du lit catalytique après activation
$CeNi_5O_y$	200°C	OUI	OUI	340
$CeNi_{0,92}O_y$	200°C	OUI	OUI	325
$CeNi_{0,8}O_y$	200°C	OUI	OUI	303
$CeNi_{0,46}O_y$	200°C	OUI	NON	0
$CeNi_{0,46}O_y$	225°C	OUI	OUI	380
$CeNi_{0,07}O_y$	200°C	OUI	NON	0
$CeNi_{0,07}O_y$	225°C	OUI	NON	0
$CeNi_{0,07}O_y$	250°C	OUI	OUI	370

Une fois la température d'amorçe trouvée, il est possible d'étudier l'influence de la température de réaction pour chaque catalyseur et évaluer l'influence de la teneur en nickel des

catalyseurs sur cette réaction. L'influence de la teneur en nickel est présentée pour deux températures de réaction différentes (à 250°C et à 440°C).

A 250°C (Figure IV-9), la conversion augmente avec la teneur en nickel, de 60% pour une faible teneur à 80% pour une forte teneur. La formation d'H_2 passe par un maximum pour une teneur en Ni telle que Ni/M_T ~ 0,3 et ensuite se stabilise pour des teneurs supérieures (Ni/M_T > 0,5). L'évolution des produits montre une diminution de la formation de CO_2 et une augmentation de CH_4, CO et CH_3CHO quand la teneur en nickel du catalyseur augmente. Les différentes réactions identifiées sont les mêmes quelque soit la teneur en nickel, mais certaines sont moins favorisées quand la teneur augmente (oxydation de CH_3CHO, oxydation de CO et réaction de Boudouard).

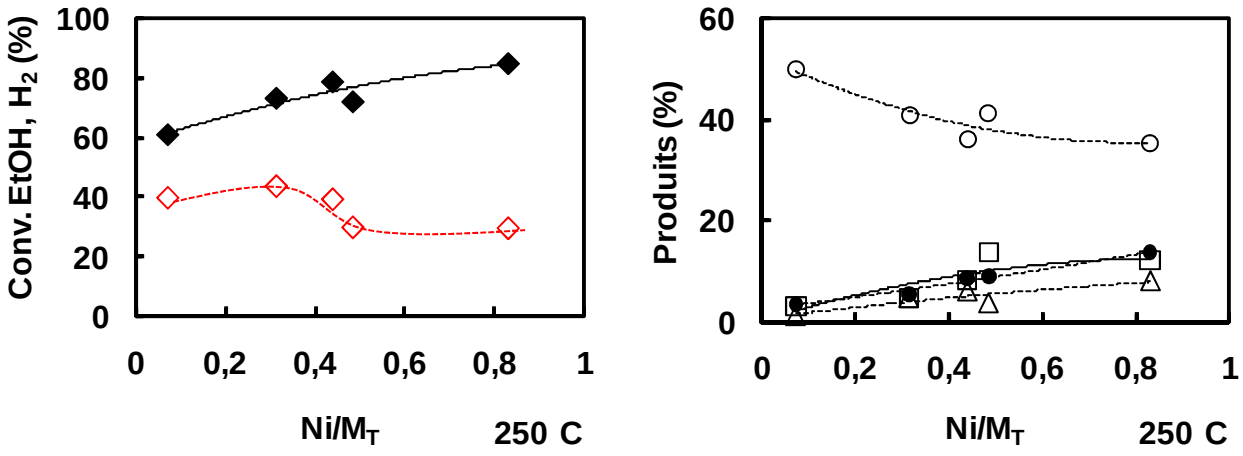


Figure IV-9 : Evolution de la conversion d'éthanol et des produits à 250°C en fonction de la teneur en nickel sur les catalyseurs $CeNi_xO_Y$ traités sous H_2 à 250°C (EtOH/H_2O/O_2/N_2=1/3/1,2/2)
(◆,——) Conv. EtOH, (◇,---) H_2, (○, ---) CO_2, (△, ---) CH_4, (●, ---) CO, (□, ——) CH_3CHO, Conv. O_2 (100%) ; (Ni/M_T=0,315 : T_R=282°C ; Ni/M_T=0,833 : T_R=264°C)

A 440°C (Figure IV-10), la conversion en éthanol est totale pour des rapports Ni/M_T supérieurs à 0,3. Par contre, l'H_2 est quasiment stable sur toute la gamme de teneur en nickel. A conversion totale, les catalyseurs montrent de légères modifications. Notamment, le catalyseur de forte teneur ($CeNi_5O_y$) produit plus de CO et moins de CO_2. Il favorise donc moins l'oxydation de CO en CO_2 ou la réaction de Boudouart.

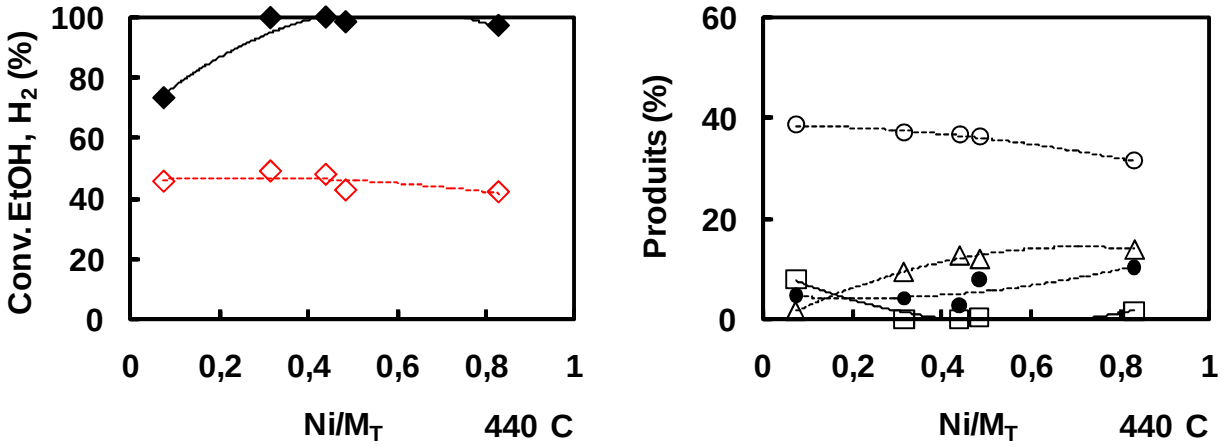


Figure IV-10 : Evolution de la conversion d'éthanol et des produits à 440°C en fonction de la teneur en nickel sur les catalyseurs $CeNi_xO_Y$ traités sous H_2 à 250°C ($EtOH/H_2O/O_2/N_2$=1/3/1,2/2)
(◆) Conv. EtOH, (◇) H_2, (○) CO_2, (△) CH_4, (●) CO, (□) CH_3CHO, Conv. O_2 (100%)

La sélectivité et le rendement en H_2 de chaque catalyseur et pour les deux températures de réaction choisies sont reportées sur la Figure IV-11. Elles montrent les mêmes tendances. Il y a un optimum de sélectivité et de rendement pour le catalyseur $CeNi_{0,46}O_y$ (Ni/M_T=0,315) et à partir d'une teneur telle que Ni/M_T ~ 0,5 la sélectivité et la productivité en H_2 se stabilisent. Le catalyseur $CeNi_{0,46}O_y$ doit posséder un site actif particulier en plus grande quantité que les autres catalyseurs, ce qui lui permet d'avoir une meilleure sélectivité et conduire au plus grand rendement en H_2 à 250°C et 440°C.

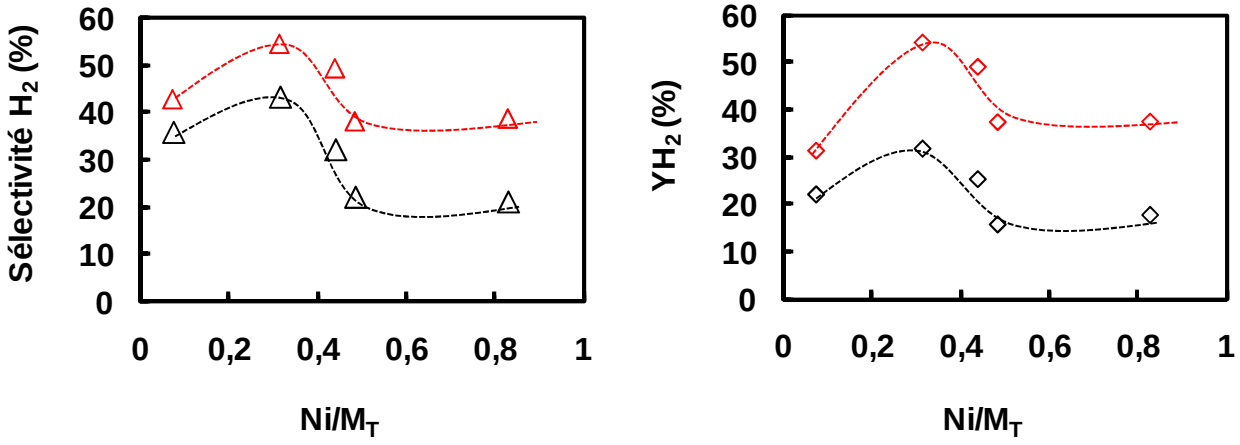


Figure IV-11 : Variation de la sélectivité et du rendement en hydrogène sur les catalyseurs $CeNi_xO_y$ traités sous H_2 à 250°C ($EtOH/H_2O/O_2/N_2$=1/3/1,2/2)
(△,---) Sélectivité H_2 à 250°C, (◇, ---) Rendement H_2 à 250°C, (△, ---) Sélectivité H_2 à 440°C, (◇, ---) Rendement H_2 à 440°C

Enfin, la conversion de l'éthanol en fonction de la température de réaction et de la teneur en nickel est représentée sur la **Figure IV-12**. Nous voyons que les catalyseurs suivent la même tendance,

plus la teneur en nickel augmente, plus la conversion augmente. Et plus la température de réaction augmente, plus la conversion augmente.

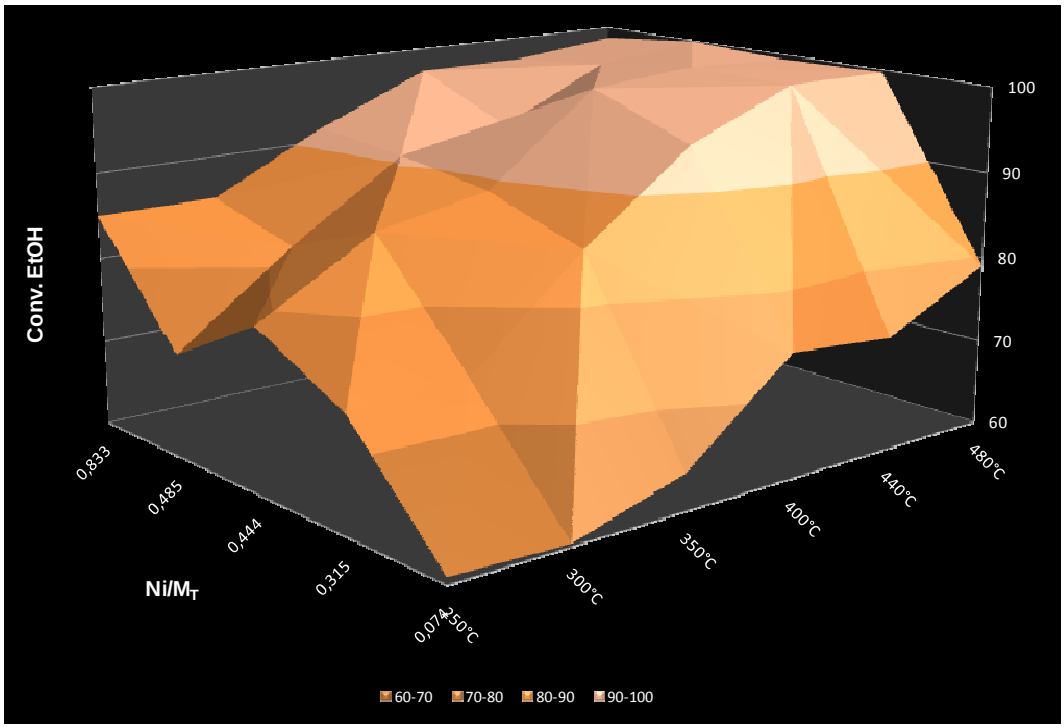


Figure IV-12 : Variation de la conversion d'éthanol en fonction de la température de réaction et de la teneur en nickel (Ni/M$_T$=0,315 : T$_R$=282°C ; Ni/M$_T$=0,833 : T$_R$=264°C)

Dans la littérature, J. Kugai observe aussi sur un catalyseur Ni-Rh/CeO_2 une augmentation de la conversion à 300°C (85% à 92%) quand la teneur en nickel augmente (5% à 10% en masse), mais avec une diminution de la formation d'H_2 [56]. Les catalyseurs $CeNi_xO_y$ montrent aussi les mêmes tendances sur la conversion en éthanol et la formation d'H_2 quand la teneur en nickel augmente.

En conclusion nous pouvons dire que les catalyseurs $CeNi_xO_y$ traités sous H_2 sont très actifs pour la réaction de vaporeformage oxydant de l'éthanol avec des conversions supérieures à 60% à basses températures de réaction (250°C), et à très basses températures si on considère la température du four (environ 100°C).

IV.1.3. Etude du catalyseur $CeNi_{0,8}O_y$ calciné

V.1.3.1. Etude de l'activation sous mélange réactionnel

Le catalyseur $CeNi_{0,8}O_y$ calciné est étudié. Le protocole expérimental est le même, l'ajout des différents réactifs s'effectue dans le même ordre. Quand l'oxygène est ajouté au système à 200°C, il n'y a pas d'activation du catalyseur même après 5h de réaction. On observe une conversion d'éthanol

de 5% et une conversion d'O_2 de 3%. Les produits principaux étant l'acétaldéhyde, l'éthylacétate et le CO_2. La présence de l'éthylacétate (Equation IV-13) est en accord avec un catalyseur à l'état oxydé comme montré lors de l'étude du vaporeformage de l'éthanol (Figure IV-13).

Equation IV-13 $\quad CH_3CH_2OH + CH_3CHO \rightarrow CH_3COOC_2H_5 + H_2$

Lorsque la température du four est augmentée doucement en fonction du temps, à partir de 250°C une activation du catalyseur apparaît ; la température du catalyseur augmente à 310°C (Figure IV-14).

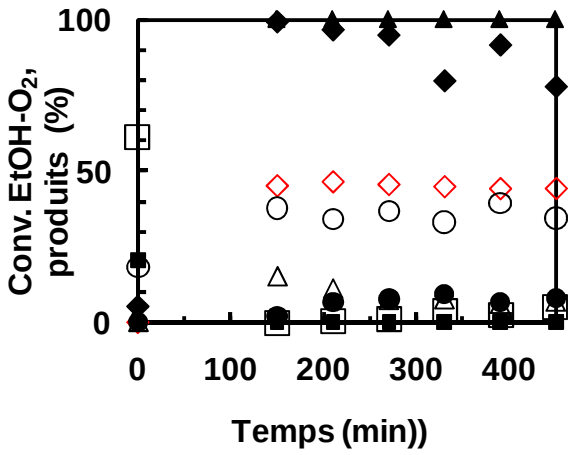


Figure IV-13 : Variation de la conversion d'éthanol et d'oxygène et des produits à 200°C et après activation du catalyseur $CeNi_{0,8}O_y$ ($EtOH/H_2O/O_2/N_2$=1/3/1,2/2)
(◆) Conv. EtOH, (▲) Conv. O_2, (◇) H_2, (○) CO_2, (△) CH_4, (●) CO, (□) CH_3CHO, (■) éthylacétate

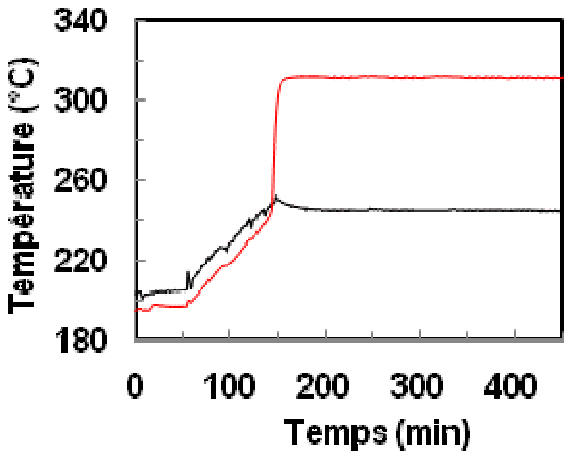


Figure IV-14 : Variation de la température du lit catalytique et de la température du four en fonction du temps
(——)Température du four, (——) Température du lit catalytique

Après 5h de réaction, le catalyseur se désactive légèrement. Une forte proportion d'H_2 et de CO_2 et des quantités de CO, CH_4 et CH_3CHO inférieures à 10% sont observées. L'éthylacétate n'apparait plus après l'activation, le catalyseur se trouve donc certainement dans un état partiellement réduit. L'obtention de cet effet de température réduit est donc facilitée par la présence de l'O_2 à 250°C.

Ce phénomène d'activation n'est pas reporté dans la littérature. Cependant, H. Chen et coll. ont observé des différences de températures (entre 10°C et 70°C) sur différents catalyseurs à base d'iridium, ruthénium, palladium ou rhodium, quand la température de réaction est fixé à 400°C après ajout des réactifs ($EtOH/H_2O/O_2$=1/2/0,6). Cette variation de température a été expliquée brièvement et attribuée à la nature des différents catalyseurs [99].

V.1.3.2. Etude en température

L'étude en température de ce même catalyseur fait intervenir le même protocole expérimental que lors de l'étude en température des catalyseurs $CeNi_xO_y$ traités sous H_2. La Figure IV-15 montre que la conversion en éthanol est de 65% à 250°C avec 24% d'H_2 dans la phase gaz. Quand la température de réaction augmente la conversion et l'H_2 augmentent aussi. Une conversion totale est obtenue à 440°C et formant 48% d'H_2 dans la phase gaz. De plus, la Figure IV-16 montre l'écart existant entre la température de four et la température de réaction. Il est donc possible d'obtenir à 100°C environ (température four), une très bonne activité du catalyseur et la formation d'H_2, lorsque le catalyseur est à l'état calciné (initialement).

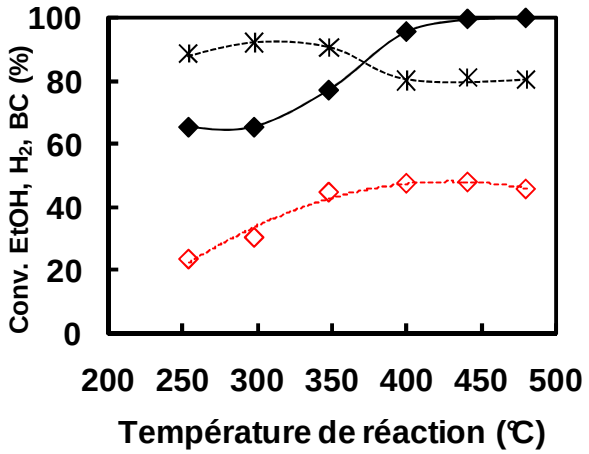


Figure IV-15 : Evolution de la conversion d'éthanol, de H_2 et du bilan carbone en fonction de la température de réaction sur le catalyseur $CeNi_{0,8}O_y$ calciné ($EtOH/H_2O/O_2/N_2$=1/3/1,2/2)
(◆,——) Conv. EtOH, (◇,---) H_2, (✶,---) BC, Conv. O_2 (100%)

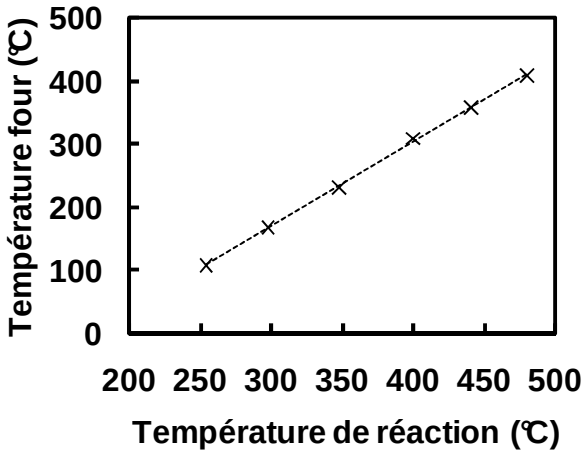


Figure IV-16 : Evolution de la température de four en fonction de la température de réaction

La formation de CO_2 est proche de 60% à 250°C, elle diminue ensuite jusque 350°C et commence à augmenter légèrement à partir de 400°C. CH_3CHO diminue et devient nul à 440°C. Enfin, CH_4 et CO suivent la même tendance jusque 350°C, ensuite à partir de 400°C, CH_4 augmente alors que CO diminue (Figure IV-17). Une faible proportion d'acétone de 2%, non reportée, est observée à 250°C et devient nulle à 480°C. Enfin, la sélectivité en H_2 augmente avec la température et se stabilise à partir de 400°C.

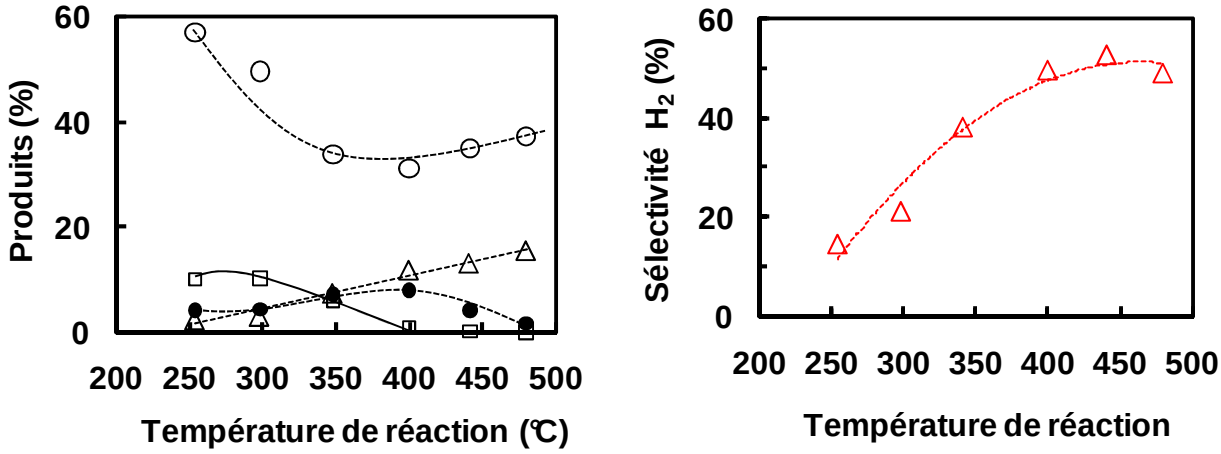


Figure IV-17 : Evolution de la distribution des produits et de la sélectivité en H_2 en fonction de la température de réaction sur le catalyseur $CeNi_{0,8}O_y$ calciné ($EtOH/H_2O/O_2/N_2$=1/3/1,2/2)
(○, ---) CO_2, (△, ---) CH_4, (●, ---) CO, (□, ——) CH_3CHO

S .Velu montre sur des oxydes mixtes Cu-Ni-Zn-Al que la formation de CH_4 et de CO se fait par décomposition de l'acétaldéhyde et que la méthanation est inexistante [105]. Cependant, dans notre cas, il est possible que la réaction de méthanation soit présente car ce sont des catalyseurs d'hydrogénation, et à conversion totale, la présence de sites actifs libres pourrait permettre la méthanation (par réaction de CO et d'H_2).

IV.1.4. Influence du traitement sous H_2

La comparaison en fonction de la température de réaction des deux catalyseurs (oxydé et partiellement réduit), montre des différences essentiellement à basses températures. La conversion est plus élevée pour le catalyseur réduit (80%) que pour le catalyseur oxydé (65%). Le traitement sous H_2 permet donc une meilleure activité à basses températures (Figure IV-18). Aussi, l'H_2 formé est plus élevé pour le catalyseur réduit (40% environ) alors que le catalyseur oxydé ne forme que 24% d'H_2. A partir de 350°C, l'H_2 formé suit la même tendance sur les deux catalyseurs. Les températures de four à appliquer sont relativement identiques quelque soit la température de réaction (Figure IV-19).

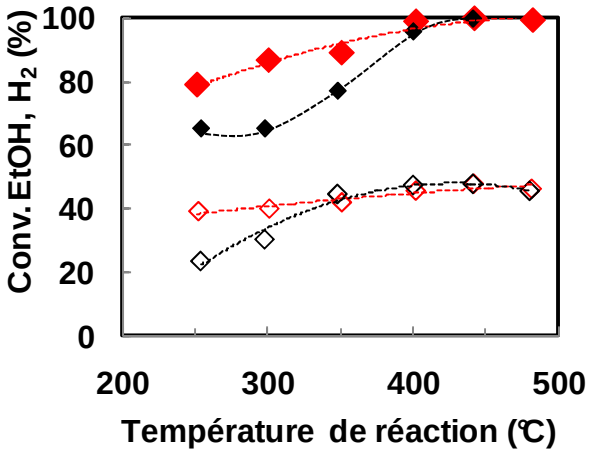


Figure IV-18 : Variation de la conversion d'éthanol et de H_2 en fonction de la température de réaction sur le catalyseur $CeNi_{0,8}O_y$ ($EtOH/H_2O/O_2/N_2$=1/3/1,2/2)
(◆, ——) Conv. EtOH, (◇, ---) H_2
(——,---) $CeNi_{0,8}O_y$ calciné, (——,---) $CeNi_{0,8}$ traité sous H_2 à 250°C

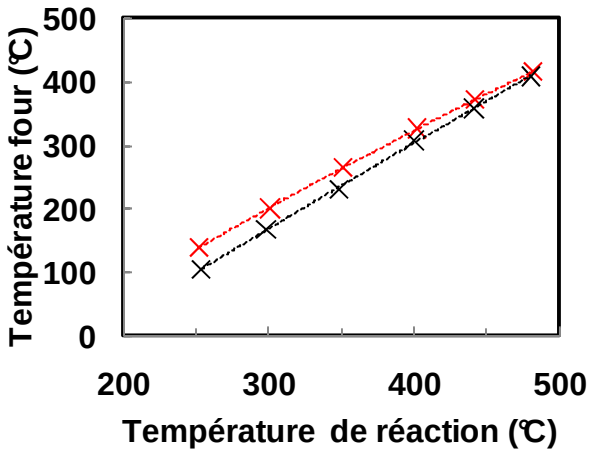


Figure IV-19 : Evolution de la température de four en fonction de la température de réaction
(×,---) $CeNi_{0,8}O_y$ calciné, (×,---) $CeNi_{0,8}O_y$ traité sous H_2 à 250°C

La proportion d'acétaldéhyde formée est la même à 250°C sur les deux catalyseurs (oxydé et partiellement réduit) et suit la même évolution quand la température de réaction augmente. Par contre, CO_2, CO et CH_4 montrent des quantités différentes à basses températures. CO_2 est à 60% sur le catalyseur oxydé et à 40% sur le catalyseur réduit. De plus, CO et CH_4 sont diminués de moitié quand le catalyseur est oxydé (Figure IV-21).

A 250°C, les deux catalyseurs montrent la présence de déshydrogénation de l'éthanol (Equation IV-5), ainsi que de la décomposition de CH_3CHO ou d'éthanol en CH_4 et CO (Equation IV-6). La proportion légèrement plus élevée de CO par rapport à CH_4 peut être due soit à l'oxydation de CH_3CHO (Equation IV-8) ou de l'éthanol (Equation IV-7) en H_2 et CO ou soit à la décomposition de CH_4 en H_2 et C (Equation IV-11). Le catalyseur oxydé favorise moins ces réactions par rapport au catalyseur réduit. Par contre, CO_2 est beaucoup plus élevé sur le catalyseur oxydé. Une réaction est donc prédominante sur le catalyseur oxydé par rapport au catalyseur réduit. Il se pourrait aussi que cette réaction soit liée à la quantité de carbone formé (oxydation du carbone formé ou formation de carbone par réaction de Boudouart).

A hautes températures, les quantités de chaque produit se rejoignent, les catalyseurs (réduit et oxydé) se trouvent donc dans le même état (à conversion totale) et sont vraisemblablement composés de sites actifs identiques.

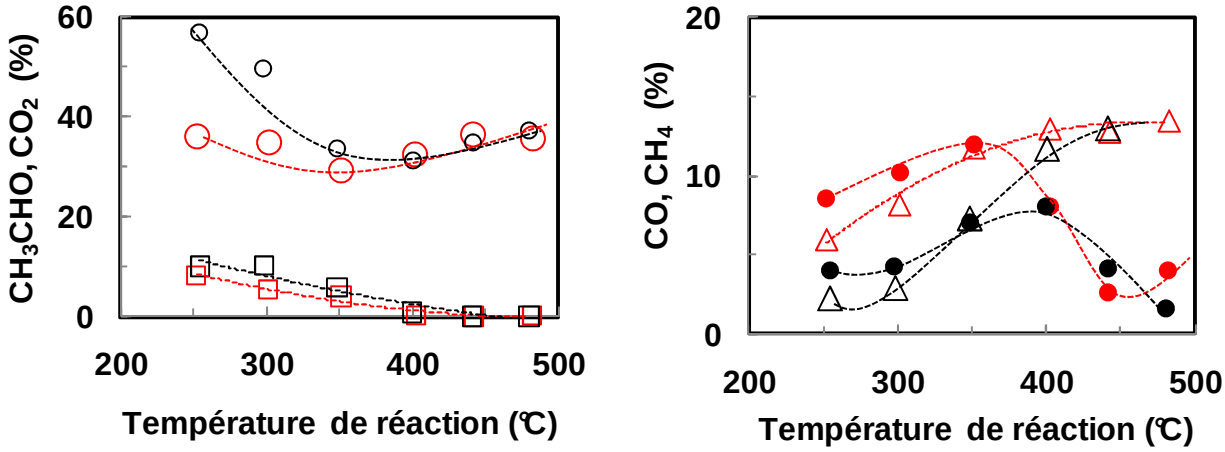


Figure IV-20 : Evolution des produits en fonction de la température de réaction sur le catalyseur $CeNi_{0,8}O_y$ ($EtOH/H_2O/O_2/N_2$=1/3/1,2/2)
(○, ---) CO_2, (△, ---) CH_4, (●, ---) CO, (□, ——) CH_3CHO
(——,---) $CeNi_{0,8}O_y$ calciné, (——, ---) $CeNi_{0,8}O_y$ traité sous H_2 à 250°C

La sélectivité et le rendement en H_2 montrent aussi de meilleurs résultats à basses températures pour le catalyseur traité sous H_2. A hautes températures, il n'existe plus vraiment de différences selon l'état du solide, donnant une sélectivité et un rendement en H_2 similaires (Figure IV-21), mais rappelons que la conversion est totale.

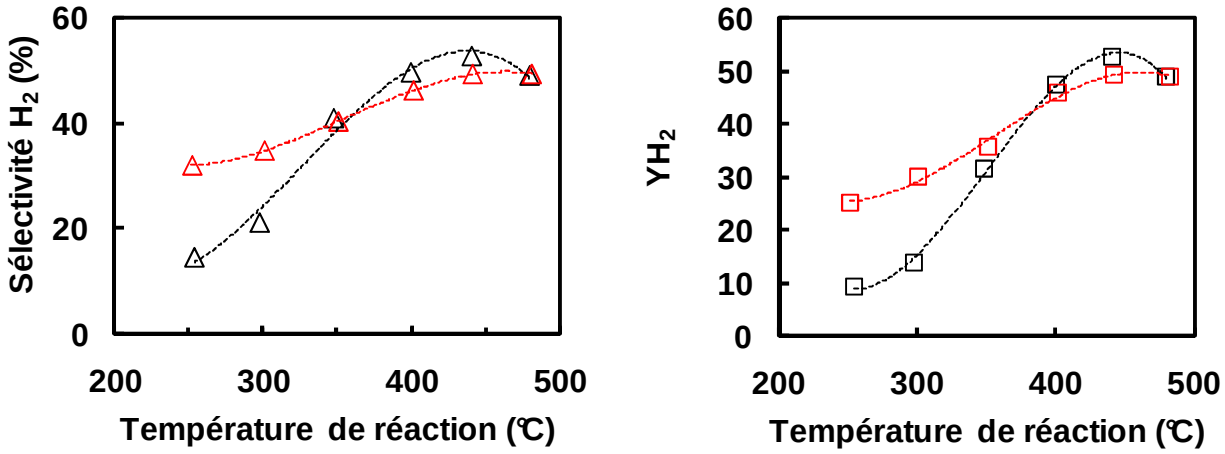


Figure IV-21 : Variation de la sélectivité et rendement en hydrogène en fonction de la température de réaction sur le catalyseur $CeNi_{0,8}O_y$ ($EtOH/H_2O/O_2/N_2$=1/3/1,2/2)
(——, ---) $CeNi_{0,8}O_y$ calciné, (——, ---) $CeNi_{0,8}O_y$ traité sous H_2 à 250°C

L'état partiellement réduit du solide et les sites actifs particuliers présents dans ce solide, à basses températures, permettent de doubler la sélectivité et le rendement en H_2. Cependant, à hautes températures une conversion totale avec un rendement de 50% à 400°C sont obtenus pour les deux catalyseurs (calciné et traité sous H_2). Les sites actifs présents à hautes températures sont vraisemblablement les mêmes.

IV.1.5. Etude de la température de traitement

L'étude de la température de traitement est menée sur le catalyseur $CeNi_{0,8}O_y$. Le but de cette étude est de déterminer à partir de quelle température de traitement le catalyseur peut s'activer (quand la réaction est amorcée à 200°C) et quel est l'impact sur l'activation quand le catalyseur est réduit à haute température.

La Figure IV-22 reporte l'activité et l'H_2 formé en fonction de la température de traitement pour une température de réaction de 300°C. Pour des températures de traitement inférieures à 200°C, le catalyseur ne s'active pas. Une faible conversion en éthanol est observée, l'H_2 n'est pas observé et la conversion d'O_2 est quasi nulle.

A partir d'un traitement sous H_2 à 250°C le catalyseur s'active. La conversion d'O_2 est totale, la conversion d'éthanol reste stable même à hautes températures de traitement et l'H_2 formé diminue légèrement.

L'évolution de la température du catalyseur (Figure IV-23) montre qu'il n'y a pas de réelles différences entre les différentes températures de traitement. Cependant, il est intéressant d'observer que le catalyseur traité à 450°C montre aussi un effet de température.

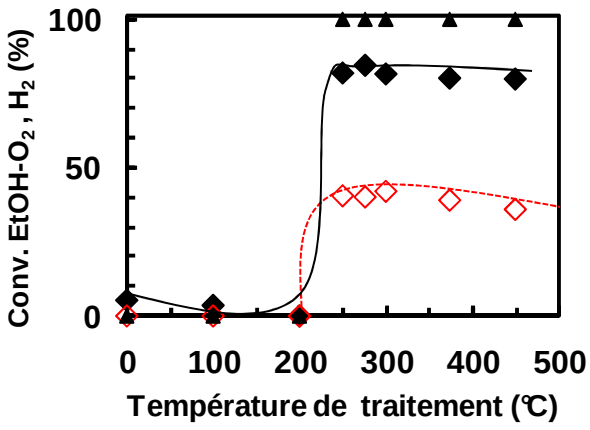


Figure IV-22 : Evolution de la conversion des réactifs et de la formation d'H_2 à 300°C en fonction de la température de traitement sous H_2 pur sur le catalyseur $CeNi_{0,8}O_y$ ($EtOH/H_2O/O_2/N_2$=1/3/1,2/2) (◆,——) Conv. EtOH, (▲) Conv. O_2, (◇,---)

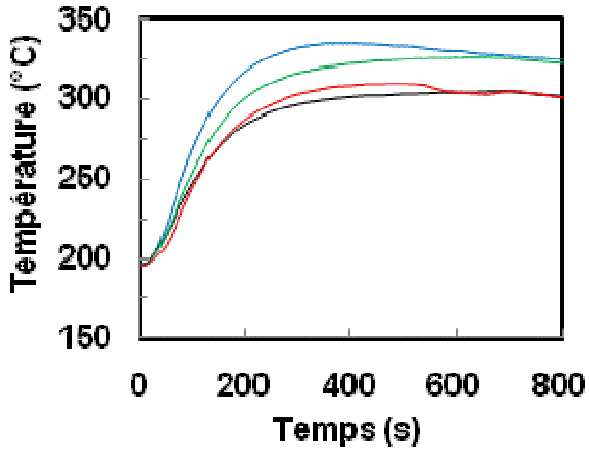


Figure IV-23 : Evolution de la température du catalyseur lors de l'activation à différentes températures de traitement sous H_2 (——) 250°C, (——) 275°C, (——) 300°C, (——) 450°C

Pour des températures de traitements sous H_2 inférieures à 200°C, les produits principaux sont CO_2, CH_3CHO et l'éthylacétate. Le catalyseur se trouve donc certainement dans un état encore oxydé. A partir de 250°C, le catalyseur s'active entrainant la disparition de l'éthylacétate et réduisant de façon significative la formation de CH_3CHO. De plus, CH_4 et CO apparaissent et CO_2 augmente à

partir d'un traitement de 250°C. Quand la température de traitement augmente jusque 450°C, CH_3CHO et CO_2 augmentent légèrement, alors que CH_4 diminue et que CO reste stable (Figure IV-24).

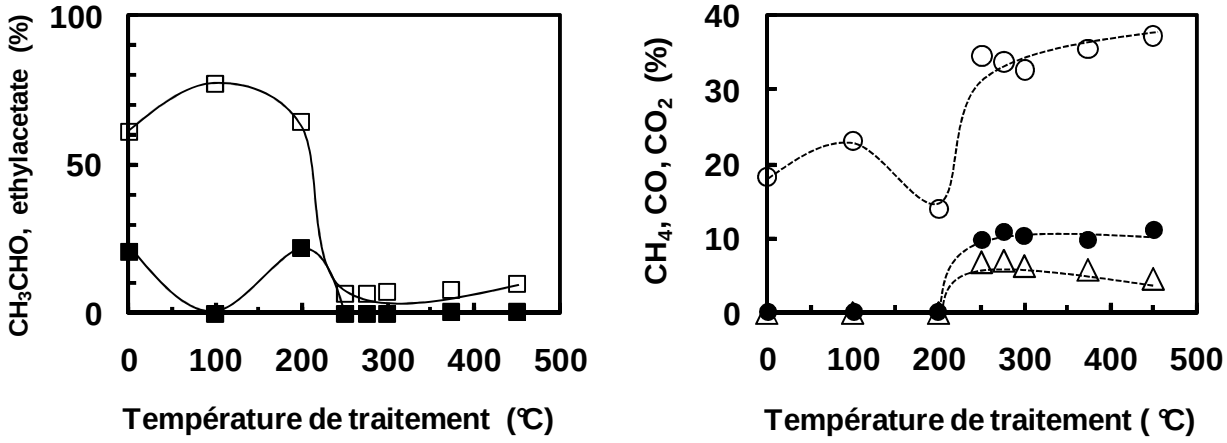


Figure IV-24 : Evolution des produits à 300°C en fonction de la température de traitement sous H_2 pur sur le catalyseur $CeNi_{0.8}O_y$ ($EtOH/H_2O/O_2/N_2$=1/3/1,2/2)
(○, ---) CO_2, (△, ---) CH_4, (●, ---) CO, (□, ——) CH_3CHO, (■, ——) éthylacétate

La sélectivité et le rendement en H_2 suivent une tendance similaire. Un optimum est observé pour une température de traitement de 250°C, ensuite la sélectivité et le rendement diminuent quand la température de traitement augmente (Figure IV-25).

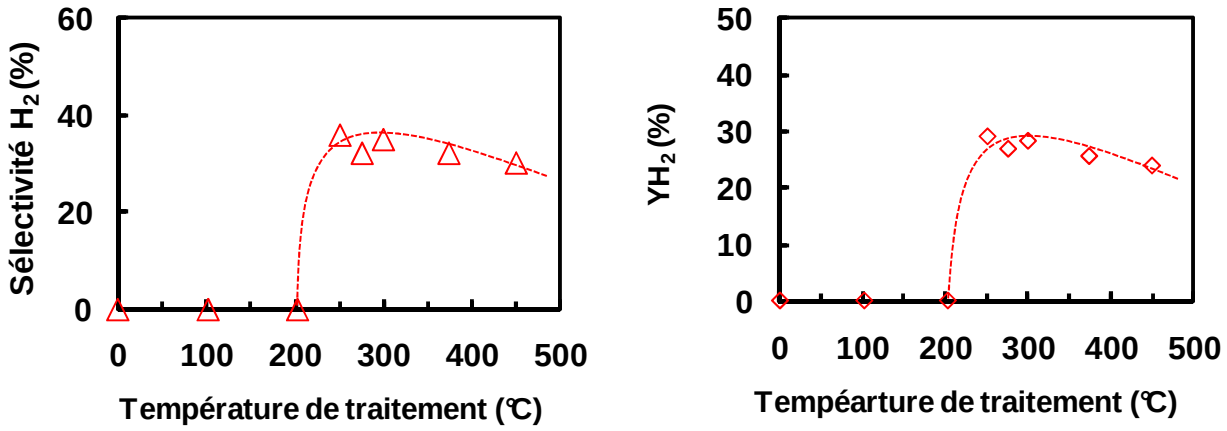


Figure IV-25 : Variation de la sélectivité et du rendement en hydrogène à 300°C en fonction de la température de traitement sur le catalyseur $CeNi_{0.8}O_y$ ($EtOH/H_2O/O_2/N_2$=1/3/1,2/2)

L'étude de la température de traitement montre que le catalyseur à besoin d'une quantité de sites actifs optimales pour pouvoir s'activer. De plus, une température de traitement de 450°C diminue la sélectivité et le rendement en H_2. Il est vraisemblable qu'une haute température de traitement diminue légèrement le nombre de sites actifs étant donné la légère baisse de rendement observée.

IV.2. Comparaison des catalyseurs $CeNi_xO_y$ et $CeNi_xZr_{0.43}O_y$

Les catalyseurs ternaires $CeNi_xZr_{0.43}O_z$ sont aussi étudiés en réaction de vaporeformage oxydant de l'éthanol. Ils sont ensuite comparés aux résultats obtenus sur les catalyseurs $CeNi_xO_y$.

IV.2.1. Etude de l'activation des catalyseurs à l'état oxydé

Les catalyseurs ternaires présentent aussi une activation à l'état oxydé. L'étude de l'activation est effectué sur deux catalyseurs binaire et ternaire de proportion en nickel équivalente, le $CeNi_{0,8}O_y$ (Ni/M_T=0,44) et le $CeNi_1Zr_{0,43}O_y$ (Ni/M_T=0,4).

La Figure IV-27 présente l'évolution de la température du catalyseur en fonction du temps. Les deux catalyseurs présentent une activation, et cette activation commence à la même température de four (environ 250°C) et donc à la même température de lit catalytique. De plus, il n'y a pas de réelle différence entre la conversion obtenue après activation sur les deux catalyseurs étudiés, ainsi que sur la formation d'H_2 (Figure IV-26). La distribution des autres produits (non-reportés) montrent aussi des quantités similaires quelque soit le catalyseur utilisé.

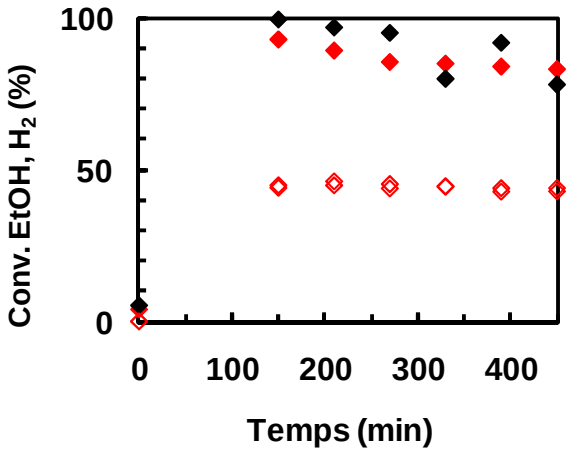


Figure IV-26 : Evolution de la conversion et de la formation d'H_2 sur les catalyseurs $CeNi_{0,8}O_y$ (Ni/M_T=0,44) et $CeNi_1Zr_{0,43}O_y$ (Ni/M_T=0,4) calcinés ($EtOH/H_2O/O_2/N_2$=1/3/1,2/2)
(◆) Conv. EtOH, (◇) H_2, Conv. O_2=100% (après activation)
(….)Température du four, (—) Température du lit catalytique
(◆,◇) $CeNi_{0,8}O_y$, (◆,◇) $CeNi_1Zr_{0,43}O_y$

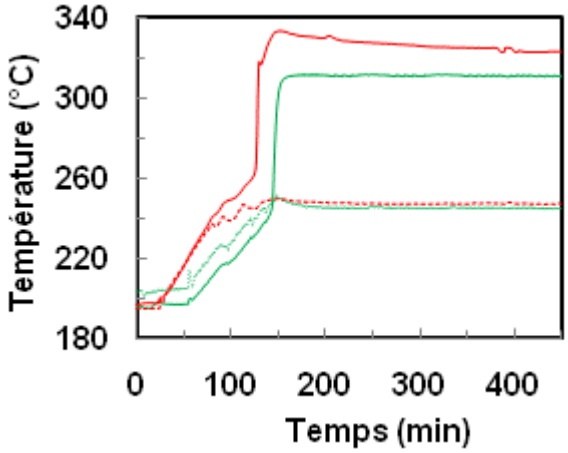


Figure IV-27 : Evolution de la température du lit catalytique sur les catalyseurs $CeNi_{0,8}O_y$ (Ni/M_T=0,44) et $CeNi_1Zr_{0,43}O_y$ (Ni/M_T=0,4) calcinés
(….) Température du four, (—) Température du lit catalytique
(---, ——) $CeNi_{0,8}O_y$, (---, ——) $CeNi_1Zr_{0,43}O_y$

L'ajout de zirconium au solide ne modifie quasiment pas l'activation du catalyseur et cette activation se fait à la même température (250°C).

IV.2.2. Etude en température des catalyseurs à l'état partiellement réduit.

La conversion en éthanol est légèrement plus faible pour le catalyseur ternaire par rapport au catalyseur binaire. Cependant, les deux catalyseurs présentent une conversion totale à partir de 400°C. L'H_2 présent dans la phase gaz est similaire pour les deux solides quelque soit la température de réaction (Figure IV-28).

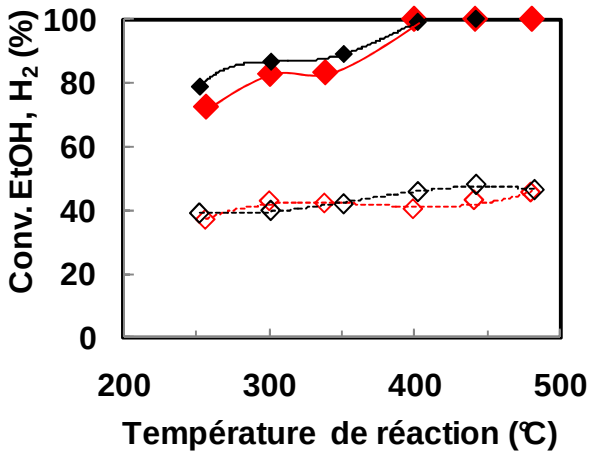


Figure IV-28 : Variation de la conversion d'éthanol et de H_2 en fonction de la température de réaction sur les catalyseurs $CeNi_{0,8}O_y$ (Ni/M_T=0,44) et $CeNi_1Zr_{0,43}O_y$ (Ni/M_T=0,4) traités sous H_2 à 250°C
(◆,——) Conv. EtOH, (◇,---) H_2, Conv. O_2 (100%)
(---, ——) $CeNi_{0,8}O_y$, (---, ——) $CeNi_1Zr_{0,5}O_y$

La distribution des produits (Figure IV-29) ne montre pas de différence sur l'évolution de la formation de CH_3CHO et de CO_2 sur les deux catalyseurs. CO_2 est quasiment stable à environ 35% sur toute la gamme de températures, alors que CH_3CHO diminue et n'est plus formé à partir de 400°C.

Par contre, une légère différence existe sur les proportions de CO et de CH_4 selon le catalyseur. Il se pourrait que le catalyseur ternaire favorise moins la décomposition de CH_3CHO au profit de son oxydation en H_2 et CO (Equation IV-8) ou la décomposition est la réaction principale et le catalyseur favorise la décomposition de CH_4 en H_2 et C (Equation IV-11). Enfin, à conversion totale, le CO diminue plus rapidement sur le catalyseur ternaire que sur le catalyseur binaire. La réaction de water-gas-shift (Équation IV-14) peut expliquer cette diminution. Ceci est en accord avec la littérature qui montre souvent que l'ajout de zircone au support CeO_2 améliore la mobilité des oxygènes en surface et permet ainsi de diminuer la quantité de CO en présence d'eau [77,52,111].

Équation IV-14 $CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$

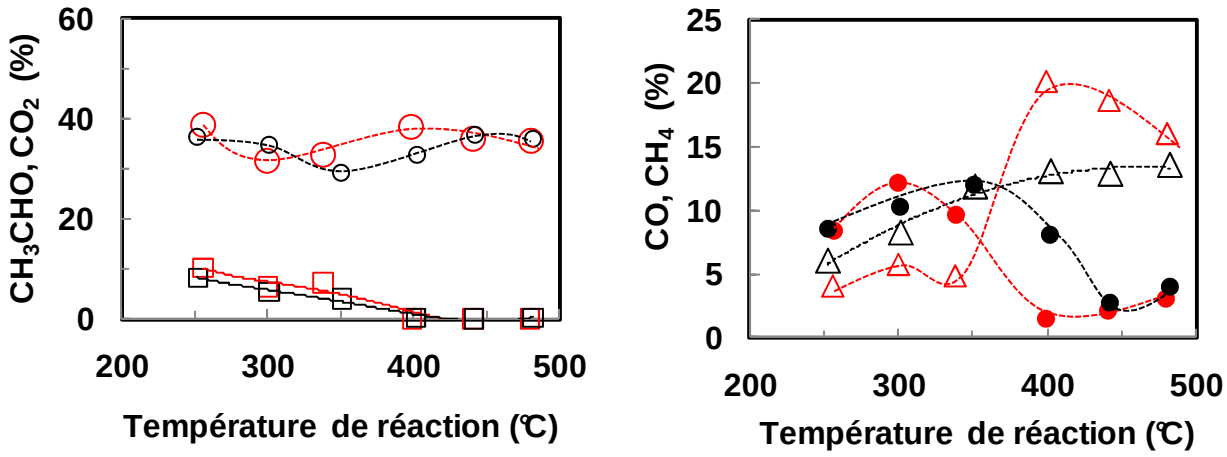


Figure IV-29 : Evolution des principaux produits en fonction de la température de réaction sur les catalyseurs $CeNi_{0,8}O_y$ (Ni/M_T=0,44) et $CeNi_1Zr_{0,43}O_y$ (Ni/M_T=0,4) traités sous H_2 à 250°C
(○, ---) CO_2, (△, ---) CH_4, (●, ---) CO, (□, ——) CH_3CHO
(---, ——) $CeNi_{0,8}O_y$, (---, ——) $CeNi_1Zr_{0,43}O_y$

Les sélectivités en H_2 des deux catalyseurs sont relativement les mêmes quelque soit la température de réaction appliquée (Figure IV-30).

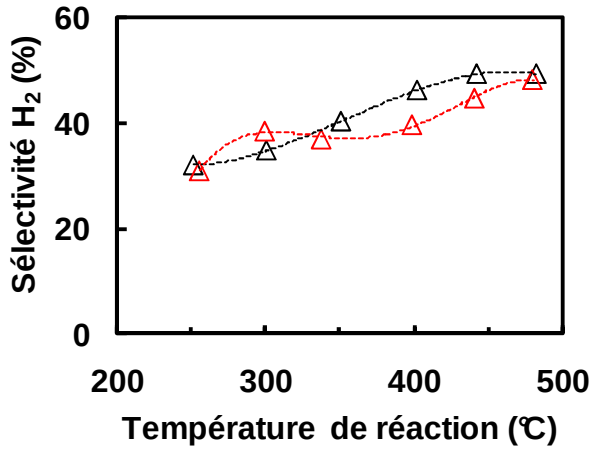


Figure IV-30 : Evolution de la sélectivité en H_2 en fonction de la température de réaction sur les catalyseurs $CeNi_{0,8}O_y$ (Ni/M_T=0,44) et $CeNi_1Zr_{0,43}O_y$ (Ni/M_T=0,4) traités sous H_2 à 250°C
(---, ——) $CeNi_{0,8}O_y$, (---, ——) $CeNi_1Zr_{0,43}O_y$

Additionner du zirconium au solide, ne modifie pas le solide dans sa globalité, même si quelques différences peuvent être observées sur la conversion ou les proportions de CO et de CH_4.

IV.2.3. Etude de la teneur en nickel

IV.2.3.1. A basses températures

Les catalyseurs $CeNi_xO_y$ et $CeNi_xZr_{0,43}O_y$ traités sous H_2 à 250°C présentent à une température de réaction de 250°C, une augmentation de la conversion avec la teneur en nickel. Cependant, la conversion des catalyseurs ternaires est légèrement inférieures pour des teneurs telles que $Ni/M_T > 0,6$. Aussi, la formation d'H_2 des catalyseurs ternaires suit la même tendance que les catalyseurs binaires, mais en proportion un peu plus faible (Figure IV-31).

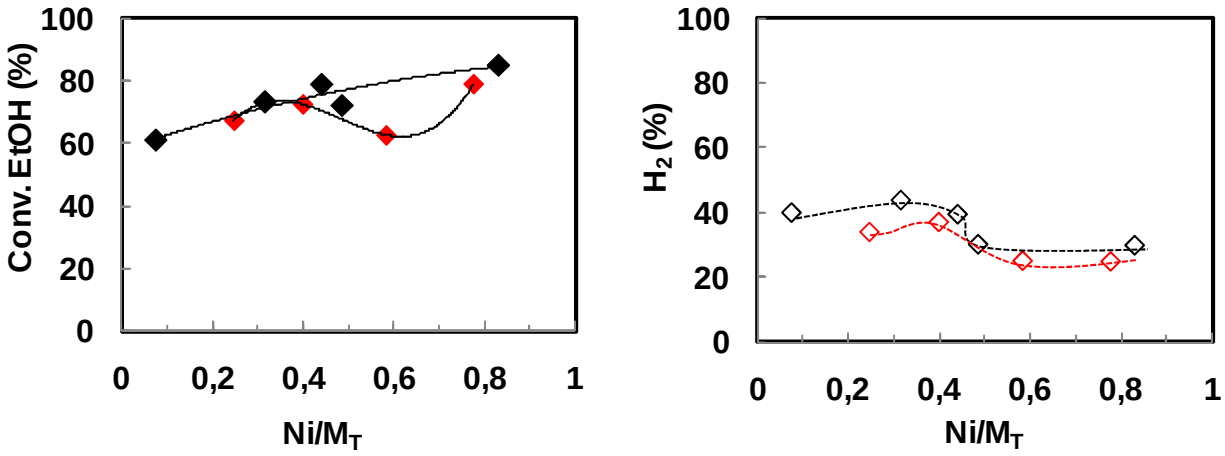


Figure IV-31 : Variation à 250°C de la conversion en éthanol, de la formation d'H_2 en fonction de la teneur en nickel sur les catalyseurs $CeNi_xO_y$ (Ni/M_T=0,44) et $CeNi_xZr_{0,43}O_y$ (Ni/M_T=0,4) traités sous H_2 à 250°C
(◆,——) Conv. EtOH, (◇,---) H_2, Conv. O_2 (100%)
(---, ——) $CeNi_xO_y$, (---, ——) $CeNi_xZr_{0,43}O_y$

La comparaison des distributions de produits obtenus sur les deux séries de catalyseurs est présentée sur la Figure IV-32. Les différents produits suivent aussi les mêmes tendances quelque soit le type de solide utilisé. Mais, CH_3CHO est plus présent sur les ternaires que sur les binaires, alors que CH_4 montre une tendance inverse, la réaction de décomposition de l'acétaldéhyde est donc favorisée sur les catalyseurs binaires. CO et CO_2 ont des évolutions inverses et plus marquées sur les catalyseurs binaires. L'augmentation de la teneur en nickel peut défavoriser la réaction d'oxydation de CO ou la réaction de Boudouart (Equation IV-9, Equation IV-12).

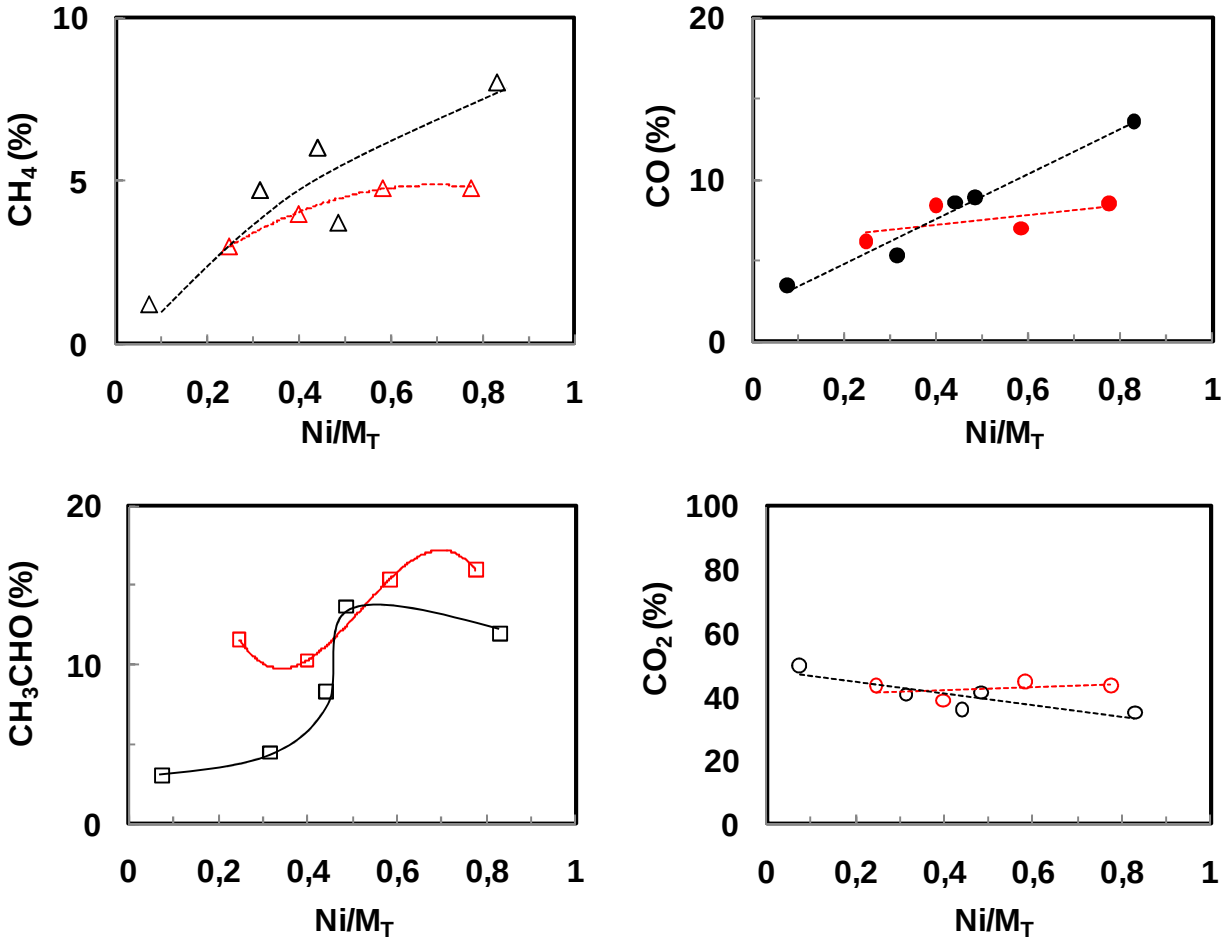


Figure IV-32 : Evolution à 250°C de la distribution des produits en fonction de la teneur en nickel sur les catalyseurs $CeNi_{0,8}O_y$ (Ni/M_T=0,44) et $CeNi_1Zr_{0,43}O_y$ (Ni/M_T=0,4) traités sous H_2 à 250°C
(○, ---) CO_2, (△, ---) CH_4, (●, ---) CO, (□, ——) CH_3CHO
(---, ——) $CeNi_xO_y$, (---, ——) $CeNi_xZr_{0,43}O_y$

Aussi, la sélectivité et le rendement en H_2 ont des tendances similaires mais les catalyseurs ternaires sont moins sélectifs et ont un rendement plus faible que les catalyseurs binaires (Figure IV-33). Cependant, rappelons que la température de traitement de 250°C n'est pas optimale pour les catalyseurs ternaires. Par ailleurs, l'optimum de sélectivité des catalyseurs binaires (Ni/M_T=0.3) est décalé vers des teneurs plus fortes sur les catalyseurs ternaires (Ni/M_T=0.4).

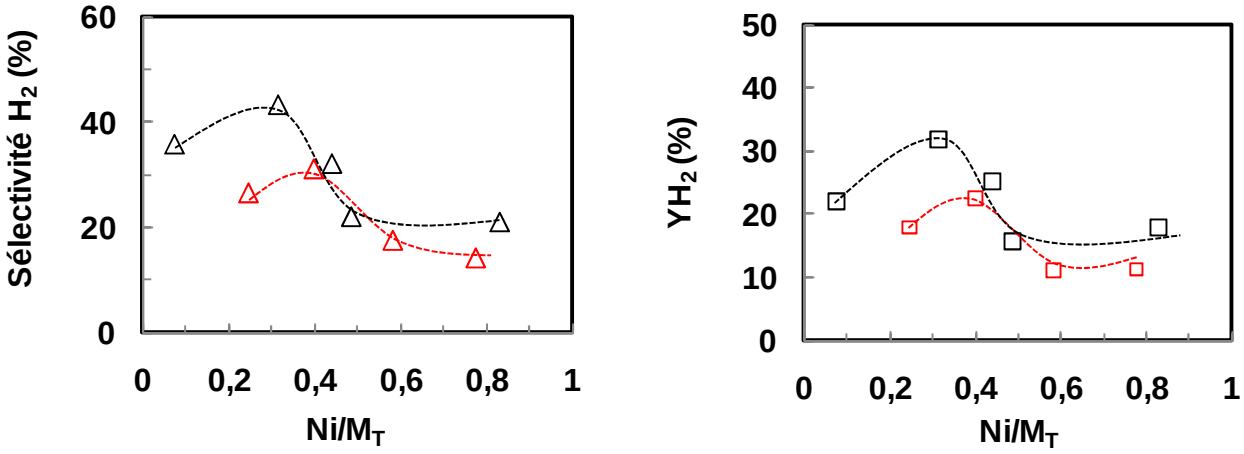


Figure IV-33 : Evolution de la sélectivité et du rendement en H_2 à 250°C en fonction de la teneur en nickel sur les catalyseurs $CeNi_xO_y$ et $CeNi_xZr_{0,43}O_y$ traités sous H_2 à 250°C
(---) $CeNi_xO_y$, (---) $CeNi_xZr_{0,43}O_y$

L'activité reportée par moles de nickel présentée Figure IV-34 montre une augmentation de l'activité à 250°C, quand la teneur en nickel diminue. Les sites actifs permettant la conversion et la production d'H_2 sont donc présents en plus grande proportion à faible teneur en nickel. De plus, l'activité des catalyseurs ternaires suit la même évolution que l'activité des catalyseurs binaires, les sites actifs présents sur les catalyseurs binaires et ternaires sont donc les mêmes.

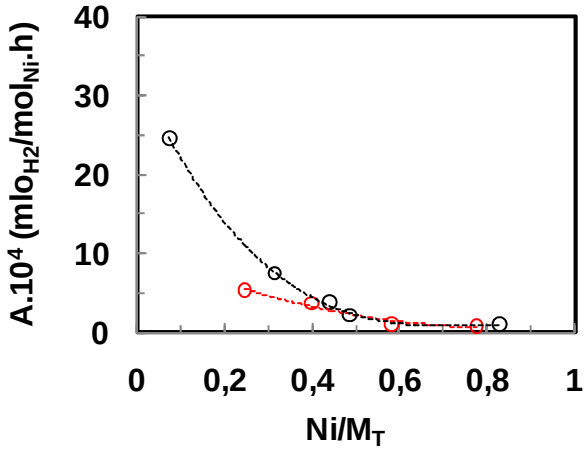


Figure IV-34 : Evolution de l'activité par moles de nickel à 250°C en fonction de la teneur en nickel sur les catalyseurs $CeNi_xO_y$ et $CeNi_xZr_{0,43}O_y$ traités sous H_2 à 250°C
(---) $CeNi_xO_y$, (---) $CeNi_xZr_{0,43}O_y$

IV.2.3.2. A hautes températures

A 440°C, les catalyseurs $CeNi_xO_y$ et $CeNi_xZr_{0,43}O_y$ montrent une conversion totale pour des teneurs telles que $Ni/M_T > 0,3$ avec une proportion d'H_2 formé constante à environ 42% sur toute la gamme de teneurs étudiées (Figure IV-35).

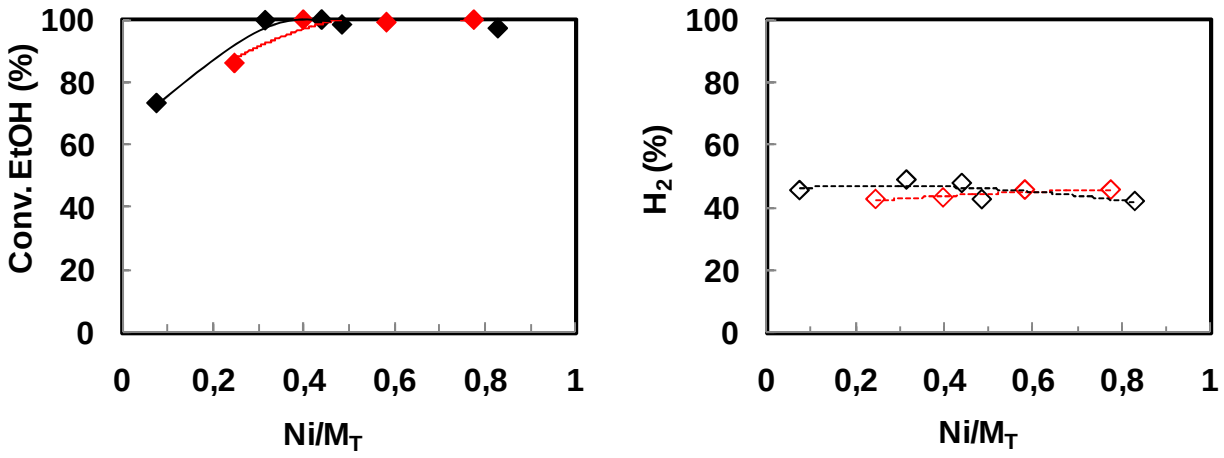
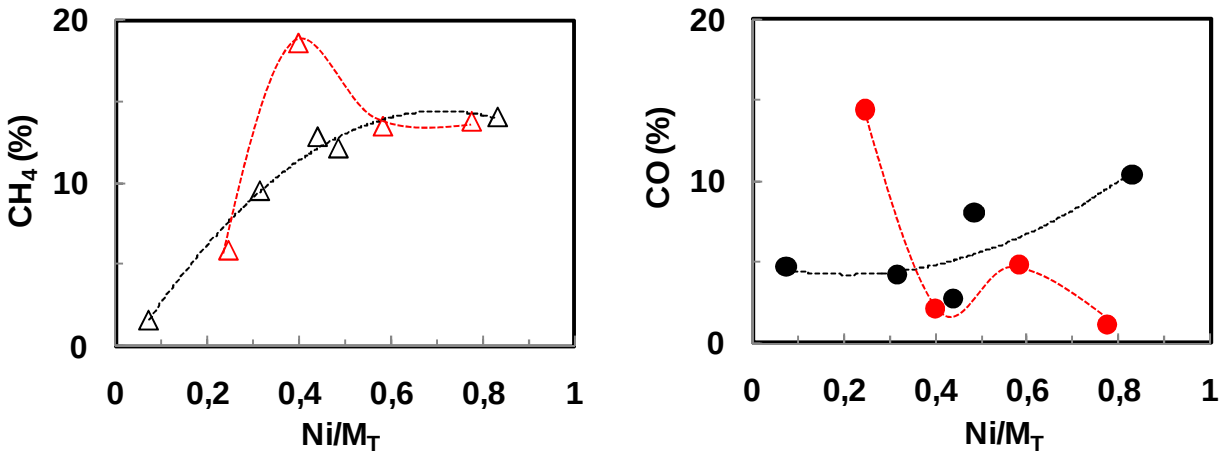


Figure IV-35 : Variation de la conversion en éthanol, de la formation d'H_2 à 440°C en fonction de la teneur en nickel sur les catalyseurs $CeNi_xO_y$ et $CeNi_xZr_{0,43}O_y$ à une température de réaction de 250°C
(◆,——) Conv. EtOH, (◇,---) H_2, Conv. O_2 (100%)
(---, ——) $CeNi_xO_y$, (---, ——) $CeNi_xZr_{0,43}O_y$

Quand la teneur en nickel augmente, CH_4 augmente et se stabilise pour de fortes teneurs. CH_3CHO n'apparait plus pour des rapports $Ni/M_T > 0,4$ (sauf pour le catalyseur binaire $CeNi_5O_y$ qui présente encore un peu de CH_3CHO). De plus, la formation de CO augmente pour les solides binaires alors qu'elle diminue pour les solides ternaires quand la teneur en nickel augmente. Enfin, CO_2 suit une évolution inverse à CO pour les deux types de catalyseurs (Figure IV-36).



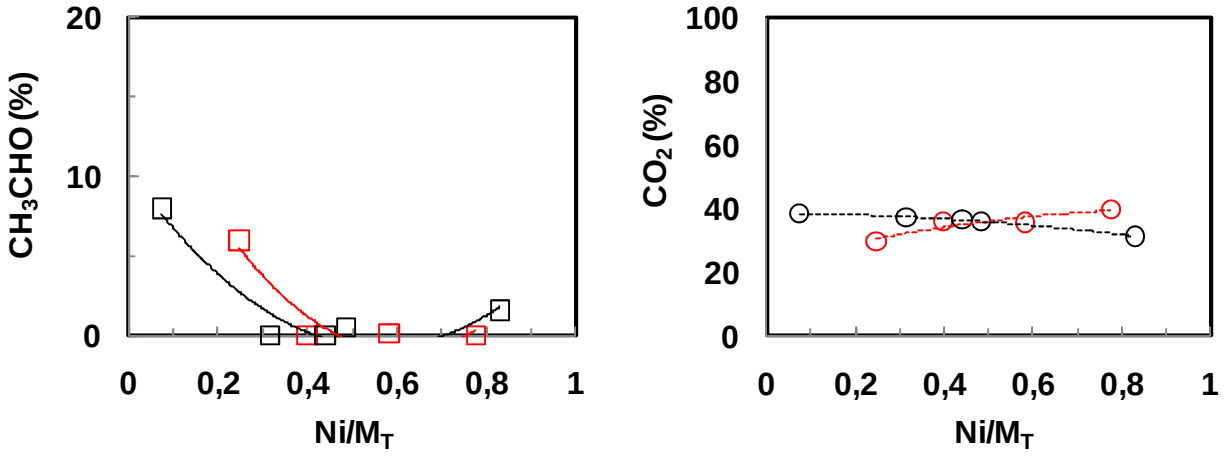


Figure IV-36 : Evolution de la distribution des produits à 440°C en fonction de la teneur en nickel sur les catalyseurs $CeNi_xO_y$ et $CeNi_xZr_{0,43}O_y$ à une température de réaction de 250°C
(○, ---) CO_2, (△, ---) CH_4, (●, ---) CO, (□, ——) CH_3CHO
(---, ——) $CeNi_xO_y$, (---, ——) $CeNi_xZr_{0,43}O_y$

La réaction de décomposition est donc favorisée quand la teneur en nickel des solides augmente, par contre l'oxydation de CO, le water-gas-shift ou la réaction de Boudouart sont défavorisés sur les catalyseurs binaires alors qu'elles sont favorisées sur les catalyseurs ternaires. Ceci peut s'expliquer par le fait que les catalyseurs $CeNi_xZr_{0,43}O_y$ ont de meilleures mobilités en oxygène due à la solution solide de cérine-zircone.

L'évolution de la sélectivité en H_2 (Figure IV-37) montre que les catalyseurs binaires passent par un optimum pour un rapport Ni/M_T = 0,3, puis celle-ci diminue et se stabilise pour des rapports Ni/M_T > 0,5. Par contre, les catalyseurs ternaires ont un optimum de sélectivité en H_2 quand le rapport Ni/M_T est compris entre 0,5 et 0,6. Le rendement suit aussi les mêmes évolutions en fonction de la quantité de nickel présent dans le solide.

Les catalyseurs ternaires déplacent leur optimum de sélectivité vers des teneurs en nickel plus élevée. Cependant, la température de traitement de ces catalyseurs n'est pas optimale comme montré en vaporeformage de l'éthanol. A même température de traitement, et pour une teneur faible en Ni, les catalyseurs binaires sont plus sélectifs en H_2.

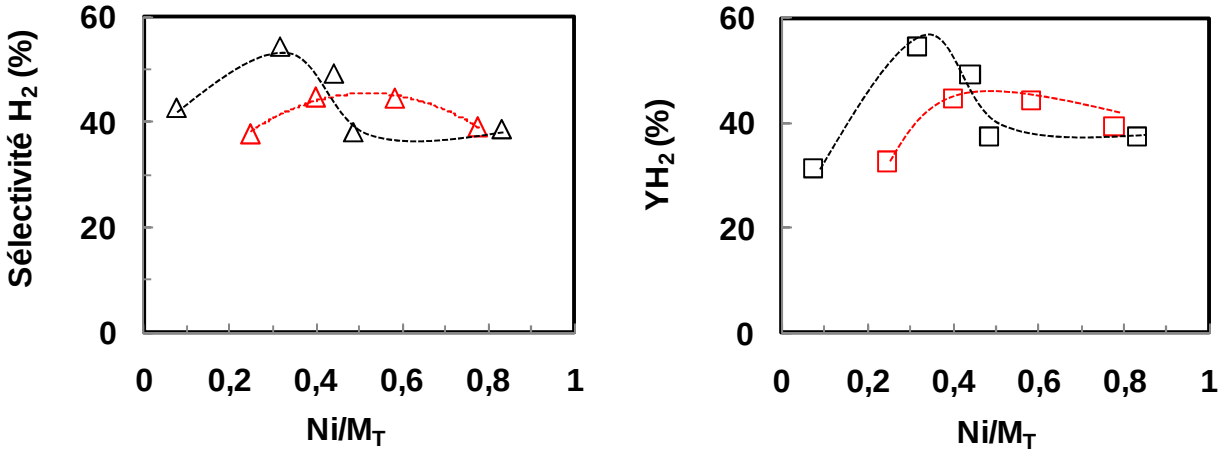


Figure IV-37 : Evolution de la sélectivité et du rendement en H_2 à 440°C en fonction de la teneur en nickel sur les catalyseurs $CeNi_xO_y$ et $CeNi_xZr_{0,43}O_y$ traités sous H_2 à 250°C
(---) $CeNi_xO_y$, (---) $CeNi_xZr_{0,43}O_y$

Enfin, l'activité par moles de nickel diminue avec la teneur en nickel et les catalyseurs binaires et ternaires ont des activités très proches pour des rapports Ni/M_T > à 0,4 (Figure IV-38).

Les sites actifs sont donc en proportion la plus grande, à faibles teneurs en nickel. Et le nickel ajouté dans les catalyseurs n'améliore pas l'activité. Les sites actifs sont donc présents sur toute la gamme de teneur étudiée, mais parmi le nickel ajouté une forte proportion n'est pas active.

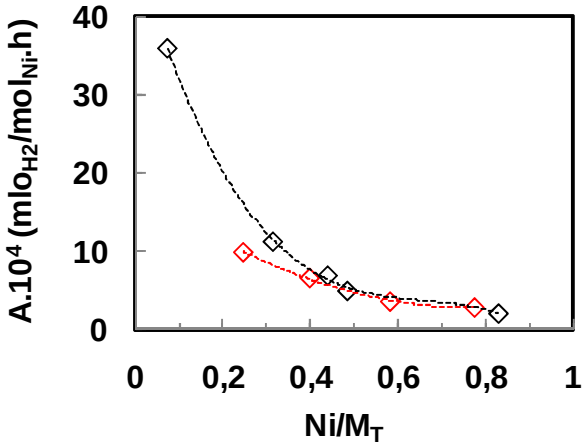


Figure IV-38 : Evolution de l'activité par moles de nickel à 440°C en fonction de la teneur en nickel sur les catalyseurs $CeNi_xO_y$ et $CeNi_xZr_{0,43}O_y$ traités sous H_2 à 250°C
(---) $CeNi_xO_y$, (---) $CeNi_xZr_{0,43}O_y$

La comparaison des solides binaires et ternaires à basses et hautes températures peut donner aussi quelques indications sur la nature des sites actifs présents dans les solides. L'activité en H_2 par moles de nickel représenté sur la Figure IV-39 montre des tendances similaires à basses et hautes

températures sur les deux types de solides. Les sites actifs sont donc de même nature, que la réaction soit portée à 250°C ou à 440°C.

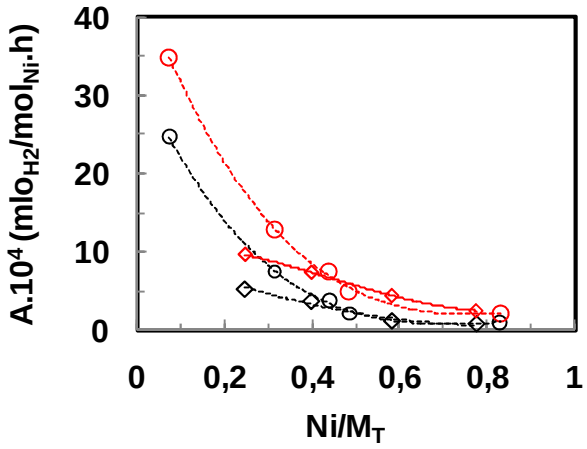


Figure IV-39 : Evolution de l'activité en fonction de la teneur en nickel sur les catalyseurs $CeNi_xO_y$ et $CeNi_xZr_{0,43}O_y$ traités sous H_2 à 250°C
(○, ---) activité à 250°C ($CeNi_xO_y$), (◇, ---) activité à 250°C ($CeNi_xZr_{0,43}O_y$), (○, ---) activité à 440°C ($CeNi_xO_y$), (◇, ---) activité à 440°C ($CeNi_xZr_{0,43}O_y$)

Les rendements obtenus sur les catalyseurs binaires montrent un optimum pour le catalyseur $CeNi_{0,46}O_y$ (Ni/M_T=0.3). Cet optimum a aussi été observé en vaporéformage de l'éthanol à 250°C sur le solide $CeNi_{0.46}O_y$ traité sous H_2 à 200°C et attribué à la forte présence d'espèces Ni en solution solide et/ou petites particules de NiO. De la même façon, cet optimum d'activité à 250°C peut être attribué aux mêmes espèces Ni en interaction forte avec des cations cérium ou zirconium. De plus, cet optimum apparait aussi à 440°C, montrant que les sites actifs présents à basses températures et à hautes températures sont de même nature. Les catalyseurs ternaires montrent aussi un maximum de rendement pour certaines teneurs en nickel selon la température de réaction. Il a été montré dans des travaux précédents au laboratoire que l'ajout de zirconium au solide peut augmenter la proportion de d'espèces Ni en solution solide (nickel-cérium-zirconium) pour des teneurs en nickel plus élevées. Il apparait probable qu'un catalyseur ayant un rapport Ni/M_T=0.4 à une plus grande concentration d'espèces Ni en solution solide. Cependant, la température de traitement des catalyseurs ternaires n'est pas optimale comme montré en vaporeformage de l'éthanol.

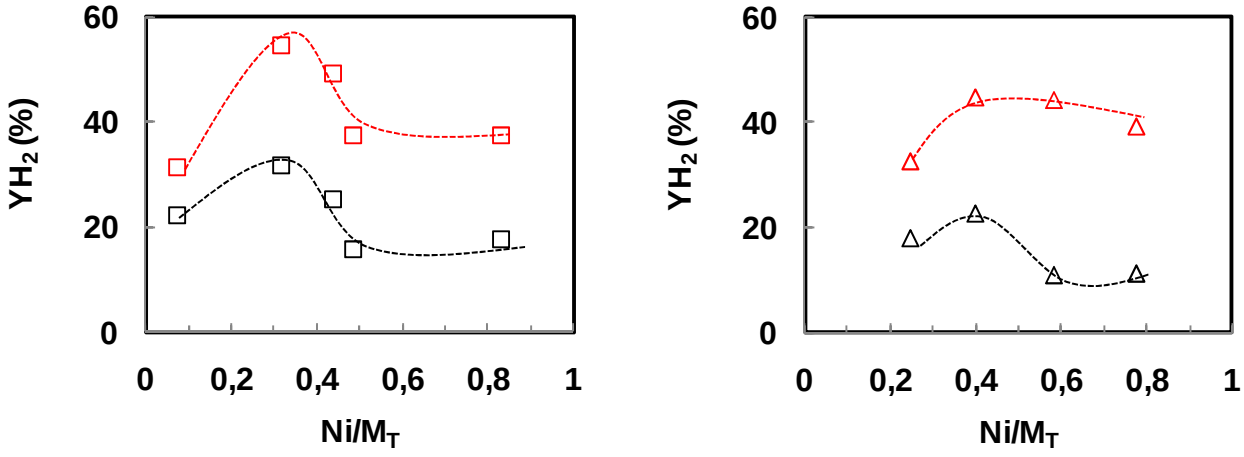


Figure IV-40 : Evolution du rendement en H_2 en fonction de la teneur en nickel sur les catalyseurs $CeNi_xO_y$ et $CeNi_xZr_{0,43}O_y$ traités sous H_2 à 250°C
(□, ---) rendement à 250°C ($CeNi_xO_y$), (△, ---) rendement à 250°C ($CeNi_xZr_{0,43}O_y$), (□, ---) rendement à 440°C ($CeNi_xO_y$), (△, ---) rendement à 440°C ($CeNi_xZr_{0,43}O_y$)

IV.3. Influence de la dilution dans SiC

Les catalyseurs $CeNi_xO_y$ sont très actifs pour la réaction de vaporeformage oxydant, créant un effet de chaleur très important. Cependant, les catalyseurs sont dilués dans SiC comme sur le schéma montré dans la partie expérimentale page 254. Le SiC ne peut donc pas disperser une telle énergie.

Cependant, même si la présence de SiC permet de diminuer très légèrement la chaleur produite de 10°C, l'écart de température est d'environ 180°C (Figure IV-42) que le catalyseur soit dilué dans SiC ou pas. De plus, il est constaté que la dilution a un effet négatif puisqu'elle diminue la conversion ainsi que la sélectivité et le rendement en H_2 (Figure IV-41).

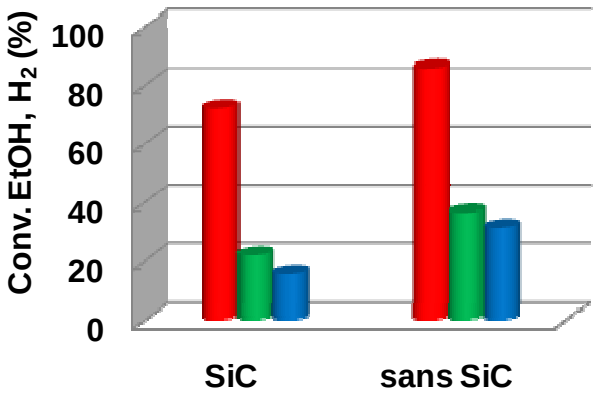


Figure IV-41 : Evolution de la conversion en éthanol, de la sélectivité en H_2 et du rendement en H_2 en fonction de la dilution ou non du catalyseur $CeNi_{0.92}O_y$
(■) Conv.EtOH, (■) Sélectivité H_2, (■) Rendement H_2

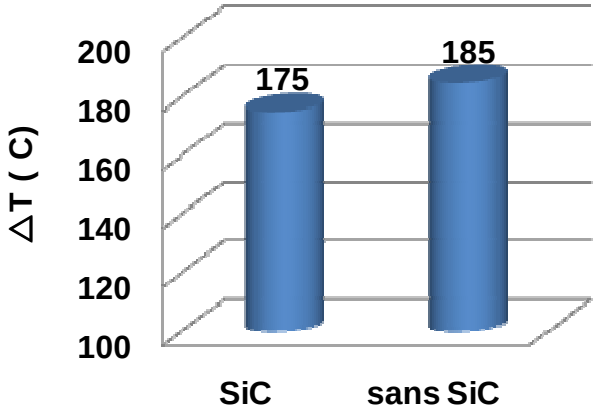


Figure IV-42 : Comparaison des △T (°C) avec et sans dilution dans SiC

Il est admis dans la littérature que la hauteur du lit catalytique est liée à la conversion d'éthanol. Ainsi, si le volume du lit catalytique est divisé par deux, la conversion en éthanol doit diminuer de moitié. Cependant, ce n'est pas le cas ici, l'explication sera discutée ci-après lors de l'étude de l'influence de la masse de catalyseur.

IV.4. Influence de la masse de catalyseur

Diminuer la masse de catalyseur peut diminuer la conversion et ainsi permettre de mieux étudier l'influence des différents paramètres ou peut confirmer le fait que l'activité du catalyseur est optimale dans nos conditions d'études.

Cependant, vu que le catalyseur donne de meilleurs résultats quand celui-ci n'est pas dilué dans SiC, nous avons décidé d'étudier l'influence de la masse sans dilution (partie expérimentale page 254). Le Tableau IV-2 présente les résultats obtenus pour différentes masses de catalyseur. Quand la masse diminue, la conversion en éthanol n'est pas modifiée (82% environ).

Tableau IV-2 : Influence de la masse de catalyseur sur la conversion en éthanol, la sélectivité et le rendement en H_2.

Masse (g)	T_F (°C)	T_R (°C)	BC (%)	Conv. O_2 (%)	Conv. EtOH (%)	Sél. H_2 (%)	YH_2 (%)
0.2	70	245	84	100	86	37	31
0.1	68	253	88	100	79	25	20
0.075	67	263	90	100	80	23	19
0,05	60	265	92	100	84	34	28
0,03	60	265	90	100	85	37	32

Etude menée sur le catalyseur $CeNi_{0,92}O_Y$ traité sous H_2 à 250°C.

La conversion en éthanol semble être à saturation à 250°C pour le catalyseur étudié. Toutefois, les résultats obtenus montrent que le catalyseur est vraiment extrêmement réactif permettant une forte activité à très faible température de four (70-60°C).

De plus, plus la masse de catalyseur diminue, plus la hauteur du lit diminue. Et il n'a pas été possible de diminuer encore la masse car l'utilisation d'une masse de 30 mg permet juste de recouvrir le fritté de catalyseur.

La distribution des produits évoluent quand la masse de catalyseur diminue. Quand le temps de contact diminue (W/F représente la masse divisée par le débit), H_2 est stable, la formation d'acétaldéhyde et de CO augmentent, alors que CH_4 et CO_2 diminuent (Figure IV-43). W. Cai reporte dans la littérature l'étude du temps de contact sur un catalyseur Ir/CeO_2 à 650°C et constate que la formation de CO et de CH_4 augmentent et que CO_2 diminue quand le temps de contact diminue aussi [91]. S. Cavallero observe sur un catalyseur Rh/Al_2O_3 à 650°C, les mêmes tendances pour CO et CO_2, alors que CH_4 diminue quand le tems de contact augmente [90].

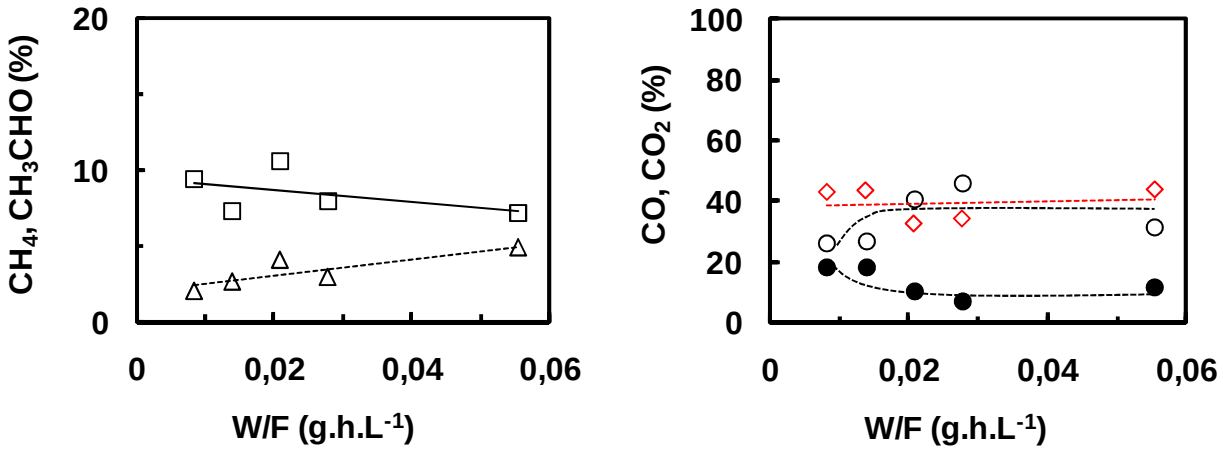


Figure IV-43 : Evolution des principaux produits à 250°C (lit catalytique) en fonction du temps de contact (variation de la masse).
(◇, ---) H_2, (○, ---) CO_2, (△, ---) CH_4, (●, ---) CO, (□, ——) CH_3CHO

Cette étude effectuée dans un réacteur de 4mm de diamètre et sans dilution du catalyseur dans SiC, entraine une diminution de la hauteur du lit catalytique au fur et à mesure que la masse diminue. Ainsi, l'étude de la réaction sur une masse de catalyseur de 30mg, suffit juste à recouvrir le fritté du réacteur.

Une masse de 30mg donne surement la sélectivité la plus proche de la réalité car il semble que la première couche de catalyseur située au contact du fritté suffise à donner une activité forte du catalyseur.

Cependant, comme la première couche de catalyseur est celle qui convertit un maximum d'éthanol (85% de conversion), les produits formés et les réactifs restants passent sur les autres couches de catalyseurs et peuvent réagir de nouveaux avec les autres couches de catalyseur (Figure IV-44).

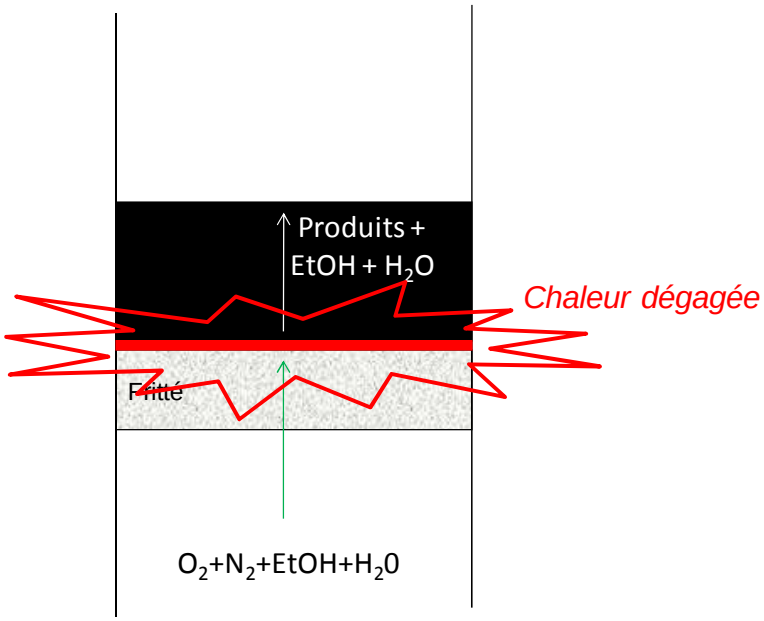


Figure IV-44 : Schéma du lit catalytique où la première couche de grains de catalyseur réagit avec les réactifs (rouge) et la seconde couche de catalyseur pouvant réagir avec les produits formés et les réactifs restants (noir)

L'hydrogène est à peu près stable, alors que la masse de catalyseur diminue de façon importante. La productivité en H_2 est donc considérablement plus grande avec une faible masse de catalyseur (Figure IV-45).

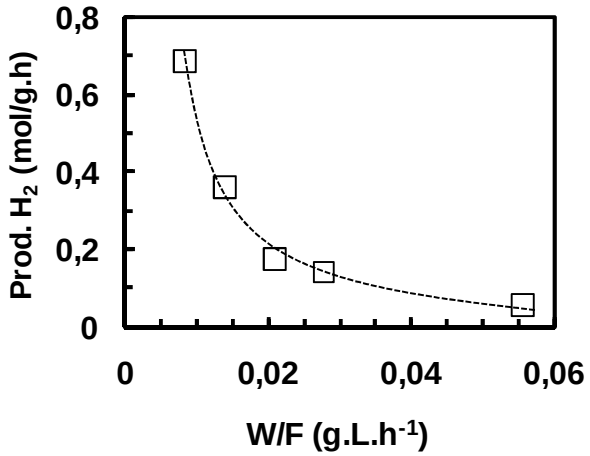


Figure IV-45 : Productivité en hydrogène en fonction du temps de contact

Le catalyseur $CeNi_1O_y$ montre une très bonne conversion en éthanol (80%) et sélectivité en H_2 (37%) à 265°C (60°C four) en utilisant une masse de 30mg. Ce résultat est, par rapport à l'étude bibliographique, au-dessus des performances d'autres catalyseurs reportés dans la littérature. S.Cavallero et coll. ont travaillé sur une très faible masse de catalyseur (16 mg) et ont obtenu des conversions totales, mais à une température de réaction de 650°C [89,90]. A basses températures, H. Chen reporte des conversions du même ordre de grandeur que notre catalyseur, mais à 400-450°C et

sur 55mg de catalyseur [99,100]. S.M.lima reporte deux catalyseurs Co/CeO_2 et Pt/CeO_2-ZrO_2, l'auteur observe une conversion totale pour le premier et 70% de conversion pour le deuxième à 500°C et avec une masse de 20 mg. Par contre, seul le catalyseur Co/CeO_2 forme de l'H_2 (60% dans la phase gaz) [155,156]

IV.5. Conclusion

L'étude de l'influence du rapport O_2/EtOH a permis d'optimiser les conditions opératoires et d'obtenir une sélectivité (40%) et un rendement en H_2 optimal (36%) pour un rapport O_2/EtOH de 1,2 sur un catalyseur $CeNi_{0,8}O_Y$ préalablement traité in-situ à 250°C sous H_2 (dans nos conditions d'études).

L'étude des catalyseurs $CeNi_xO_y$ a montré qu'une température de réaction de 250°C permet d'activer le catalyseur quand celui-ci est à l'état oxydé, alors qu'une température de 200°C suffit à activer le catalyseur partiellement réduit. Un effet de température a été observé pouvant aller jusque 150-200°C et qui se corrèle très bien avec la conversion en éthanol. De très bonnes activités à basses températures de réaction sont obtenues (80% de conversion à 250°C), demandant un faible apport d'énergie (100°C environ) si on considère la température du four.

Aussi, étudier l'influence du traitement sous H_2 sur le catalyseur $CeNi_{0,8}O_y$ a montré qu'une fois le catalyseur traité sous H_2 entre 250°C et 450°C, la conversion est stable, donc les sites actifs générant la forte activité du catalyseur sont toujours présents, vraisemblablement par la présence dans le milieu réactionnel de l'O_2.

Les catalyseurs ternaires présentent des activités similaires aux catalyseurs binaires et une distribution des produits qui est très peu modifiée. En comparant les activités par moles de nickel, il peut donc être proposé que les mêmes sites actifs sont présents pour cette réaction auto-entretenue quelque soit la température de réaction (250°C et 440°C).

Enfin, l'étude du temps de contact sur le catalyseur $CeNi_1O_y$ montre qu'en diminuant la masse par 7, la conversion est toujours à 80% et la formation d'H_2 est stable et la productivité en H_2 augmente de façon exponentielle. Au final, il est possible d'obtenir une forte conversion en éthanol (85%) avec une productivité en H_2 de 0,7 mol_{H2}/g_{cat}.h à 250°C (60°C four) en utilisant une masse de 30 mg de catalyseur.

V. Oxydation partielle et décomposition de l'éthanol

L'oxydation partielle de l'éthanol est très peu étudiée dans la littérature par rapport aux procédés de réformage et les recherches sont surtout orientées sur des catalyseurs à base de platine [114,101,111]. La décomposition de l'éthanol est aussi très peu reportée excepté dans les publications reportant la production simultanée d'H_2 et de nanotubes de carbone [152,153], ou pour la compréhension des mécanismes de l'éthanol à la surface des catalyseurs [116,154].

Etudier les réactions d'oxydation partielle et de décomposition peut donner des informations importantes. En effet, les catalyseurs $CeNi_xO_y$ ont donné de très bons résultats en vaporeformage et vaporeformage oxydant de l'éthanol. De plus, à basses températures de réaction, il existe des différences selon l'état réduit ou oxydé du catalyseur. Nous avons donc voulu savoir si diminuer ou augmenter le degré de réduction du milieu réactionnel (ne contenant pas d'eau) permettrait d'observer des changements sur l'activité et pourrait donner ainsi quelques indications sur les réactions qui régissent la bonne activité du catalyseur à basses températures en vaporeformage et vaporeformage oxydant de l'éthanol.

Lors de l'étude des réactions de vaporeformage, nous avons utilisé une pompe HPLC pour introduire le mélange modèle $EtOH/H_2O$. Pour l'étude de la réaction d'oxydation partielle et de décomposition de l'éthanol, nous avons changé de système. L'éthanol est introduit dans un saturateur et le pourcentage molaire d'éthanol introduit dans le réacteur est contrôlé par un condensateur (partie expérimentale page 250).

Par souci de rigueur, un test d'oxydation partielle et de décomposition de l'éthanol sur les deux systèmes ont été effectués. Les résultats ont montré très peu de différence. Nous avons donc pu travailler sur ce système (saturateur + condensateur) pour étudier la réaction d'oxydation partielle et la décomposition de l'éthanol dans l'optique de comparer les résultats obtenus au vaporeformage et vaporeformage oxydant de l'éthanol.

Les paramètres de réaction utilisée sont identiques aux réactions de réformage. Une masse de catalyseur de 200mg et un débit en entrée de 60ml/min est utilisé. Les conditions de dilutions du catalyseur dépendent du système utilisé. La dilution du catalyseur dans SiC lors de l'étude de la réaction de décomposition est identique à la dilution appliquée lors de l'étude du vaporeformage de l'éthanol. De la même façon, l'étude de la réaction d'oxydation partielle s'effectue dans les mêmes conditions de dilution que le vaporeformage oxydant de l'éthanol (partie expérimentale page 254).

Enfin, le calcul de la distribution des produits présents dans la phase gaz, ne prend pas en compte l'eau formée durant la réaction. Lors de l'étude du vaporeformage et du vaporeformage oxydant de l'éthanol, il n'est pas possible de voir si de l'eau est formée étant donné la grande quantité d'eau injectée dans le système. Ainsi, pour une meilleure comparaison des différents systèmes lors de la discussion, l'eau produite n'est donc pas prise en compte dans le calcul.

V.1. Oxydation partielle de l'éthanol

La réaction d'oxydation partielle de l'éthanol (Equation V-1) est une réaction exothermique. Le but principal de ce procédé est d'utiliser l'exothermicité de la réaction pour produire de l'H_2 à très basses températures. Notamment, S.N. Hsu et J.L. Bi reporte des conversions en éthanol comprises entre 50% et 60% à 100°C sur des catalyseurs à base de platine supporté sur Al_2O_3, ZnO et ZrO_2 [114,101]. Les résultats reportés dans la littérature sont en général à plus haute température (entre 200°C et 400°C). C. Guarido observe 73% de conversion à 200°C sur un catalyseur Cu/Nb_2O_5 [58]. Des résultats sont aussi reportés à 300°C, L.V. Mattos observe des conversions comprises entre 30% et 80% selon le catalyseur utilisé (catalyseurs à base de platine, de palladium ou de cobalt supportés sur différents supports tel que CeO_2, ZrO_2, Al_2O_3 ou Y_2O_3) [107,110,111]. Cependant, A.M.Silva montre qu'un catalyseur Rh/CeO_2 présente une conversion totale à 300°C [108]. Les différents catalyseurs reportés dans la littérature montrent de bonnes conversions d'éthanol à basses températures, cependant l'hydrogène produit est faible dans tous les cas, sauf pour le catalyseur Ni-Fe de W.Wang qui montre un rendement en H_2 de 40% environ (avec 65% à 90% de conversion à 300°C).

Equation V-1 $\mathbf{CH_3CH_2OH + 1{,}5\ O_2 \rightarrow 3H_2 + 2\ CO_2}$ **(△Hr= - 557,2 KJ/mol)**

V.1.1. Influence du rapport O_2/EtOH

L'influence du rapport O_2/EtOH en fonction de la température est étudiée sur le catalyseur $CeNi_1O_y$ avec un pourcentage molaire en éthanol de 4% dans la phase gaz en entrée.

Augmenter le rapport O_2/EtOH augmente la conversion en éthanol (Figure V-1). La conversion totale est atteinte à 400°C pour des rapports O_2/EtOH < 1, alors que des rapports O_2/EtOH > 1 donnent une conversion totale en éthanol à 350°C.

Les catalyseurs à base de platine sur des supports d'acidités différentes à l'état réduit montrent une faible évolution de la conversion (50% à 60%) quand le rapport O_2/EtOH augmente de

0.7 à 1.5 [114,115]. Par contre, les oxydes mixtes Ni_x-Fe_{1-x} traités sous H_2 de W. Wang et coll. montrent à 300°C une augmentation de la conversion avec le rapport O_2/EtOH atteignant 90% de conversion pour un rapport O_2/EtOH de 1.5 [153].

De plus, la conversion en O_2 est similaire à 200°C-250°C pour les différents rapports O_2/EtOH appliqués. Globalement, elle augmente avec l'augmentation de la température et devient totale à 300°C (Figure V-1) pour tous les rapports en oxygène testés.

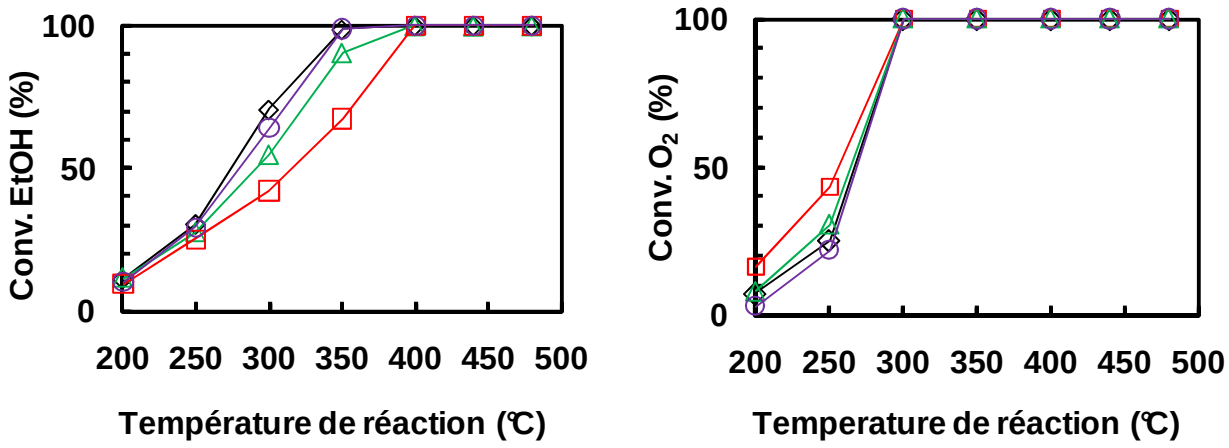


Figure V-1 : Influence du rapport O_2/EtOH sur la conversion d'éthanol et d'oxygène en fonction de la température de réaction sur le catalyseur $CeNi_1O_y$ calciné (% molaire EtOH=4%)
Ratio O_2/EtOH : (□, ——) 0,56 ; (△, ——) 1 ; (○, ——) 1,2, (◇, ——) 1,5

La formation d'H_2 est nulle à 200°C et 250°C. A 300°C, elle est de l'ordre de 1% et augmente très fortement à 350°C (environ 40%). Entre 350°C et 480°C, H_2 augmente encore mais de façon moins significative, passant de 40% à 350°C à 50% à 480°C (Figure V-2), quelque soit le rapport O_2/EtOH. La formation d'eau est identique quelque soit le rapport O_2/EtOH utilisé entre 200°C et 250°C. Il existe un lien direct entre la formation d'H_2 et l'eau formée à partir de 300°C. On constate que pour le plus haut rapport en oxygène (O_2/EtOH=1,5), la proportion la plus faible en H_2 est obtenue et le pourcentage molaire en H_2O le plus haut est observé. Augmenter le rapport en oxygène favorise alors la réaction d'oxydation de l'H_2 en H_2O.

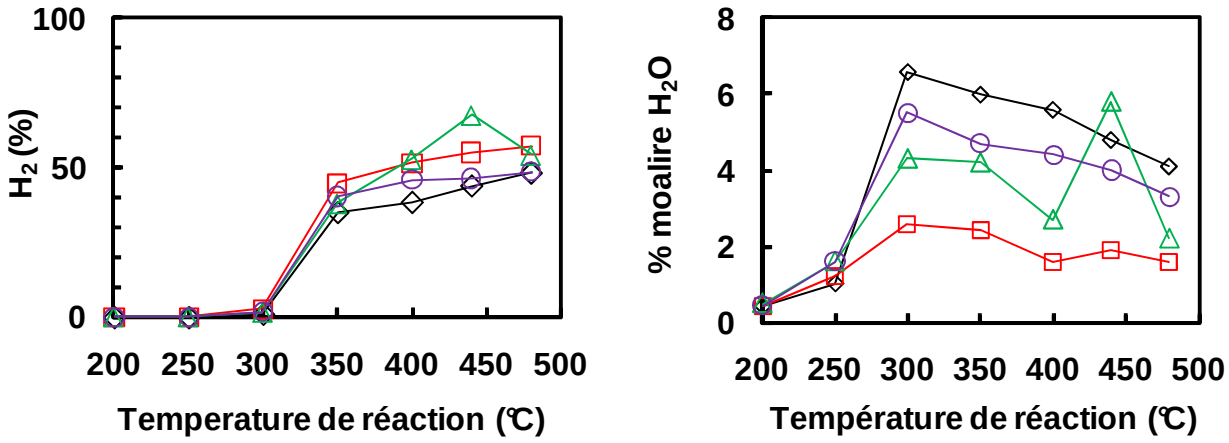


Figure V-2 : Influence du rapport O_2/EtOH sur la formation d'H_2 et la production d'eau en fonction de la température de réaction sur le catalyseur $CeNi_1O_y$ calciné (% molaire EtOH=4%)
Ratio O_2/EtOH : (□, ——) 0,56 ; (△, ——) 1 ; (○, ——) 1,2, (◇, ——) 1,5

A basses température, la présence non-négligeable d'acétone, d'éthylacétate et d'acétaldéhyde est en accord avec le fait que le catalyseur est à l'état oxydé (Equation V-2, Equation V-3)

Equation V-2 $\quad CH_3CH_2OH + CH_3CHO \rightarrow CH_3COOC_2H_5 + H_2$

Equation V-3 $\quad 2\,CH_3CHO + H_2O \rightarrow CH_3COCH_3 + 2H_2 + CO$

De plus, CH_4 n'est pas formé alors que CO est observé. Enfin, CO_2 est le produit majoritairement atteignant à 300°C une proportion de 80% environ pour des rapports O_2/EtOH > 1 (Figure V-3).

Il n'est pas possible d'affirmer si l'éthanol ou CH_3CHO sont décomposés en CH_4 et CO (Equation V-4 , Equation V-5) ou s'ils sont oxydés en CO et H_2 (Equation V-6, Equation V-7). Car CH_4 n'est pas formé et ceci peut être expliqué soit par sa non-formation démontrant ainsi que la réaction d'oxydation de CH_3CHO est favorisée, ou soit par la formation de CH_4 par décomposition de l'acétaldéhyde, suivi de sa décomposition en H_2 (Équation V-8).

Equation V-4 $\quad CH_3CHO \rightarrow CO + CH_4$

Equation V-5 : $\quad CH_3CH_2OH \rightarrow CO + CH_4 + H_2$

Equation V-6 : $\quad CH_3CH_2OH + ½\,O_2 \rightarrow 3\,H_2 + 2\,CO$

Equation V-7 $\quad CH_3CHO + ½\,O_2 \rightarrow 2\,H_2 + 2\,CO$

Équation V-8 $\quad CH_4 \rightarrow 2H_2 + C$

A partir de 400°C, les produits oxygénés disparaissent laissant place à un mélange gazeux composé d'H_2, CO_2, CO et CH_4. Le catalyseur $CeNi_1O_y$ montre à 400°C et quelque soit le rapport

O_2/EtOH utilisé, une conversion totale en éthanol et une distribution gazeuse composée de 40% d'H_2, 40% CO_2, 15% CH_4 et 15% de CO.

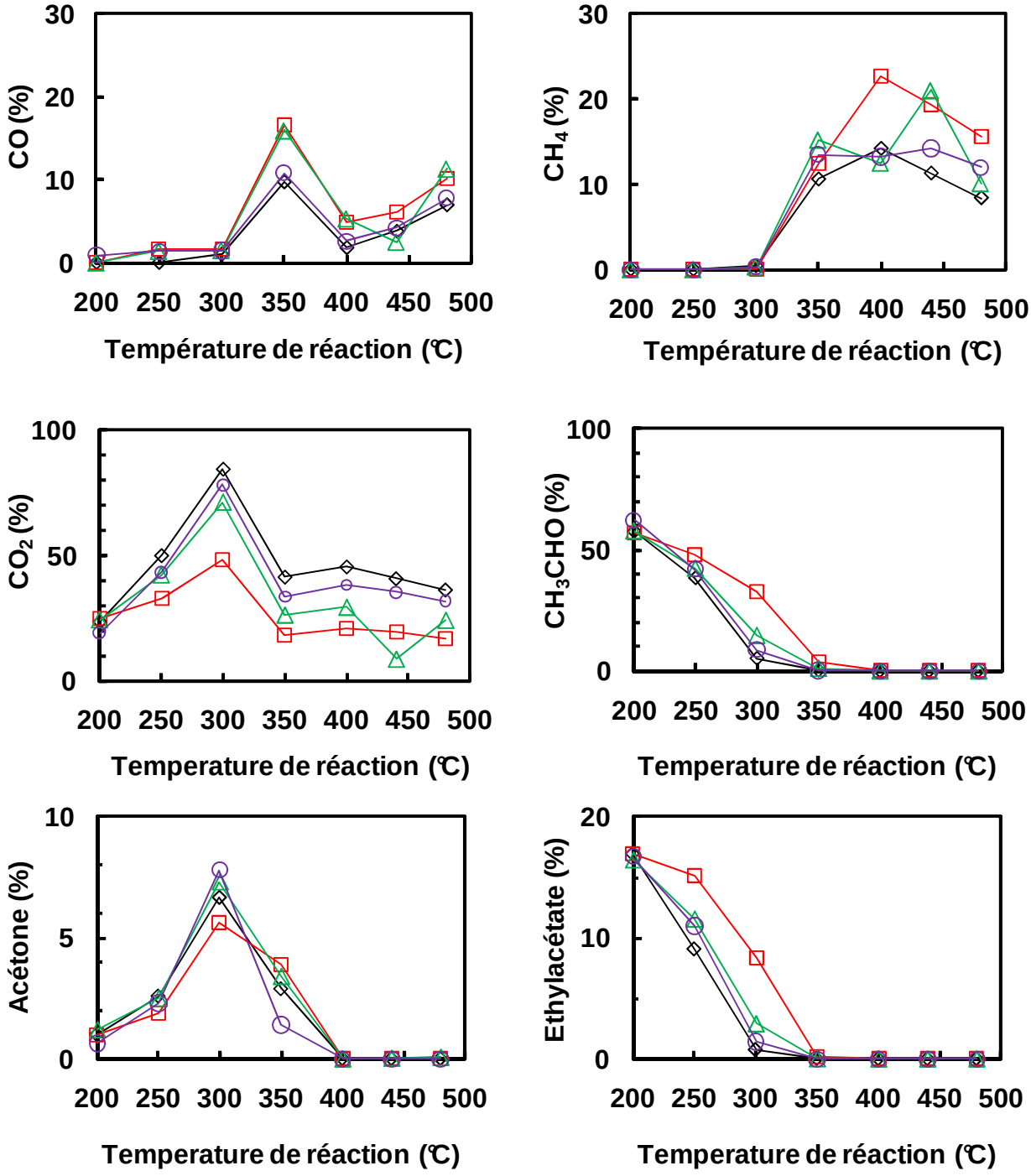


Figure V-3 : Influence du rapport O_2/EtOH sur la distribution des produits en fonction de la température de réaction sur le catalyseur $CeNi_1O_y$ calciné (% molaire EtOH=4%)
Ratio O_2/EtOH : (□, ——) 0,56 ; (△, ——) 1 ; (○, ——) 1,2 ; (◇, ——) 1,5

A basses températures, l'état oxydé du catalyseur favorise la formation des produits oxygénés. A partir de 400°C, la conversion est totale, les produits oxygénés n'apparaissent plus et un

mélange de gaz est obtenu. Des différences sont observées entre 300°C et 350°C à fortes conversions ou à conversion totale pouvant montrer une modification des sites actifs engendrant une modification de la distribution gazeuse.

V.1.2. Influence du traitement sous H_2

L'influence du traitement sous H_2 est étudié avec un rapport O_2/EtOH=1,5. Ce rapport a été choisi car il correspond à la stœchiométrie de la réaction d'oxydation partielle (Equation V-1), mais correspond aussi au rapport O_2/EtOH qui a conduit à la meilleure activité à basses températures.

Le traitement du catalyseur $CeNi_1O_y$ sous H_2 à 250°C améliore légèrement l'activité du catalyseur (Figure V-4). En effet, une conversion totale à plus basse température est observée (environ 300°C). Par contre, le traitement sous H_2 n'a pas d'effet sur la conversion à 200°C et 250°C.

W. Wang et coll. observe 90% de conversion à 300°C avec un rapport O_2/EtOH de 1.5 sur des catalyseurs Ni_xFe_{1-x}. Notre catalyseur une fois traité sous H_2 donne environ 95% de conversion en éthanol, mais il faut noter que W. Wang utilise un débit de 35ml/min alors que nous avons utilisé un débit en entrée de 60ml/min (pour une masse de catalyseur identique égale à 200 mg) [153].

De plus, la conversion d'O_2 est sensiblement identique à 200°C et 250°C. La conversion totale étant atteinte à partir de 300°C.

De l'hydrogène est formé à basses température sur le catalyseur traité sous H_2. Le catalyseur traité peut former de l'H_2 à partir de 250°C, alors que le catalyseur non-traité forme de l'H_2 à partir de 350°C. W. Wang a aussi obtenu de l'H_2 à partir de 250°C sur ses catalyseurs à base de nickel et de fer [153].

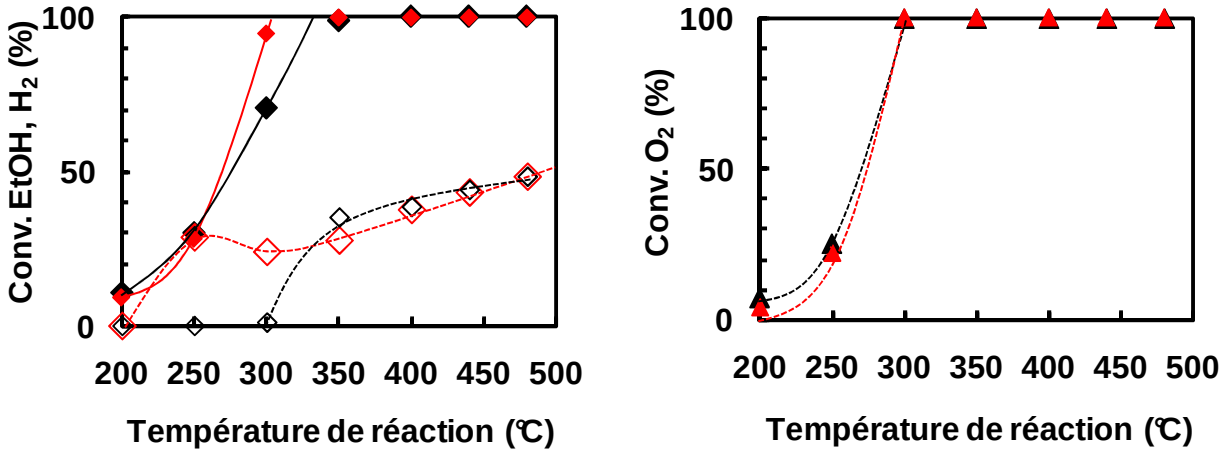
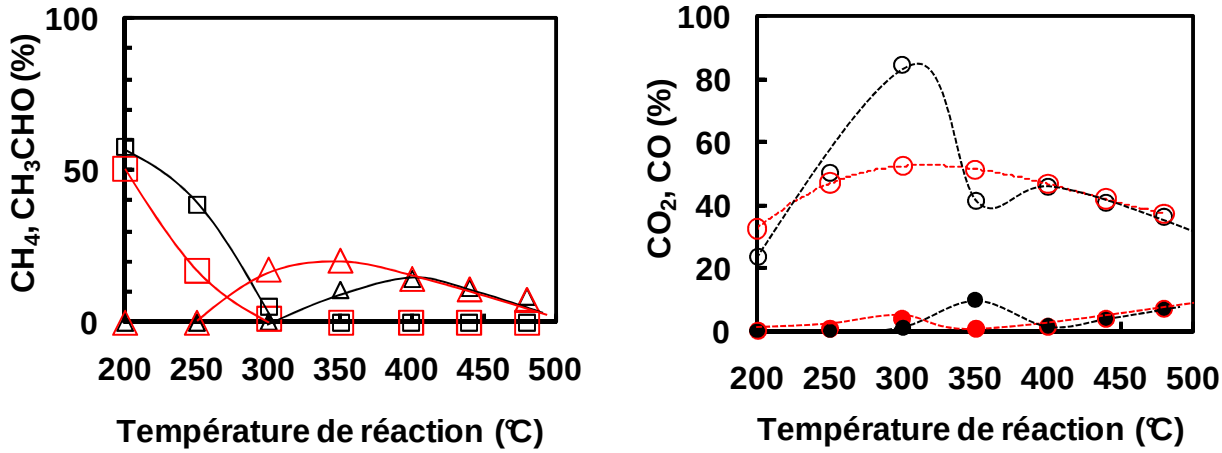


Figure V-4 : Influence du traitement sous H_2 sur la conversion en éthanol, la conversion en O_2 et la formation d'H_2 en fonction de la température de réaction (% molaire EtOH=4%)
(◆,——) Conv. EtOH, (▲, ---) Conv. O_2, (◇, ---) H_2
(——) $CeNi_1O_y$ non-réduit, (——) $CeNi_1O_y$ réduit à 250°C

La Figure V-5 représente la distribution des autres produits principaux présents dans la phase gaz. La proportion des différents produits formés à 200°C est la même pour les deux catalyseurs traité sous H_2 et non-traité. A 250°C, le catalyseur traité sous H_2, forme moins d'acétaldéhyde, d'acétone et d'éthylacétate qui ne sont plus produits à environ 300°C. A 300°C, une différence entre les produits est observée mais étant donné que le catalyseur traité présente une conversion totale, il est bien sûr délicat d'être très affirmatif, cependant l'analyse peut tout de même être faite.

A hautes températures les produits oxygénés ne sont plus produits et les produits CO, CO_2 et CH_4 sont en quantités égales quelque soit le catalyseur utilisé. Enfin, la production d'H_2O ne varie pas sur les deux catalyseurs traité et non-traité sous H_2.



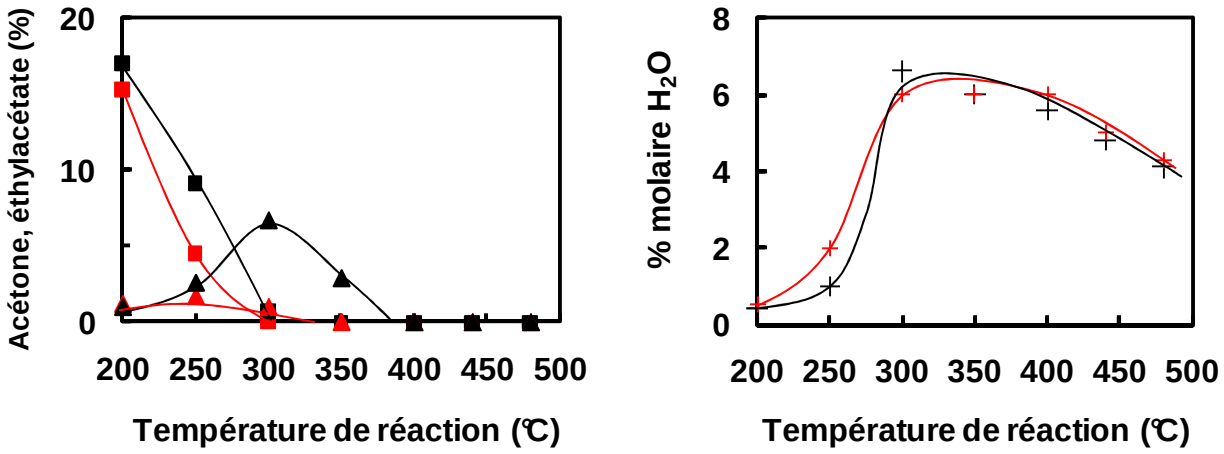


Figure V-5 : Influence du traitement sous H_2 sur la distribution des produits et la production d'eau en fonction de la température de réaction (% molaire EtOH=4%)
(○, ---) CO_2, (△, ---) CH_4, (●, ---) CO, (□, ——) CH_3CHO, (▲, ——) acétone, (■, ——) éthylacétate, (+) % molaire H_2O produit
(——) $CeNi_1O_y$ non-réduit, (——) $CeNi_1O_y$ réduit à 250°C

Les différents résultats obtenus montrent que le traitement du catalyseur sous H_2 engendre de légères modifications sur la distribution des différents produits. Les sites actifs présents sur le catalyseurs traité et non-traité sont quasiment les mêmes en nombre et c'est la sélectivité qui varie, le solide est sans doute dans un état plus ou moins oxydé car il conduit à la présence d'acétone et d'éthylacétate à basses températures en partant de l'état oxydé. Cependant, à basses températures le solide traité forme de l'H_2 tandis que le solide non-traité n'en forme pas.

Ces catalyseurs sont connus pour être des réservoirs d'H_2. On peut donc penser que le solide non-traité forme de l'H_2 mais que l'H_2 est absorbé par le solide étant donné que ces solides ont la faculté d'absorber facilement l'H_2. Alors que le catalyseur prétraité sous H_2 à déjà absorber une quantité optimale d'H_2 dans sa masse. Donc, l'H_2 formé lors des réactions avec l'éthanol sera plus facilement désorbé.

V.1.3. Influence de la concentration en éthanol et en oxygène

V.1.3.1. L'activation du catalyseur

L'étude de l'influence de la concentration en éthanol et de la concentration en O_2 est menée sur le catalyseur $CeNi_{0,8}O_y$. Les résultats du vaporeformage oxydant, ont montré que le catalyseur s'active, entrainant une montée en température du catalyseur et une réaction auto-entretenue. De plus, la conversion en éthanol et la distribution des produits observées varient en fonction du rapport molaire O_2/EtOH.

Le protocole opératoire est le même. Avant d'introduire l'O_2 dans le réacteur, l'éthanol et le gaz vecteur (He) sont introduits dans le système et la température du lit catalytique (égale à la température du four) est stabilisée à 200°C. Une fois l'O_2 ajouté, le catalyseur peut selon la concentration en O_2 montrer une activation.

Les différents résultats obtenus sur les conversions des réactifs et les produits formés sont reportés sur les figures V-6 à V-13 en fonction du rapport molaire O_2/EtOH. Les conversions d'éthanol et d'O_2 ainsi que la production d'H_2O sont aussi étudiées et reportées sur les figures V-6 à V8- en fonction du pourcentage molaire d'O_2 introduit.

La Figure V-6 montre les résultats obtenus sur la conversion d'éthanol en fonction du rapport O_2/EtOH et de la concentration d'O_2 introduite. La conversion en éthanol augmente avec l'augmentation du rapport molaire O_2/EtOH pour toutes les concentrations en éthanol étudiées. Cependant, deux types d'évolutions sont remarqués : celles pour les concentrations en éthanol de 15%-20% ont des allures différentes de celles obtenues avec les concentrations de 30%-40%. De plus, l'augmentation de la concentration en éthanol permet d'augmenter l'activité du catalyseur vers les faibles rapports O_2/EtOH. Enfin, la courbe de conversion en fonction de la concentration en O_2, montre que la conversion augmente quand la quantité d'O_2 dans le système augmente. Par conséquent, la concentration en O_2 et celle en EtOH sont deux facteurs qui influencent l'activité du catalyseur représentée par la conversion en EtOH.

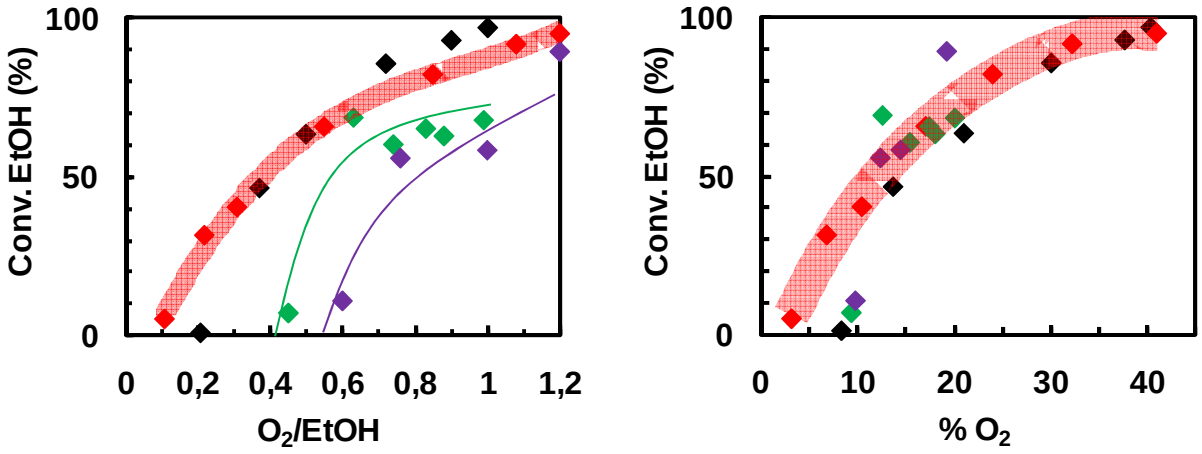


Figure V-6 : Evolution de la conversion d'éthanol en fonction du rapport O_2/EtOH et du % O_2 introduit sur le catalyseur $CeNi_{0,8}O_y$ réduit à 250°C (température de four fixée à 200°C)
% EtOH= (■) 15%, (■) 20%, (■) 30%, (■) 40%

La conversion en oxygène présentée sur la Figure V-7 montre que celle-ci dépend aussi et de manière drastique du rapport O_2/EtOH et donc de la concentration en O_2. Une concentration en O_2 supérieure à 10% permet d'obtenir une conversion totale de celui-ci, indépendamment de la

concentration en éthanol présente. Il est important de remarquer que lorsqu'une très faible conversion d'O_2 est observée, aucune variation de température n'est observée (pas d'activation du catalyseur). Alors que, la conversion totale en O_2 est accompagnée d'une variation de la température (catalyseur activé), ce phénomène sera davantage détaillé plus loin dans le document.

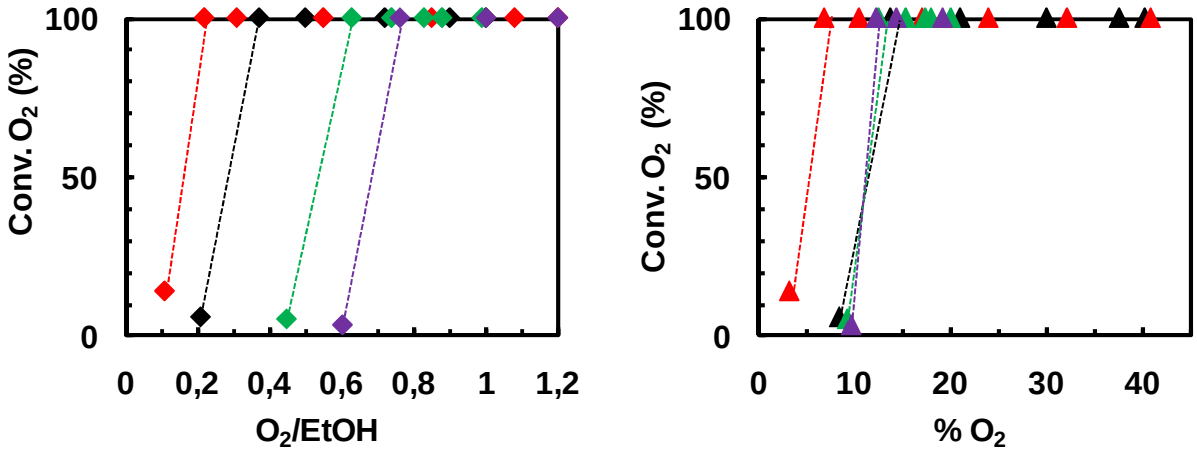


Figure V-7 : Evolution de la conversion d'oxygène en fonction du rapport O_2/EtOH et du % O_2 introduit sur le catalyseur $CeNi_{0,8}O_y$ réduit à 250°C (température de four fixée à 200°C)
% EtOH= (■) 15%, (■) 20%, (■) 30%, (■) 40%

La production d'H_2O, reportée sur la Figure V-8, est fortement liée à la conversion d'éthanol, elle augmente de façon similaire aussi bien avec le rapport O_2/EtOH qu'avec la concentration en O_2. De plus, sa production est plus importante quand la concentration en EtOH est plus forte.

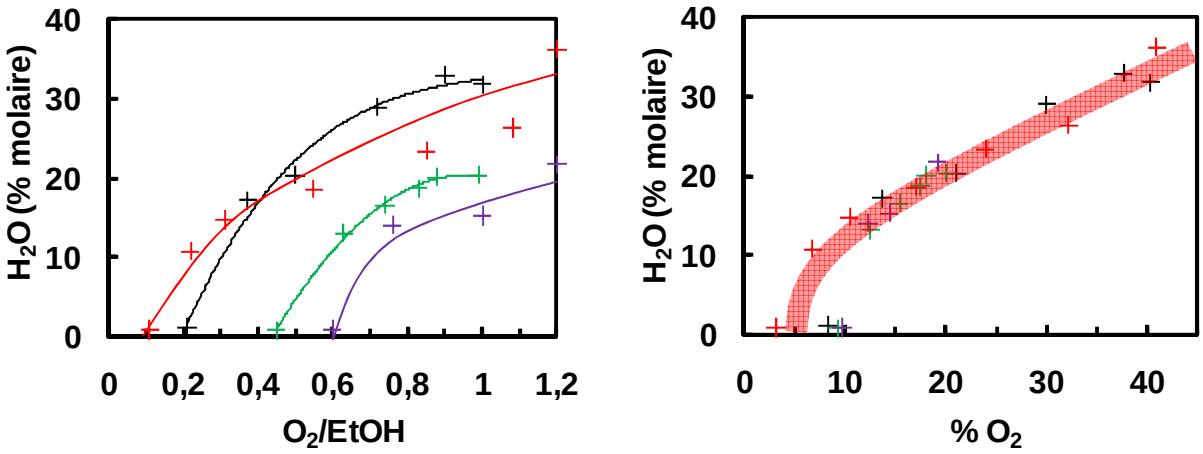


Figure V-8 : Evolution de la production d'H_2O en fonction du rapport O_2/EtOH et du % O_2 introduit sur le catalyseur $CeNi_{0,8}O_y$ réduit à 250°C (température de four fixé à 200°C)
% EtOH= (■) 15%, (■) 20%, (■) 30%, (■) 40%

Comme pour les réactions de vaporeformage oxydant de l'éthanol, les activations observées entrainent une montée conséquente de la température. Les △T observés augmentent quand la

concentration en éthanol augmente (Figure V-9), cependant les variations sont complexes et ne montrent pas de corrélation directe avec la conversion en éthanol.

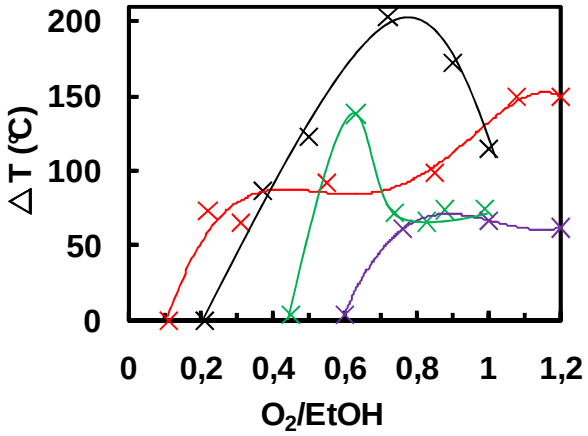


Figure V-9 : Evolution du ΔT en fonction du rapport O_2/EtOH sur le catalyseur $CeNi_{0,8}O_y$ réduit à 250°C (température de four fixée à 200°C)
% EtOH= (■) 15%, (■) 20%, (■) 30%, (■) 40%

L'H_2 formé évolue selon des allures différentes quand la concentration en éthanol varie (Figure V-10). Globalement, la formation d'H_2 est la plus élevée lorsque la concentration en éthanol est la plus forte et pour un rapport O_2/EtOH supérieur à 0,2. Une évolution particulière est observée avec 20% en EtOH avec un point surprenant pour un rapport de 0,4 mais la conversion en EtOH est faible pour ce point et donc l'incertitude plus grande. Il est important de remarquer que des concentrations en éthanol de 30% et 40% permettent d'obtenir de l'H_2 dès les faibles rapports O_2/EtOH. La formation d'H_2 est favorisée pour des concentrations en éthanol de 30%-40% à haut rapport O_2/EtOH comparativement aux concentrations de 15%-20% appliquées.

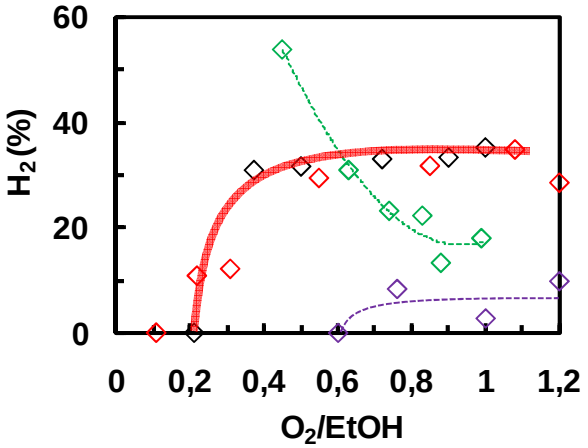


Figure V-10 : Evolution de la formation d'H_2 en fonction du rapport O_2/EtOH sur le catalyseur $CeNi_{0,8}O_y$ réduit à 250°C (température de four fixée à 200°C)
% EtOH= (■)15%, (■) 20%, (■) 30%, (■) 40%

La distribution des produits est reportée sur la Figure V-11 montrant la formation d'acétone et d'éthylacétate en fonction du rapport O_2/EtOH et de la concentration en EtOH. La formation d'éthylacétate diminue et devient nulle quand le rapport O_2/EtOH augmente. Cependant, ce produit n'est pas observé pour des rapports O_2/EtOH plus faibles c'est-à-dire quand la concentration d'éthanol dans le milieu augmente.

La proportion d'acétone n'excède pas 4% du total des produits présents dans la phase gaz. Une trop faible concentration d'éthanol (15% et 20%) favorise sa formation pour des rapports O_2/EtOH élevés. Mais, quand la concentration en éthanol augmente (30% et 40%) sa formation diminue et représente moins de 0,5% du total des produits présents dans la phase gaz pour des rapports O_2/EtOH > 0,6.

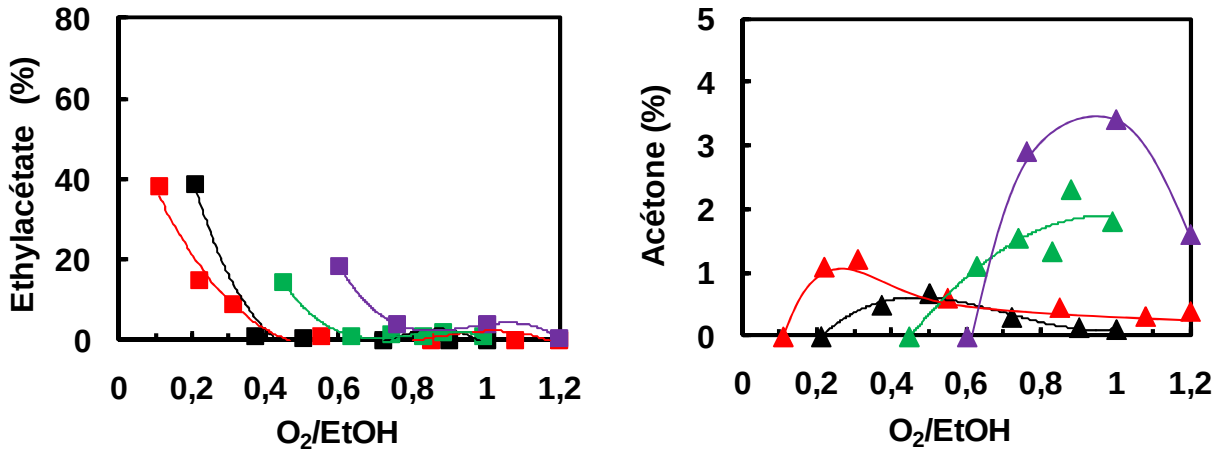


Figure V-11 : Evolution de la formation d'acétone et d'éthylacétate en fonction du rapport O_2/EtOH sur le catalyseur $CeNi_{0,8}O_y$ réduit à 250°C (température de four fixée à 200°C)
(▲, ——) acétone, (■, ——) éthylacétate,
% EtOH= (■) 15%, (■) 20%, (■) 30%, (■) 40%

L'évolution des autres produits présents (Figure V-12) dans la phase gaz montre que l'acétaldéhyde diminue quand le rapport en O_2/EtOH augmente. Aussi, quand la concentration en éthanol augmente sa formation est réduite plus facilement pour des faibles rapports O_2/EtOH. CH_4 et CO sont trouvés en quantités similaires pour des concentrations en éthanol de 15% et 20% quelque soit le rapport O_2/EtOH appliqué. Pour des concentrations en éthanol de 30% et 40%, les quantités de CH_4 et CO sont quasi identiques pour des rapports O_2/EtOH < 0,5 tandis que pour des rapports O_2/EtOH > 0,5, CO augmente et CH_4 diminue.

Enfin, la formation de CO_2 diffère selon les concentrations en éthanol introduites. Il apparait que la production de CO_2 augmente quand la concentration en éthanol diminue pour des rapports O_2/EtOH supérieurs à 0,6.

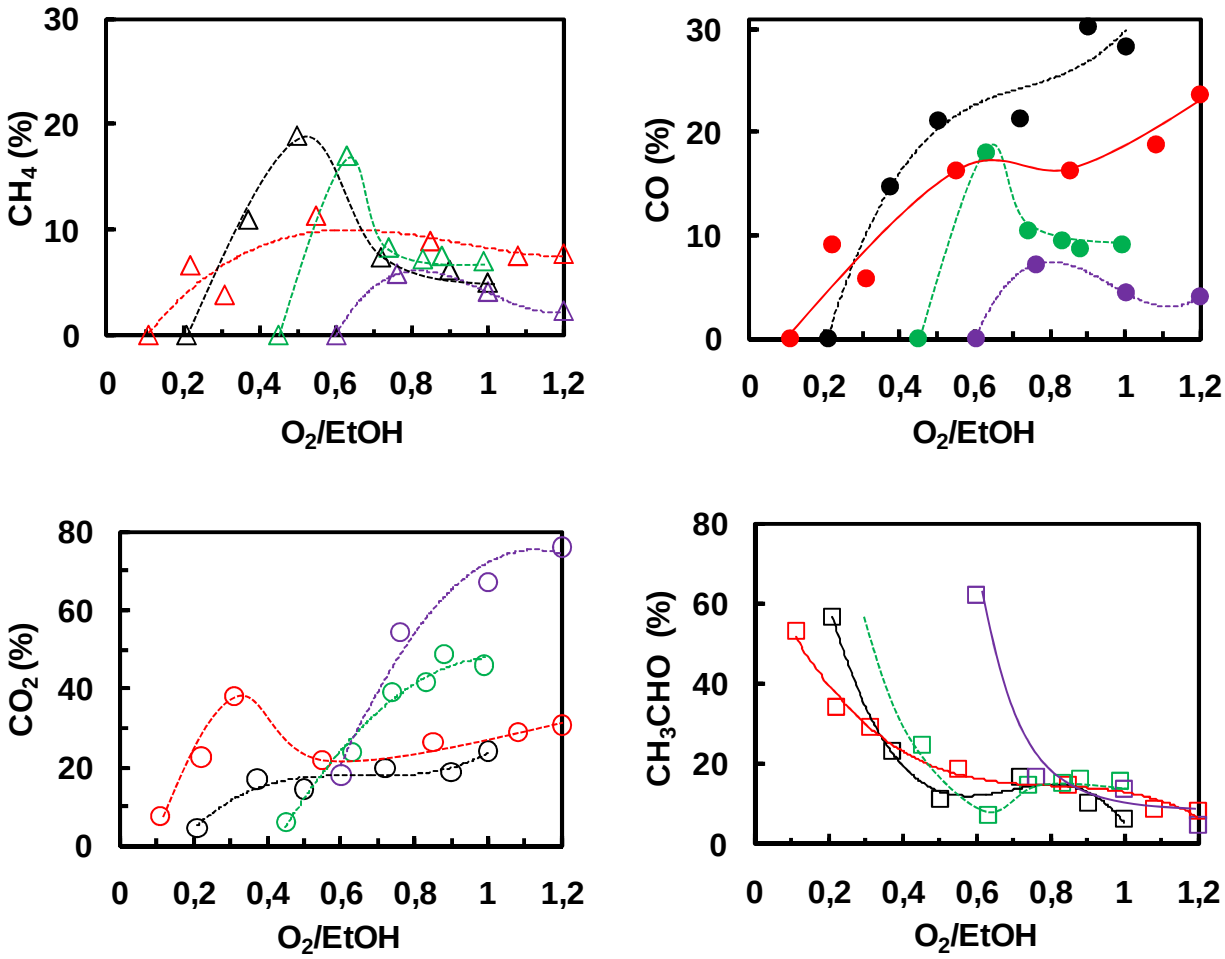


Figure V-12 : Evolution de la distribution des produits principaux en fonction du rapport molaire O_2/EtOH sur le catalyseur $CeNi_{0,8}O_y$ réduit à 250°C (température de four fixée à 200°C)
(○, ---) CO_2, (△, ---) CH_4, (●, ---) CO, (□, ——) CH_3CHO
% EtOH= (■)15%, (■) 20%, (■) 30%, (■) 40%

La sélectivité en H_2 montre que le catalyseur est plus sélectif pour des concentrations en éthanol de 30% et 40% (Figure V-13). Globalement, la sélectivité en H_2 augmente quand la concentration en éthanol augmente. L'hydrogène apparait pour des rapports O_2/EtOH > 0,2. La sélectivité en H_2 est constante pour des concentrations en éthanol supérieures à 30% et pour des rapports O_2/EtOH > 0,3. Le rendement en H_2, montre aussi que plus les concentrations en éthanol et en oxygène augmentent dans le système plus le catalyseur est actif.

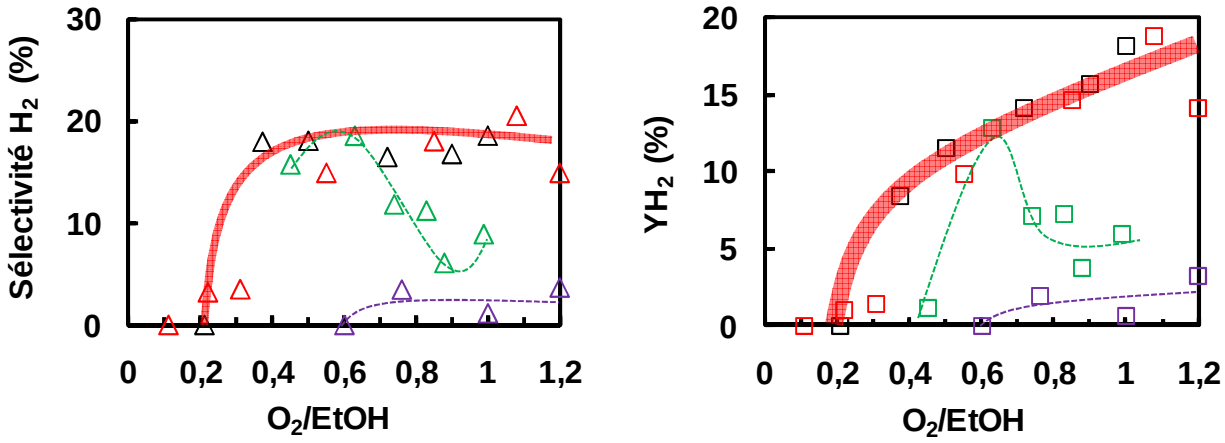


Figure V-13 : Evolution de la sélectivité et du rendement en H_2 en fonction du rapport O_2/EtOH sur le catalyseur $CeNi_{0,8}O_y$ réduit à 250°C (température de four fixée à 200°C)
(△, ---) Sélectivité H_2, (□, ---) Rendement H_2
% EtOH= (■) 15%, (■) 20%, (■) 30%, (■) 40%

Il a été vu dans les chapitres précédents que l'éthylacétate et l'acétone sont formés en quantités non négligeables lorsque le catalyseur n'est pas traité sous H_2 (à l'état oxydé). Pourtant dans cette étude, le catalyseur est préalablement traité sous H_2 et forme à priori les sites actifs nécessaires à la décomposition de CH_3CHO en CH_4 et CO. Tous ces résultats indiquent que la phase gaz en contact avec le catalyseur à un effet important sur la réactivité du solide. L'O_2 est bien sûr un oxydant qui peut désactiver le catalyseur, et ceci explique la présence des produits oxygénés (éthylacétate et acétone). Cependant, l'augmentation de la concentration en éthanol permet de déplacer cet état partiellement oxydé vers un état partiellement réduit. Logiquement, on peut penser que plus nous ajouterons d'O_2 dans le système, plus nous favoriserons la désactivation partielle du catalyseur. Or, ce n'est pas le cas ici. La concentration en éthanol joue donc un rôle important dans le système car celle-ci peut permettre au catalyseur de rester dans un état partiellement réduit. Il a été vu que la concentration en O_2 a un impact sur la conversion en éthanol. Les résultats ont ensuite été comparés en fonction de la concentration en éthanol introduite dans le système pour un rapport O_2/EtOH fixé à 1.

V.1.3.2. Influence de la concentration en éthanol pour un rapport O_2/EtOH constant

Cette étude est donc menée avec un rapport O_2/EtOH fixé à 1. La Figure V-14 présente la conversion et la formation d'H_2. Il peut être observé que la conversion en éthanol augmente quand sa concentration augmente. Cependant, à partir de 30% molaire introduit, la conversion commence à saturer. De plus, la formation d'H_2 suit cette même tendance.

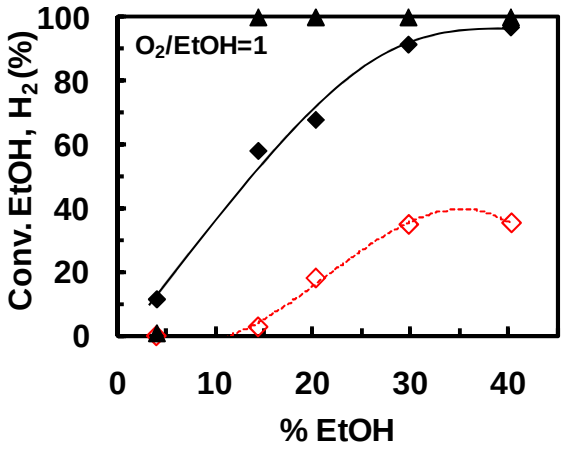


Figure V-14 : Evolution de la conversion d'éthanol et de la formation d'H_2 en fonction de la concentration en éthanol introduite sur le catalyseur $CeNi_{0,8}O_y$ réduit à 250°C (O_2/EtOH =1) (température de four fixée à 200°C)
(◆,——) Conv. EtOH, (◇, ---) H_2, (▲) Conv. O_2

Les autres produits formés évoluent aussi. CO augmente alors que CO_2 et CH_3CHO diminuent quand la concentration en éthanol augmente (Figure V-15). Par contre, la formation de CH_4 n'évolue pas sur la gamme de concentrations étudiées. L'augmentation de la pression partielle de l'éthanol favoriserait plus l'oxydation de l'éthanol et/ou de l'acétaldéhyde que leur décomposition, réaction formant CH_4.

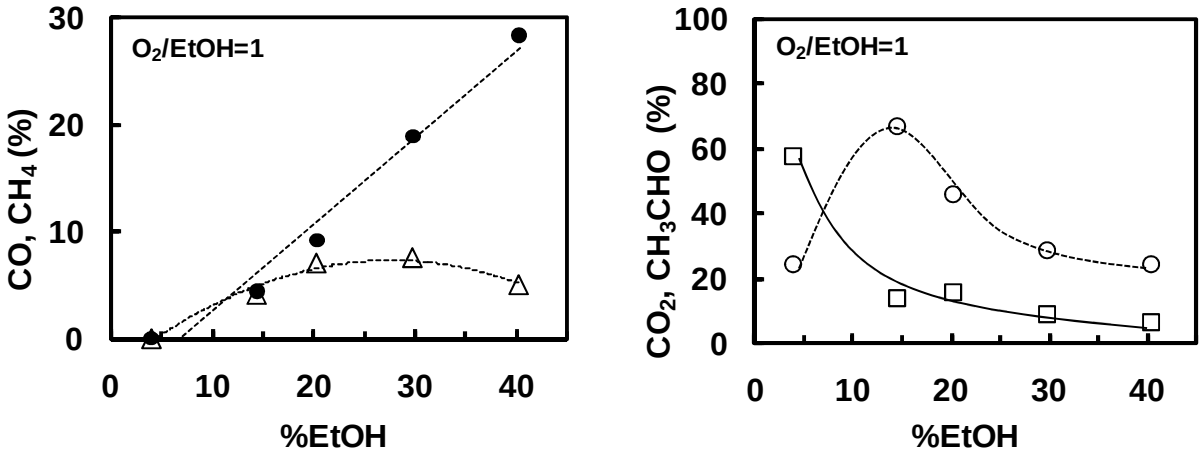


Figure V-15 : Evolution des produits en fonction de la concentration en éthanol introduite sur le catalyseur $CeNi_{0,8}O_y$ réduit à 250°C (O_2/EtOH =1) (température de four fixée à 200°C)
(○, ---) CO_2, (△, ---) CH_4, (●, ---) CO, (□, ——) CH_3CHO

Enfin, de l'éthylacétate et de l'acétone sont présents à faibles concentrations en éthanol, alors qu'aux hautes concentrations leurs présences tendent à devenir nulles. Augmenter la présence de l'éthanol dans le milieu favorise donc les réactions d'oxydation partielle de l'éthanol et/ou de

l'acétaldéhyde. De plus, la diminution des produits oxygénés observés (acétone et éthylacétate), témoignant de l'état oxydé du catalyseur, montre que le catalyseur se réduit partiellement en surface.

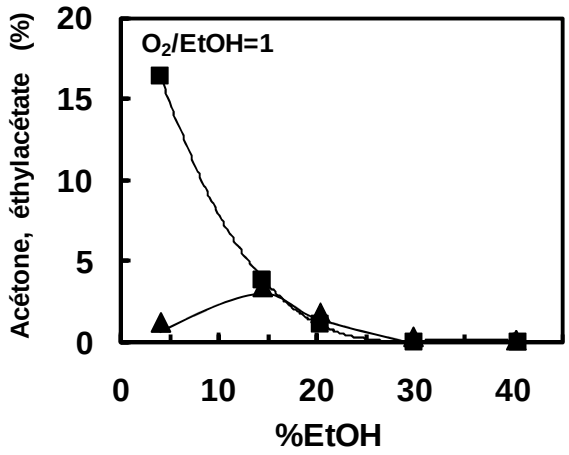


Figure V-16 : Evolution des produits en fonction de la concentration en éthanol introduite sur le catalyseur $CeNi_{0,8}O_y$ réduit à 250°C (O_2/EtOH =1) (température de four fixée à 200°C)
(▲, ——) acétone, (■, ——) éthylacétate

La sélectivité et le rendement en H_2, présentés Figure V-17, augmentent quand la concentration en EtOH dans le système atteint 30%, et se stabilisent pour des concentrations supérieures. Ce phénomène montre que les sites actifs sont au maximum de leur activité, mais rappelons que la conversion est quasi-totale.

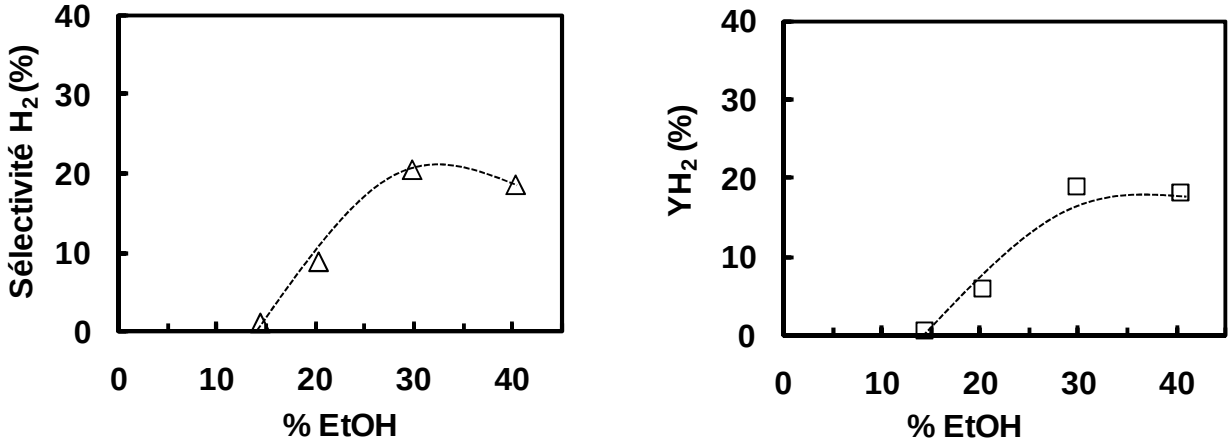


Figure V-17 : Evolution de la sélectivité et du rendement en H_2 après activation sur le catalyseur $CeNi_{0,8}O_y$ réduit à 250°C (O_2/EtOH =1) (température de four fixée à 200°C)

L'évolution de la vitesse de réaction peut être étudiée en reportant la conversion en éthanol multipliée par la pression partielle de celui-ci en fonction de la pression partielle d'éthanol introduite et ceci à rapport O_2/EtOH fixe de 1 (Figure V-18). La vitesse augmente quand la pression partielle

d'éthanol dans le système augmente. L'ordre partiel par rapport à la pression d'éthanol n'est donc pas de zéro et vraisemblablement plus proche de 1, mais une étude plus approfondie serait nécessaire pour déterminer ce paramètre. Cependant, il apparaît qu'augmenter la pression partielle à la surface, augmente la vitesse de réaction.

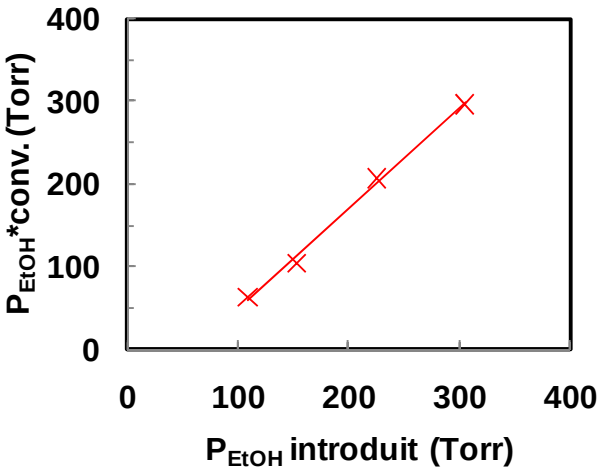


Figure V-18 : Evolution de la conversion en éthanol en fonction de la pression partielle d'éthanol introduite sur le catalyseur $CeNi_{0,8}O_y$ traité sous H_2 à 250°C (O_2/EtOH=1) (température de four fixée à 200°C)

Afin d'évaluer l'influence d'autres paramètres, la concentration en éthanol est fixée à 30% et le rapport O_2/EtOH à 1.

V.1.4. Influence du traitement sous H_2.

Le traitement sous H_2 a montré des différences aussi bien en vaporeformage qu'en vaporeformage oxydant.

En vaporeformage oxydant, les catalyseurs testés ont montré une activation aussi bien sur le catalyseur traité sous H_2 que sur le non-traité. Le même protocole opératoire a été utilisé pour étudier l'effet de la température de réaction. Une fois l'activation atteinte, la température du four est diminuée pour permettre d'étudier l'activité du catalyseur en fonction de la température.

La conversion en éthanol et la formation d'H_2 obtenues sur le catalyseur traité et non-traité sous H_2 sont identiques en fonction de la température de réaction (Figure V-19). 80% de conversion est obtenue à 300°C avec 26% d'H_2 et à 480°C la conversion totale est atteinte produisant 36% d'H_2 dans la phase gaz.

Par contre, nous constatons que la température du four est plus faible quand le catalyseur est préalablement traité sous H_2. Le traitement sous H_2 permet donc de diminuer de façon significative la température du four pour une même température de réaction.

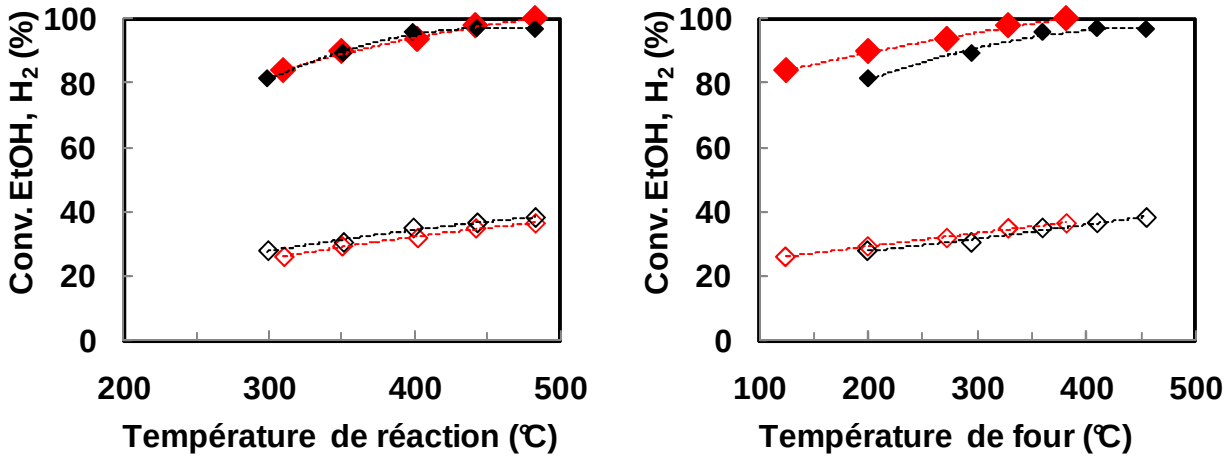
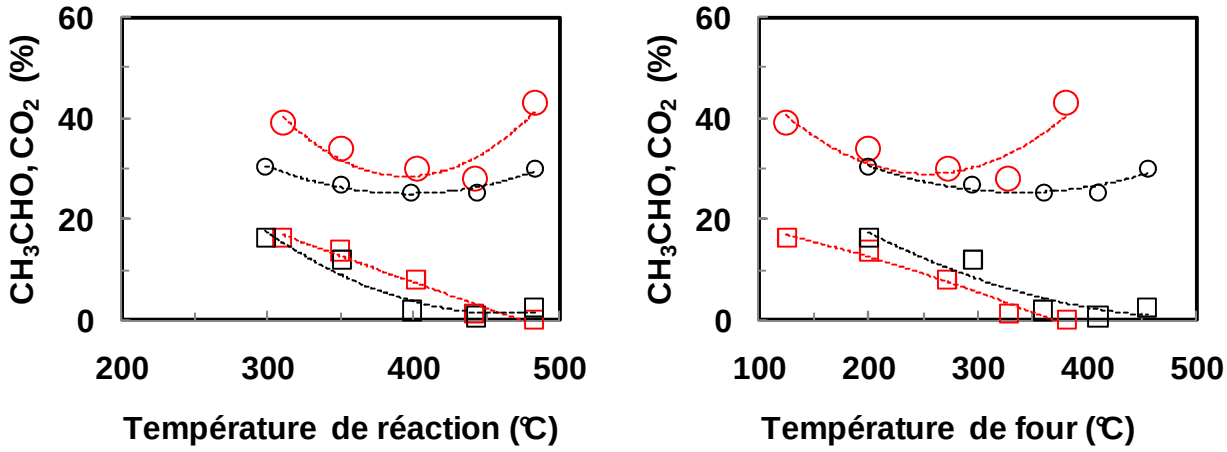


Figure V-19 : Evolution de la conversion d'éthanol et de la formation d'H_2 en fonction de la température de réaction et de la température de four sur le $CeNi_{0,8}O_y$ réduit et calciné
(◆,——) ConV- EtOH, (◇, ---) H_2, ConV- O_2 (100%)
(——, ---) $CeNi_{0,8}O_y$ non-traité, (——, ---) $CeNi_{0,8}O_y$ réduit à 250°C

Les sous-produits principaux observés sont présentés sur la Figure V-20. Les formations de CH_3CHO, de CH_4 et de CO ont des allures similaires quelque soit l'état du catalyseur (prétraité ou pas). La formation de CO est légèrement plus élevée que la formation de CH_4. La décomposition de CH_3CHO en CO et CH_4 est probable étant donné la présence de CH_4 dans la phase gaz. Le CO produit en excès peut provenir de l'oxydation de l'acétaldéhyde ou de l'éthanol, ou encore de l'oxydation du carbone. La principale différence est sur la formation de CO_2 qui est plus élevée quand le catalyseur est traité sous H_2. Ceci peut s'expliquer par une oxydation de CO favorisée sur le catalyseur partiellement réduit car quand la formation de CO augmente, la formation de CO_2 diminue et vice versa.



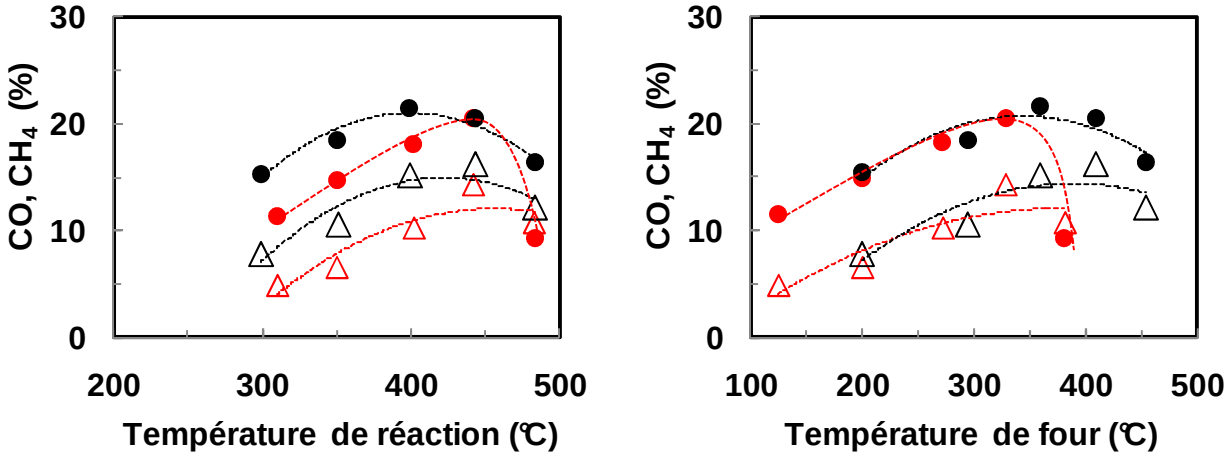


Figure V-20 : Evolution des principaux produits en fonction de la température de réaction et de la température de four sur le $CeNi_{0,8}O_y$ réduit et calciné
(○, ---) CO_2, (△, ---) CH_4, (●, ---) CO, (□, ——) CH_3CHO, (▲, ——) acétone, (■, ——) éthylacétate, (+) % molaire H_2O produit
(——,---) $CeNi_{0,8}O_y$ non-traité, (——, ---) $CeNi_{0,8}O_y$ réduit à 250°C

Finalement, la sélectivité et la productivité en H_2 sont similaires sur les deux catalyseurs traité et non-traité sous H_2 (Figure V-21). Cependant, il est important de remarquer qu'il est possible d'obtenir une production d'H_2 conséquente à 125°C sur le catalyseur traité sous H_2 si on considère la température du four et donc l'énergie à fournir.

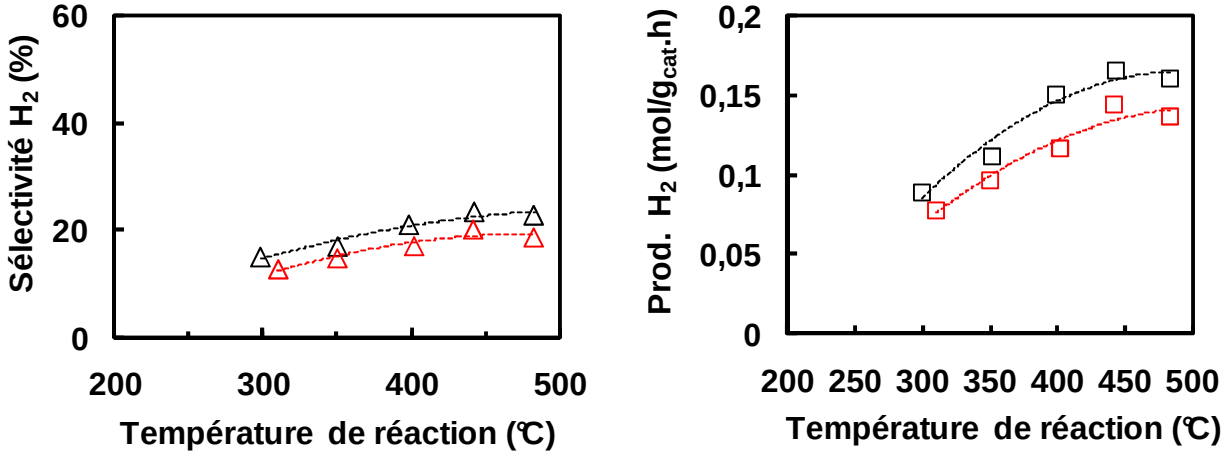


Figure V-21 : Evolution la sélectivité et de la productivité en H_2 en fonction de la température de réaction et de la température de four sur le $CeNi_{0,8}O_y$ réduit et calciné
(△, ---) Sélectivité H_2, (□, ---) Productivité H_2
(——,---) $CeNi_{0,8}O_y$ non-traité, (——, ---) $CeNi_{0,8}O_y$ réduit à 250°C

La différence principale entre le catalyseur traité sous H_2 et le catalyseur calciné est la température de four. Ces deux solides s'activent à la même température (200°C), mais le solide à l'état réduit abaisse fortement la température du four pour une même température de réaction. Donc, même si les catalyseurs donnent des résultats quasi-identiques, il est préférable de le prétraiter sous H_2 pour ainsi diminuer l'apport d'énergie dont le catalyseur à besoin pour réagir.

V.1.5. Influence de la masse

La conversion en éthanol étant très élevée, il est nécessaire de vérifier si celle-ci n'est pas à saturation. Les résultats obtenus montrent que diminuer la masse de catalyseur de moitié n'a aucune influence sur la conversion en éthanol ou la sélectivité en H_2 (Tableau V-1). Il apparaît donc que l'activité du catalyseur est à saturation dans ces conditions d'étude, même si la conversion trouvée n'est pas totale. Le catalyseur est vraiment très actif et des masses de catalyseurs plus faibles doivent être étudiées pour déterminer l'activité réelle.

Tableau V-1: Influence de la masse de catalyseur sur la conversion en éthanol, la sélectivité et la productivité en H_2.

Masse (g)	T_F (°C)	T_R (°C)	BC	Conv. O_2 (%)	Conv. EtOH (%)	Sél. H_2 (%)	Prod. H_2 (mol/ g_{cat}. h)
0.2	125	310	74	100	83,8	13	0,078
0.1	235	299	79	100	82,7	15,1	0,175

Etude effectuée sur le catalyseur $CeNi_{0,8}O_y$ traité sous H_2 à 250°C

Les résultats obtenus sont supérieurs à ceux de L.V- Mattos qui a travaillé sur des catalyseurs à base de CeO_2. Il a notamment observé une conversion de 75% sur un catalyseur Pt/CeO_2 à 300°C avec un rapport O_2/EtOH= 0,5, et en utilisant une masse de 160 mg de catalyseur [110]. Mais dans des conditions opératoires similaires, L.O.O.Costa montre une conversion totale avec une sélectivité en H_2 de 18%. Mais les résultats obtenus sont inférieurs à ceux de S.N.Hsu qui montre une conversion de 50%-60% à une température de réaction de 100°C sur 100mg de catalyseurs Pt/Al_2O_3, Pt/ZnO ou Pt/ZrO_2.

V.2. Décomposition de l'éthanol

Etudier la décomposition de l'éthanol nous permet de connaitre les réactions liées à l'éthanol. Mais aussi d'évaluer l'influence de la réduction du catalyseur sur son adsorption à la surface du catalyseur.

Cette étude est effectuée sur le catalyseur $CeNi_{0,92}O_y$. Une masse de 200mg et un débit total en entrée de 60ml/min ont été utilisés.

V.2.1. Influence du traitement sous H_2

L'effet du traitement sous H_2 est étudié avec une concentration en éthanol de 4% molaire. Les résultats obtenus indiquent que la conversion en éthanol (Figure V-22) augmente sur les deux catalyseurs avec la température de réaction. De plus, nous observons que le catalyseur déplace son activité à basse température quand celui-ci est traité sous H_2 à 250°C. Cependant, sur le catalyseur traité sous H_2, la conversion passe par un minimum de conversion à 250°C.

Aussi, l'eau se forme à partir de 300°C et augmente quand la température de réaction augmente (Figure V-22).

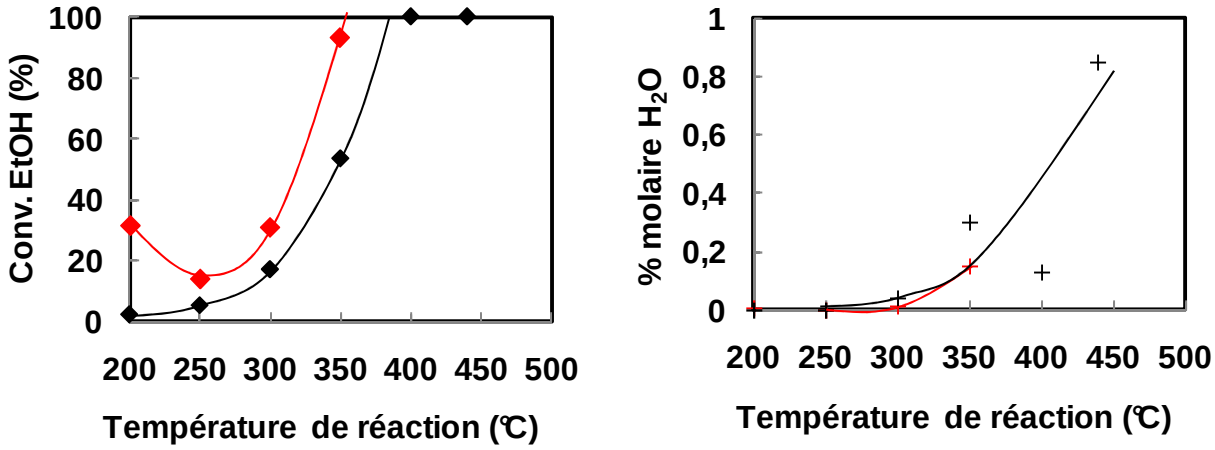


Figure V-22 : Influence du traitement sous H_2 sur la conversion en éthanol et la formation en H_2 (% molaire EtOH=4%) sur le catalyseur $CeNi_{0,92}O_y$
(◆, ——) Conv. EtOH, (+, ——) % molaire H_2O produit
(——) calciné, (——) traité sous H_2 à 250°C

La distribution des produits principaux sont présentés sur la Figure V-23. A l'état oxydé, le catalyseur favorise la formation d'acétone et d'éthylacétate. La décomposition de l'acétaldéhyde est observée mais ce n'est pas, à basse température, une des réactions principales. A partir de 350°C, les produits oxygénés ne sont pratiquement plus observés et CO_2, CH_4 et CO augmentent. La formation d'H_2 se situe aux alentours de 60%-70% à basse température.

A l'état réduit, la réaction principale observée est la décomposition de l'acétaldéhyde en CH_4 et CO à basse température. Cependant, à 200°C les proportions de CO et CH_4 dans la phase gaz sont les mêmes. Mais en augmentant la température, CH_4 est légèrement plus faible que CO. De plus, l'H_2 augmente quand la température augmente de 200°C à 250°C et la décomposition de CH_3CHO est défavorisée à 250°C. Il se peut que la décomposition du méthane soit favorisée à partir de 250°C.

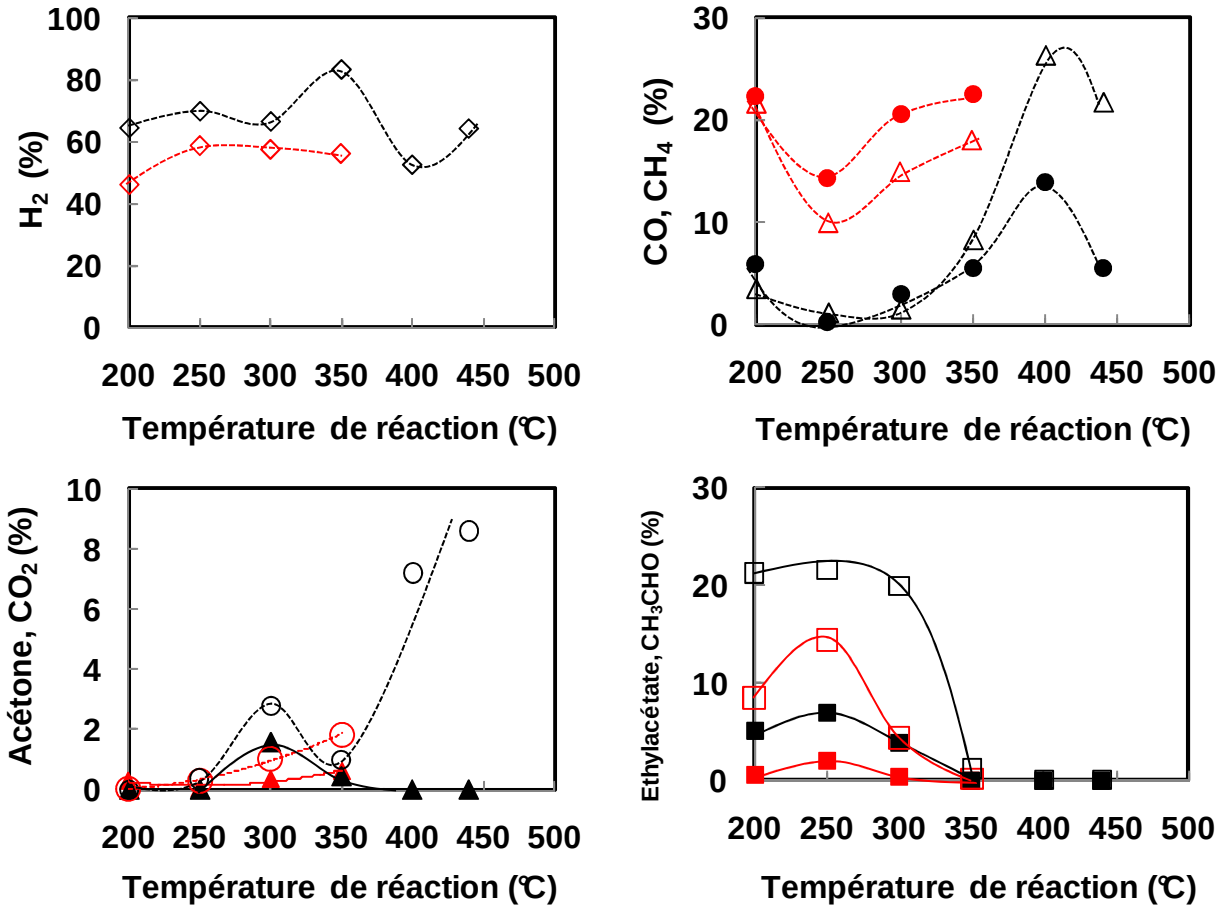


Figure V-23 : Influence du traitement sous H_2 sur la distribution des produits (% molaire EtOH=4%) sur le catalyseur $CeNi_{0,92}O_y$
(◇, ---) H_2, (○, ---) CO_2, (△, ---) CH_4, (●, ---) CO, (□, ——) CH_3CHO, (▲, ——) acétone, (■, ——) éthylacétate (——, ---) calciné, (——, ---) traité sous H_2 à 250°C

A l'état réduit, le catalyseur montre une meilleure activité. Il décompose CH_3CHO en CO et CH_4, et semble décomposer CH_4 en H_2 et C. A hautes températures, les évolutions des produits obtenues sur ce catalyseur à l'état oxydé et à l'état réduit semblent se rejoindre (comme observé lors des 3 procédés étudiés précédemment) et montre ainsi la présence de mêmes sites actifs.

Les conversions obtenues sur le catalyseur à l'état réduit ou oxydé sont supérieures à celles observées dans la littérature sur la décomposition de l'éthanol. S.M. de Lima et coll. ont reporté une conversion de 25% après 5h de réaction à 500°C sur un catalyseur Pt/CeO_2-ZrO_2, mais l'auteur n'observe plus d'H_2 après 4h de réaction à 500°C. Un autre catalyseur étudié par S.M. lima (Co/CeO_2) montre une conversion de 55% et la formation de 50% d'H_2 dans la phase gaz. Cependant, il faut noter que dans ces deux études, la pression partielle d'éthanol introduite n'est pas précisée mais la masse utilisé est faible (20mg) [155,156]. G. Wang montre à 500°C une conversion de l'ordre de 80% sur un catalyseur Ni/Al_2O_3 [153]. De son coté, J. Kugai reporte un résultat en

décomposition de l'éthanol sur un catalyseur Ni-Rh/CeO_2, il observe une conversion très faible en éthanol (3%) à 350°C [56].

V.2.2. Influence de la concentration d'éthanol

Après avoir étudié l'influence du traitement sous H_2, l'influence de la concentration d'EtOH est aussi étudiée. L'étude est effectuée en fonction de la température de réaction sur le catalyseur $CeNi_{0,92}O_y$.

La Figure V-24 reporte la conversion en éthanol ainsi que l'eau produite pour les différentes températures de réaction. La diminution de la concentration en éthanol introduite dans le système déplace l'activité du catalyseur (conversion totale) vers les basses températures. De plus, les concentrations en éthanol de 4% et 15% montrent un minimum de conversion à 250°C qui est bien marqué. Par contre, quand la concentration en éthanol dans le système est de 30% et 40%, le minimum de conversion à 250°C n'existe plus, en fait aucune conversion n'est observée entre 200°C et 300°C.

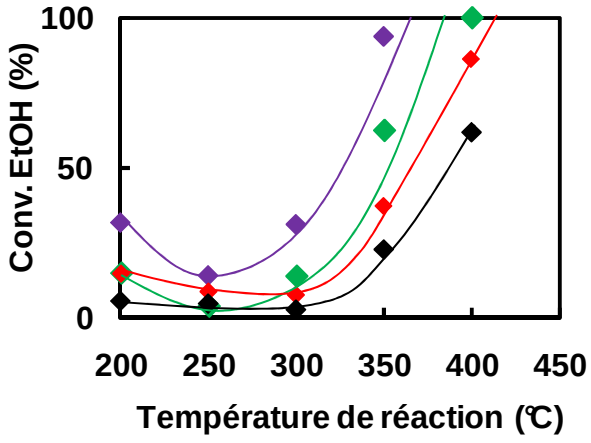


Figure V-24 : Evolution de la conversion d'éthanol et de la production d'eau en fonction de la température de réaction sur le catalyseur $CeNi_{0,92}O_y$ traité à 250°C sous H_2, pour différentes concentrations en éthanol (——) 4%, (——) 15%, (——) 30%, (——) 40%

Il n'y a pas de réelle différence sur la formation d'H_2 avec les différentes concentrations en éthanol étudiées (Figure V-25). Mais, tout de même une légère diminution de sa formation est observée quand la concentration en éthanol augmente à hautes températures.

La formation d'eau est aussi analysée et il peut être observé que plus la pression partielle d'éthanol augmente dans le milieu, plus la formation d'eau est favorisée (Figure V-25).

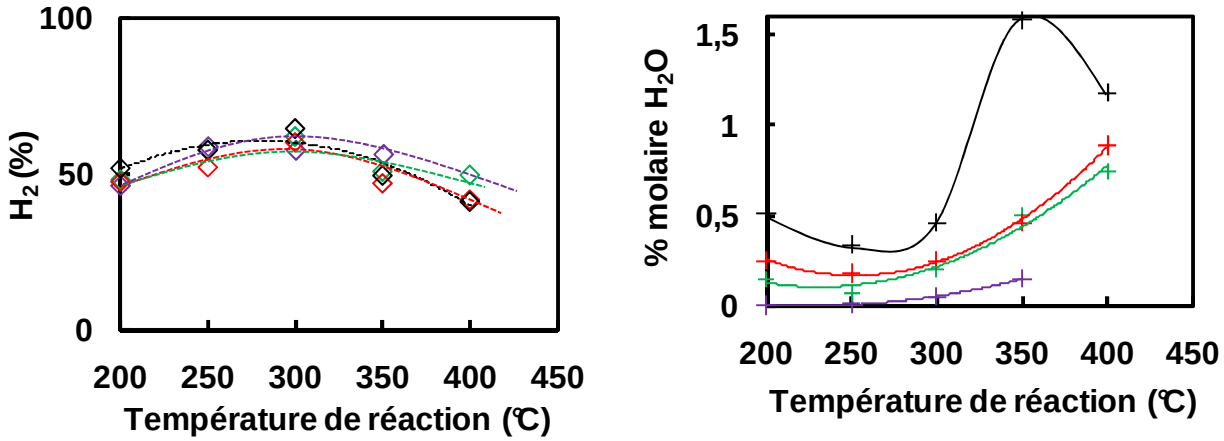


Figure V-25 : Evolution de la formation d'H_2 et de la formation d'eau en fonction de la température de réaction sur le catalyseur $CeNi_{0,92}O_y$ traité à 250°C sous H_2, pour différentes concentrations en éthanol
(◇, ---) H_2, (+, ——) Production H_2O
(——) 4%, (——) 15%, (——) 30%, (——) 40%

La formation d'acétaldéhyde montre une évolution inverse de la conversion à basses températures. Le solide forme et désorbe une quantité plus importante d'acétaldéhyde à 250°C (Figure V-26). Mais la conversion en éthanol est faible à cette température. De son coté, le CO_2 formé suit une tendance exponentielle quand la température augmente. Enfin, il est à noter que pour les concentrations molaires de 30% et 40%, les formations de CO_2 et de CH_3CHO respectives, ne sont pas très éloignés.

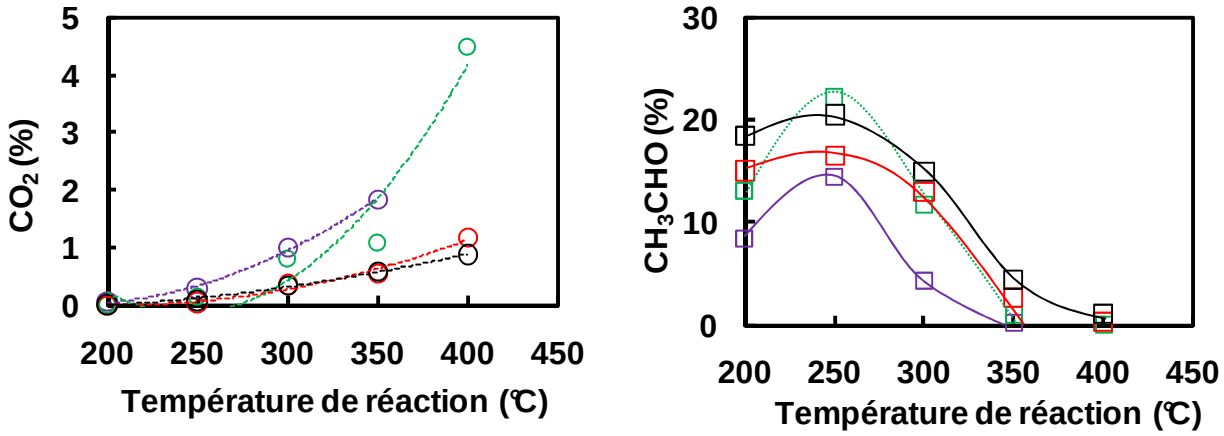


Figure V-26 : Evolution des produits en fonction de la température de réaction sur le catalyseur $CeNi_{0,92}O_y$ traité à 250°C sous H_2, pour différentes concentrations en éthanol
(○, ---) CO_2, (□, ——) CH_3CHO
(——) 4%, (——) 15%, (——) 30%, (——) 40%

L'évolution du rendement en H_2 présenté sur la Figure V-27, indique une meilleure activité du catalyseur quand la concentration molaire en EtOH est faible. L'activité du catalyseur augmente

quand la température augmente. Par contre, introduire des concentrations molaires en éthanol supérieures à 30%, ne semble plus influencer le rendement en H_2, et donc l'activité des sites catalytiques.

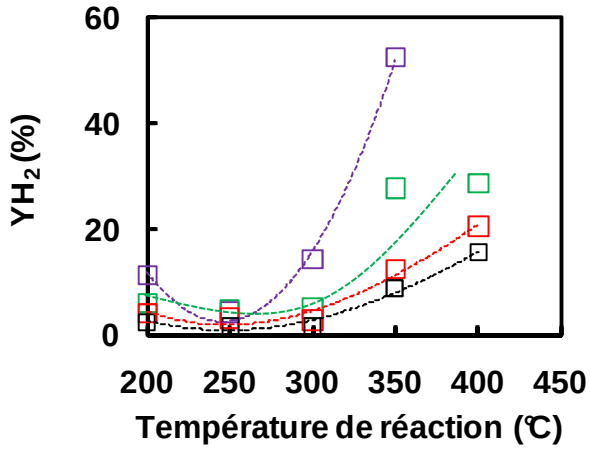


Figure V-27 : Evolution du rendement en H_2 en fonction de la température de réaction sur le catalyseur $CeNi_{0,92}O_y$ traité à 250°C sous H_2, pour différentes concentrations en éthanol
(○, ---) CO_2, (△, ---) CH_4, (●, ---) CO, (□, ——) CH_3CHO
(——) 4%, (——) 15%, (——) 30%, (——) 40%

L'évolution de la conversion montre que plus la concentration en éthanol dans le milieu réactionnel est faible, plus la conversion d'éthanol est totale à plus basse température. Cependant, l'étude montre que quelque soit la température de réaction, la conversion multipliée par la pression d'alcool augmente toujours quand la concentration en éthanol augmente (Figure V-28).

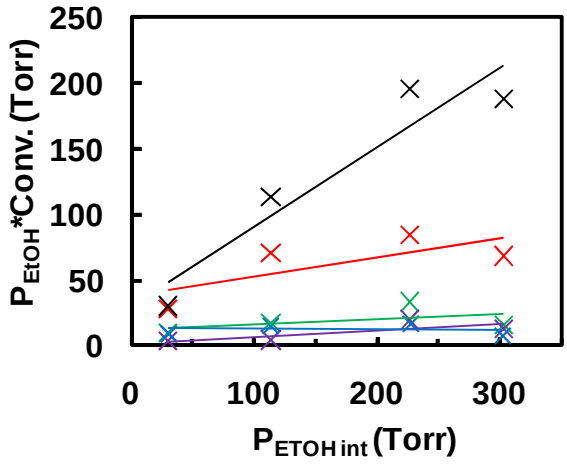


Figure V-28 : Evolution de la conversion multipliée par la pression partielle en alcool en fonction de la pression partielle d'éthanol introduite pour différentes températures de réaction sur le catalyseur $CeNi_{0,92}O_y$ traité à 250°C sous H_2
(×, ---) 200°C, (×, ---) 250°C, (×, ---) 300°C, (×, ---) 350°C, (×, ---) 400°C

L'étude de la décomposition de l'éthanol permet de comprendre certains phénomènes qui ont été observés en oxydation partielle. Augmenter la concentration en éthanol en décomposition, augmente vraisemblablement le caractère réducteur du milieu réactionnel, ce qui à un effet néfaste sur l'activité du catalyseur.

V.3. Conclusion

L'oxydation partielle et la décomposition de l'éthanol ont été étudiées dans ce chapitre. Il apparait sur les deux procédés que la concentration en éthanol joue un rôle important sur l'activité du catalyseur et la distribution des produits à basses températures.

En oxydation partielle de l'éthanol, l'étude du rapport O_2/EtOH a été étudiée avec une faible concentration en éthanol (4%) et sur un catalyseur $CeNi_{0,92}O_y$ calciné. L'augmentation du rapport O_2/EtOH augmente la conversion en éthanol à basses températures, et une conversion totale est obtenue pour un rapport O_2/EtOH=1,5 avec la formation de 35% d'H_2 dans la phase gaz. Il a aussi été montré, une fois ce catalyseur traité sous H_2 à 250°C et pour un rapport O_2/EtOH=1,5, que de l'hydrogène est formé à 250°C et une conversion quasi-totale de l'éthanol est obtenue à 300°C avec 25% d'H_2 dans la phase gaz. Le traitement sous H_2 permet de décaler à plus basse température l'activité du catalyseur.

La concentration en éthanol et la concentration en oxygène dans le milieu réactionnel, influencent la conversion en éthanol et la distribution des produits. De plus dans certaines conditions opératoires, le catalyseur peut s'activer, entrainant un effet de température qui lui permet d'être dans un régime auto-entretenu. Ainsi, le catalyseur $CeNi_{0,8}O_y$ traité sous H_2 à 250°C (pour une concentration en éthanol de 30% et un rapport O_2/EtOH=1), permet d'obtenir une conversion de 80% environ avec la formation de 25% d'H_2 à une température de réaction de 300°C (et pour une température de four de 125°C). Il faut par conséquent une quantité adéquate d'éthanol et d'oxygène dans le milieu réactionnel pour engendrer cette réaction auto-entretenue.

L'étude de la décomposition de l'éthanol a montré que le traitement sous H_2 du catalyseur, augmente l'activité du catalyseur à plus basses températures. De plus, l'influence de la quantité d'éthanol sur l'activité du catalyseur a été étudiée. Il en résulte que l'augmentation de la concentration en éthanol, qui augmente certainement le caractère réducteur du milieu réactionnel, défavorise la conversion à 250°C.

Les résultats obtenus sur les deux procédés (oxydation partielle et décomposition de l'éthanol) permettent de montrer que le caractère oxydant ou réducteur de la phase gaz à un impact important sur la surface du catalyseur. Il a aussi été observé dans les deux procédés que le traitement sous H_2 du catalyseur a une influence positive et améliore l'activité du catalyseur à basses températures.

VI. Discussion générale

La comparaison de la production d'H_2 selon les quatre procédés que sont le vaporeformage (SR), le vaporeformage oxydant (OSR), l'oxydation partielle (PO) et la décomposition de l'éthanol (DE) sur un catalyseur binaire ($CeNi_{0,72}O_y$) et ternaire ($CeNi_1Zr_{0,43}O_y$), comportant la même proportion de Ni (Ni/M_T ~0,4), permet d'analyser de manière plus approfondie l'influence de différents paramètres, tels que l'état partiellement réduit du catalyseur, la nature du milieu réactionnel et des sites actifs et ceci, pour les différents procédés étudiés. Au vu des résultats des chapitres précédents, la présence de l'eau au sein du milieu réactionnel joue un rôle indéniable sur l'activité du catalyseur. De plus, les espèces hydrogène présentes dans le solide jouent aussi un rôle important. Les sites actifs du catalyseur dans chaque réaction vont être discutés, un modèle de sites et un mécanisme réactionnel seront proposés. Après avoir discuté des résultats et avancé certaines idées pour la compréhension des phénomènes liés à ces catalyseurs, des études en stabilité en SR et OSR viendront compléter l'analyse du comportement des catalyseurs.

VI.1. Etat partiellement réduit du catalyseur

La Figure VI-1 montre l'évolution de l'activité à 250°C en fonction de la température de traitement sous H_2 sur les catalyseurs $CeNi_1Zr_{0,43}O_y$ et $CeNi_{0,72}O_y$, en vaporeformage de l'éthanol (SR). La Figure VI-2 représente les TPR des deux composés. Dans le chapitre III, il a déjà été discuté que l'activité pour les deux solides étudiés suit la même tendance que le premier pic TPR. La désactivation observée après l'optimum de conversion est moins prononcée sur le catalyseur ternaire quand la température de traitement augmente (36% à 29% de conversion), alors que pour le catalyseur binaire l'activité est divisée par deux (48% à 25% de conversion). Par ailleurs, l'analyse par DRX en température sous H_2 et en laissant le solide 12h en température sous H_2 (271°C pour le binaire et 320°C pour le ternaire, Figure VI-2), ne montre que la présence des phases NiO et CeO_2 et donc l'absence de nickel métallique (Ni^0). Par conséquent, à basse température (250°C), la conversion en éthanol est liée à un état partiellement réduit du catalyseur et clairement la présence de la phase Ni^0 pouvant être obtenue à des températures de traitement élevées, conduit à une baisse de l'activité, que se soit sur les catalyseurs binaires ou ternaires. Dans chaque cas, l'activité à basse température est optimale pour un état partiellement réduit du catalyseur et liée à la présence d'espèces nickel particulières pouvant être réduites à basse température. Non seulement la température d'activation maximale sous H_2 correspond à ce premier pic TPR, mais également la conversion de l'alcool en présence d'eau à basse température correspond aussi à ce premier pic TPR.

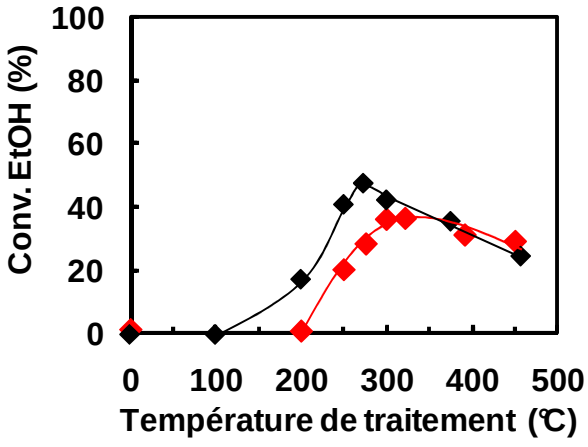


Figure VI-1 : Etude comparative de la conversion d'éthanol en SR à 250°C en fonction de la température de traitement sur le $CeNi_{0,72}O_y$ (Ni/M_T=0,42) et le $CeNi_1Zr_{0,43}O_y$ (Ni/M_T=0,4) (---) $CeNi_{0,72}O_y$, (---) $CeNi_1Zr_{0,43}O_y$

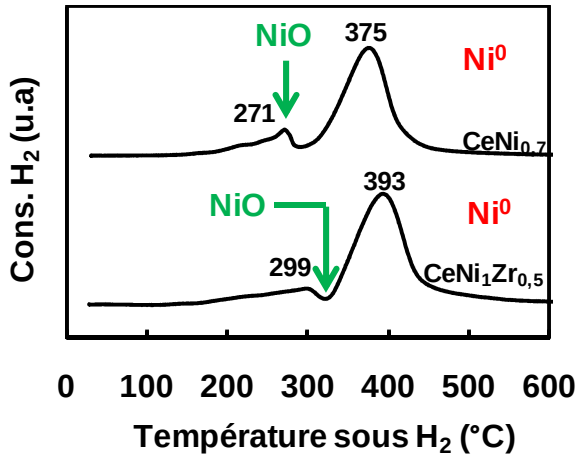


Figure VI-2 : TPR des catalyseurs $CeNi_{0,72}O_y$ (Ni/M_T=0,42) et $CeNi_1Zr_{0,43}O_y$ (Ni/M_T=0,4). Position pour laquelle NiO est observé en DRX en température après 12h sous H_2 (voir chapitre II) (il n'y a pas de Ni^0).

En effet, la consommation d'H_2 observé sur le premier pic TPR des deux catalyseurs montre une très bonne corrélation avec la conversion d'éthanol. Ceci permet de montrer que l'adsorption de l'éthanol à la surface du catalyseur qui conduit à une déshydrogénation s'effectue sur les mêmes sites catalytiques que ceux qui interagissent avec l'H_2 et qui sont des espèces nickel particulières (Equation VI-1). Une dissociation hétérolytique de l'alcool (Equation VI-2) peut être envisagée tout comme cela a été proposé pour la dissociation de l'hydrogène [117].

Equation VI-1 $$H_2 + O^{2-} + \square \rightarrow OH^- + H^-$$

Equation VI-2 $$O^{2-}M^{n+}\square + CH_3CH_2OH \rightarrow OH^-M^{n+}H^- + CH_3CHO$$

Pour rappel, l'analyse de la sélectivité et du rendement en H_2 déjà discutée dans le chapitre III et reportée sur la Figure VI-3, montre que la conversion d'éthanol obtenue est bien accompagnée de formation d'H_2 et que le rendement en H_2 correspond quasiment aux pics TPR (Equation VI-3).

Equation VI-3 $$OH^-M^{n+}H^- + CH_3CH_2OH \rightarrow OH^-M^{n+}H^- + CH_3CHO + H_2$$

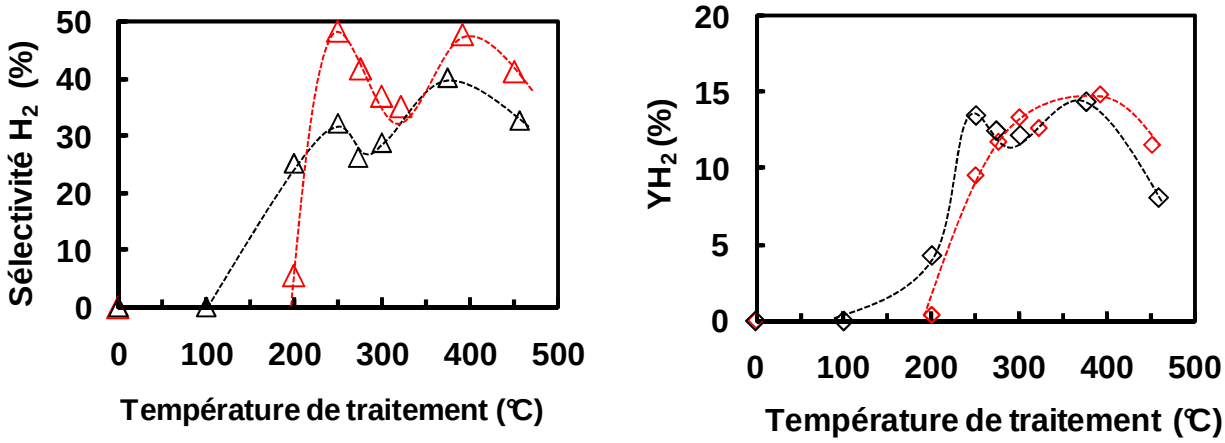


Figure VI-3 : Variation en SR de la sélectivité et du rendement en hydrogène à 250°C en fonction de la température de traitement sur les catalyseurs $CeNi_{0,72}O_y$ et $CeNi_1Zr_{0,43}O_y$ ($EtOH/H_2O/N_2$ =1/3/3)
(---) $CeNi_{0,72}O_y$, (---) $CeNi_1Zr_{0,43}O_y$

Dans la réaction de vaporeformage oxydant de l'éthanol (OSR), nous avons vu dans le chapitre IV que l'activité des catalyseurs $CeNi_xO_y$ et $CeNi_xZr_{0,5}O_y$ dépend aussi fortement de la température de traitement sous H_2. La Figure VI-4 présente les résultats de conversion en éthanol et en oxygène en fonction de la température de traitement sur le catalyseur $CeNi_{0,8}O_y$. L'activation du catalyseur apparait à partir d'une température de traitement de 250°C et à cette même température de traitement, la conversion en O_2 est totale. Comparativement aux résultats obtenus en vaporeformage (Figure VI-1), en OSR la conversion en éthanol ne diminue pas en fonction de la température de traitement. Bien que la DRX sous H_2 montre qu'à 450°C après 12h, seul le Ni^0 est observé, le phénomène observé peut vraisemblablement s'expliquer par la présence d'oxygène dans le milieu réactionnel permettant de limiter la présence de Ni^0 et donc de maintenir du nickel dans un état partiellement réduit.

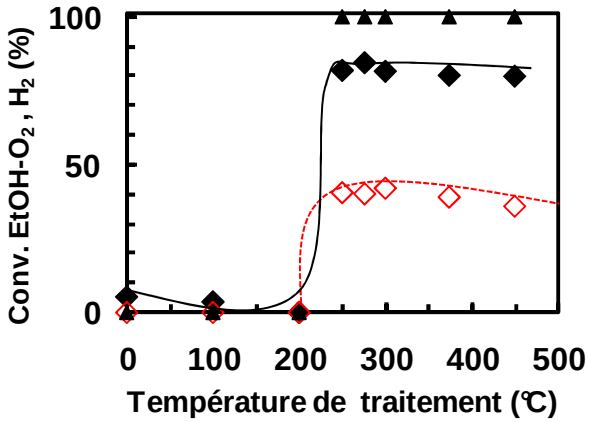


Figure VI-4 : Evolution de la conversion en OSR des réactifs et de la formation d'H_2 à 300°C en fonction de la température de traitement sous H_2 sur le catalyseur $CeNi_{0,8}O_y$ (EtOH/H_2O/O_2/N_2=1/3/1,2/2)
(◆,——) Conv. EtOH, (▲) Conv. O_2, (◇, ---) H_2

L'influence bénéfique du traitement sous H_2 à également été observée en oxydation partielle (PO), comme cela est reporté sur la Figure VI-5, de l'hydrogène peut être formé à basse température (250°C) seulement après activation du solide sous H_2, améliorant aussi la conversion à 300°C.

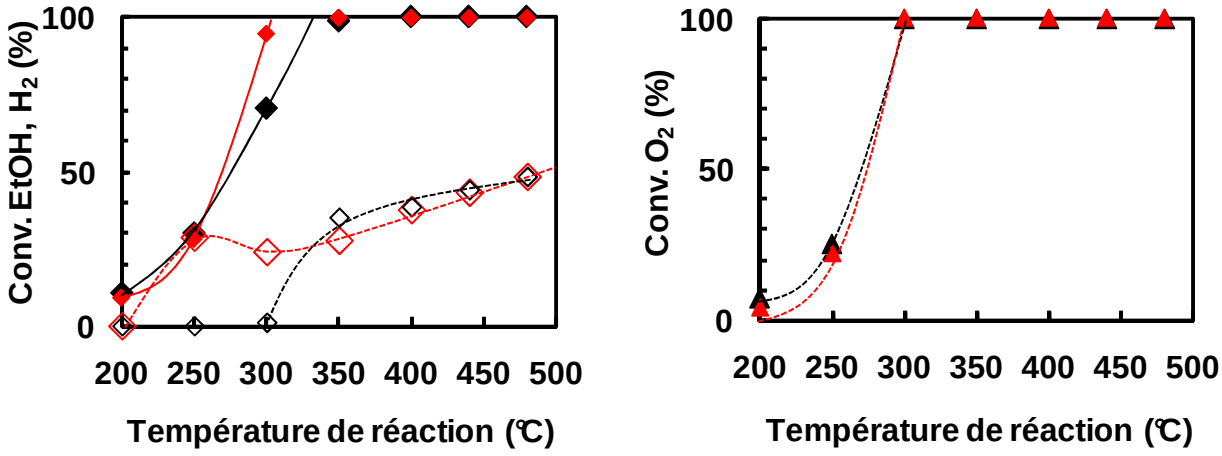


Figure VI-5 : Influence du traitement sous H_2 sur la conversion en éthanol, la conversion en O_2 et la formation d'H_2 en fonction de la température de réaction en oxydation partielle (PO) (%EtOH=4%, O_2/EtOH=1,5)
(◆,——) Conv. EtOH, (▲, ---) Conv. O_2, (◇, ---) H_2
(——) $CeNi_1O_y$ non-réduit, (——) $CeNi_1O_y$ réduit à 250°C

De plus, pour cette réaction, la pression partielle d'éthanol présente dans le milieu réactionnel est très importante, comme cela a été discuté dans le chapitre V. La Figure VI-6 montre que la conversion en éthanol augmente fortement avec le pourcentage d'éthanol dans le mélange réactionnel. Il apparait donc indispensable qu'en présence d'O_2 dans le milieu, suffisamment d'alcool doit être introduit pour maintenir un état partiellement réduit du catalyseur.

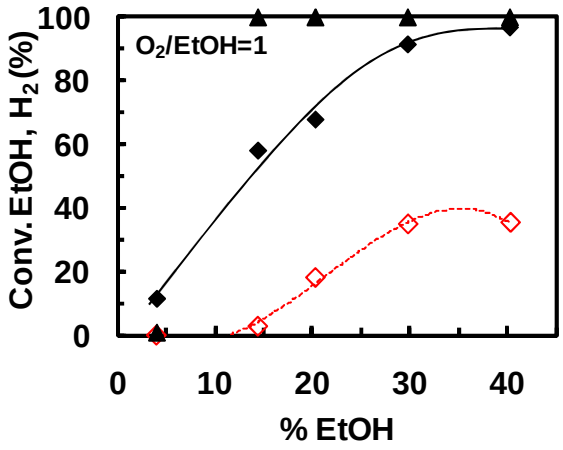


Figure VI-6 : Evolution de la conversion d'éthanol et de la formation d'H_2 en fonction de la concentration en éthanol introduite en oxydation partielle (PO) sur le catalyseur $CeNi_{0,8}O_y$ réduit à 250°C (O_2/EtOH =1)
(◆,——) Conv. EtOH, (◇, ---) H_2, (▲) Conv. O_2

Ainsi, quand la concentration en O_2 introduite dans le milieu augmente, le pourcentage d'alcool introduit doit aussi être augmenté pour préserver l'état partiellement réduit du catalyseur, comme cela est montré sur la Figure VI-7.

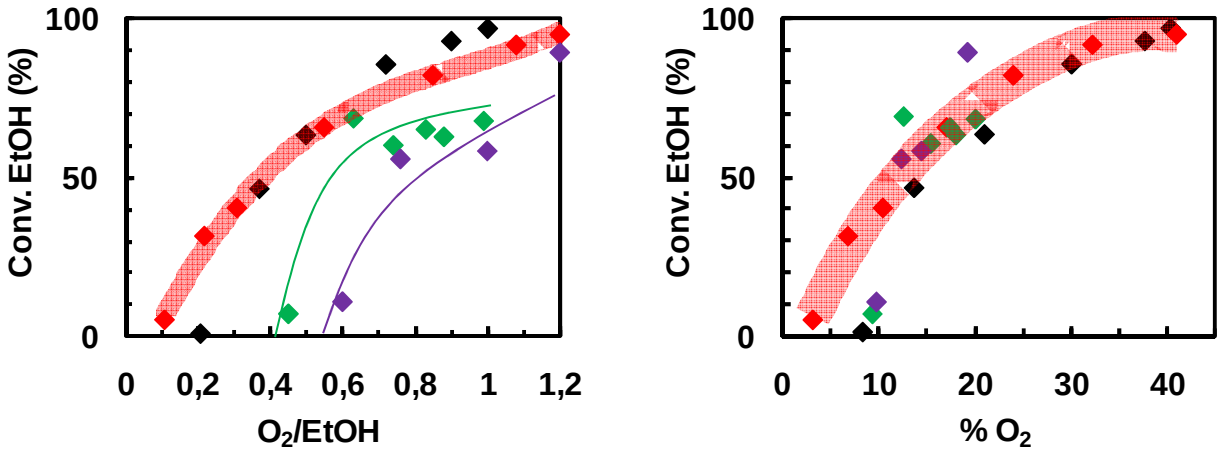


Figure VI-7 : Evolution en PO de la conversion d'éthanol en fonction du rapport O_2/EtOH et du % O_2 introduit sur le catalyseur $CeNi_{0,8}O_y$ traité sous H_2 à 250°C
% EtOH= (■) 15%, (■) 20%, (■) 30%, (■) 40%

Le phénomène d'activation du catalyseur observé en OSR peut ainsi se retrouver en PO si la quantité d'O_2 et d'éthanol dans le milieu réactionnel est suffisante pour garantir la réaction auto-entretenue, mais aussi l'état partiellement réduit du catalyseur (Figure VI-8). Ainsi, les réactions PO et OSR ont la même évolution en conversion d'éthanol si le pourcentage d'alcool introduit à 200°C est suffisant.

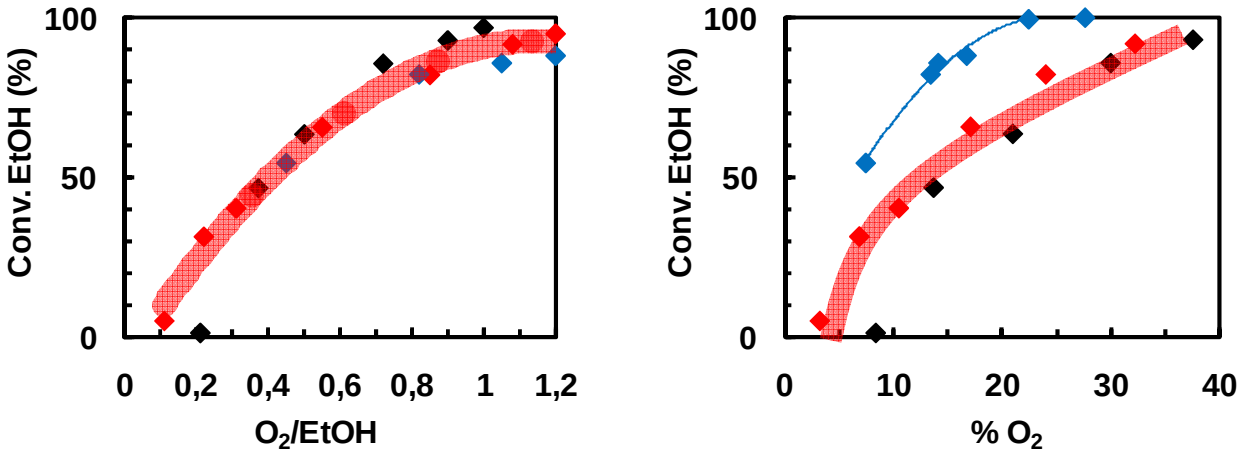


Figure VI-8 : Evolution en PO et OSR de la conversion d'éthanol en fonction du rapport O_2/EtOH et du % O_2 introduit sur le catalyseur $CeNi_{0,8}O_y$ traité sous H_2 à 250°C (température four fixe à 200°C)
% EtOH= (■) 30% (PO), (■) 40% (PO), (■) 15% (OSR 15%)

En PO, la formation d'H_2 est possible et observée pour des concentrations en O_2 importantes à condition que la concentration en alcool soit suffisante pour maintenir l'état partiellement réduit du catalyseur (Figure V-9, Figure V-10).

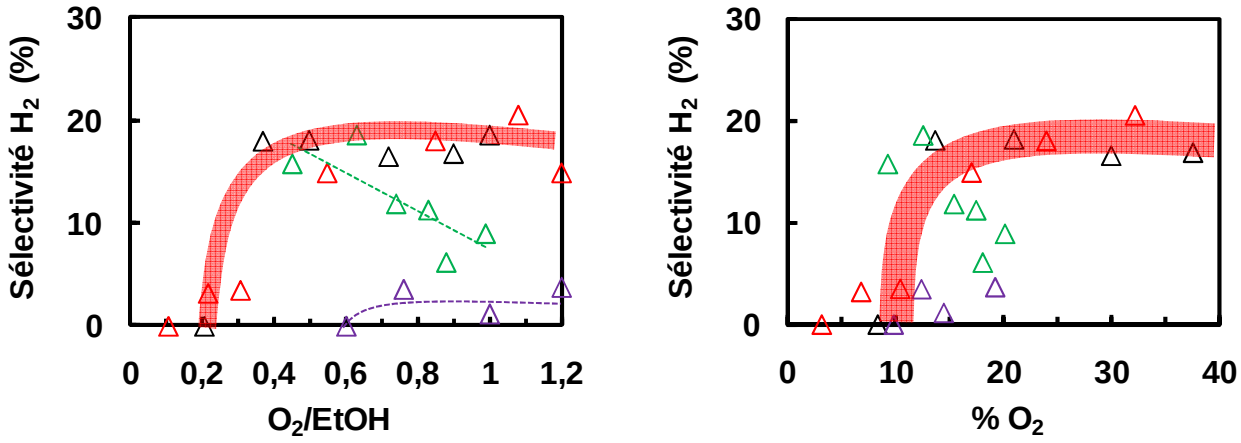


Figure VI-9 : Evolution de la sélectivité en H_2 en fonction du rapport O_2/EtOH et du % O_2 introduit sur le catalyseur $CeNi_{0,8}O_y$ réduit à 250°C
% EtOH= (■) 15%, (■) 20%, (■) 30%, (■) 40%

De la même façon, l'activité du catalyseur sera d'autant plus importante que la concentration en éthanol et en oxygène sera grande.

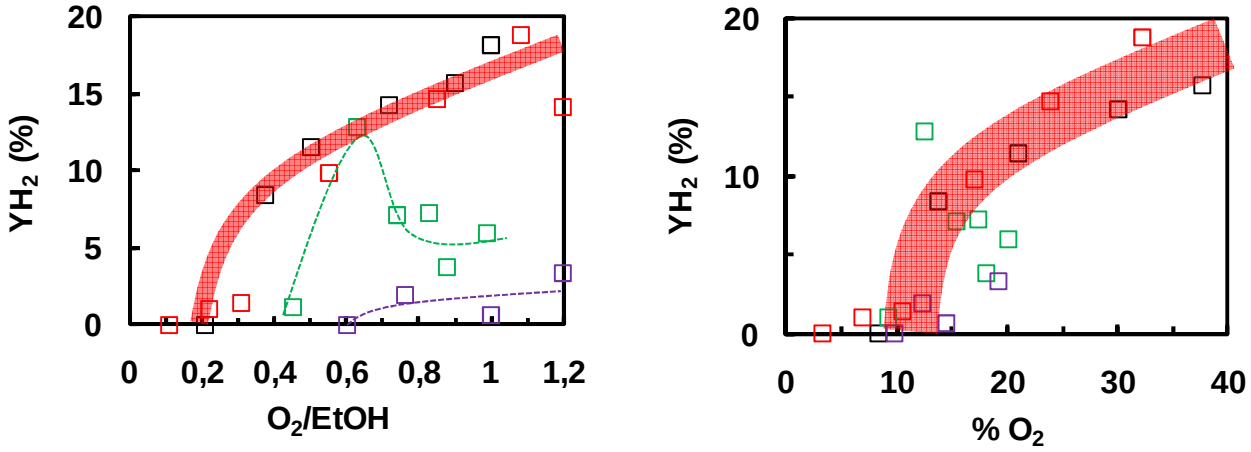


Figure VI-10 : Evolution du rendement en H_2 en fonction du rapport O_2/EtOH et du % O_2 introduit sur le catalyseur $CeNi_{0,8}O_y$ traité sous H_2 à 250°C
% EtOH= (■) 15%, (■) 20%, (■) 30%, (■) 40%

Le catalyseur peut alors selon le milieu réactionnel, se réduire partiellement in-situ, engendrant de bonnes activités à basses températures.

Il a été proposé au laboratoire que lors du traitement sous H_2, l'hydrogène est dissocié de manière hétérolytique sur une espèce O^{2-} du solide et une lacune anionique, selon l'Equation VI-1. Il a également été proposé que pour les fortes teneurs en nickel, une dissociation homolytique de l'hydrogène sur le nickel métallique pouvait aussi exister (Equation VI-4) [117]. Il a été reporté que ces solides sont capable de stocker de l'H_2 en grande quantité [119].

Equation VI-4 $\quad\quad$ **$H_2 + Ni^o \rightarrow 2H\text{-}Ni^0$**

Les analyses INS effectuées sur ces composés ont mis en évidence l'insertion dans le solide lors du traitement sous H_2, d'espèces hydrogène de nature différente, discuté dans le chapitre caractérisation (chapitre II). En particulier, une espèce hydrure (H^-) est créée et insérée dans le solide. Sur le composé $CeNi_{0,5}O_y$, pour lequel les cations nickel sont soit en solution solide, soit sous forme de petites particules de NiO, donc en interaction forte avec les cations cérium, une seule espèce nouvelle hydrogène est insérée dans le solide lors du traitement sous H_2, celle-ci est de type hydrure (Figure VI-11).

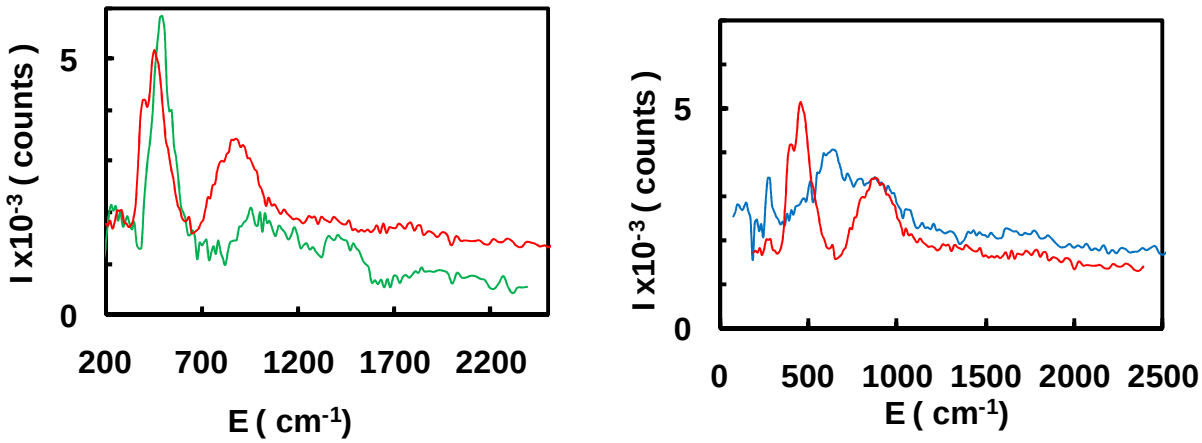


Figure VI-11 : Spectre INS des catalyseurs $CeNi_xO_y$ traités sous H_2 (background soustrait)
(——) $CeNi_1O_y$ à 250°C, (——) $CeNi_{0,5}O_y$ 250°C, (——) $CeNi_1O_y$ traité à 250°C (+ réoxydation sous air)

L'espèce hydrure est très réactive en présence d'oxygène (une exothermicité est constatée), et elle disparait en sa présence en formant de l'eau (Équation VI-5), comme cela est visualisé par INS (Figure VI-11).

Équation VI-5 $$2(OH^-M^{n+}H^-) + O_2 \rightarrow 2H_2O + 2(O^{2-}M^{n+}\square)$$

Nous avons vu précédemment que l'activation du catalyseur pour les trois réactions étudiées (SR, OSR et PO) apparait à partir d'une température de traitement de 200°C-250°C (Figure VI-1, Figure VI-4 et Figure VI-5) et aussi qu'à cette même température de traitement, la conversion en O_2 est totale en OSR et PO, à conditions que la concentration en alcool soit suffisante pour régénérer les espèces hydrures (Equation VI-2, Équation VI-5).

La variation de température lors de l'introduction de l'oxygène a été mesurée précisément comme détaillé dans les chapitres précédents (chapitre IV et V). La Figure VI-12 reporte la variation de température en fonction de la concentration en O_2 introduit en OSR et PO. L'effet de la température est également lié à la concentration en alcool présent et à la conversion en éthanol. Si la conversion augmente, la déshydrogénation de l'éthanol sur les sites actifs augmente et donc le remplacement de l'hydrure aussi. La réaction entre H^- et O_2 étant rapide et violente, elle consomme rapidement l'espèce hydrure qui génère un déplacement d'équilibre plus rapide (augmentation de la vitesse de réaction lié à la consommation du produit H^-).

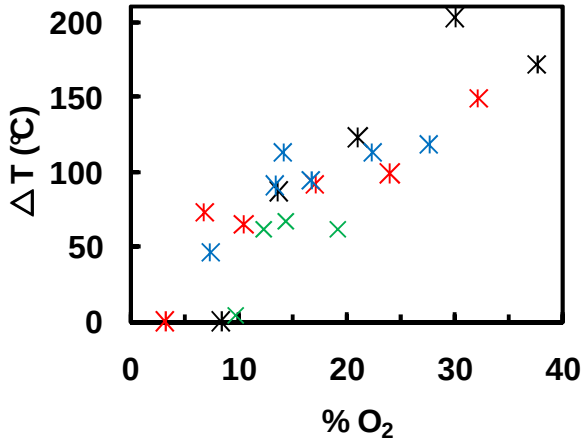


Figure VI-12 : Evolution en PO et OSR du △T en fonction de la concentration en O_2 introduit sur le catalyseur $CeNi_{0,8}O_y$ traité sous H_2 à 250°C (température four fixe à 200°C)
% EtOH= (■) 15% (PO), (■) 30% (PO), (■) 40% (PO), (■) 15% (OSR)

Les sites actifs sont alors libérés et permettent l'adsorption d'une nouvelle molécule d'éthanol (Equation VI-2). Aussi, comme nous avons pu le constater en OSR (Figure VI-13) l'énergie dégagée par la réaction de l'hydrure avec l'O_2 se corrèle très bien avec la conversion en éthanol. De plus, ceci nous confirme bien que l'éthanol dépose un hydrure à la surface entrainant cette activité auto-entretenue.

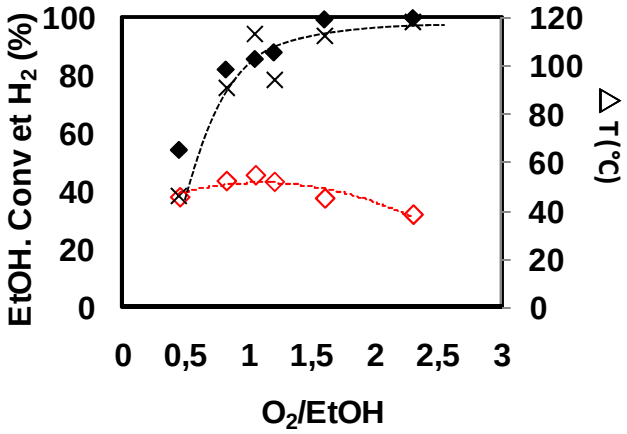


Figure VI-13 : Variation de la conversion d'éthanol et de la température du lit catalytique en fonction du rapport O_2/EtOH sur le catalyseur $CeNi_{0,8}O_y$ traité sous H_2 à 250°C
(◆,——) Conv. EtOH, (◇,---) H2, (×,---) △T°C, Conv. O_2=100%

La propriété particulière des catalyseurs qui sont des oxyhydrures contenant des espèces hydrure, qui réagissent avec l'O_2 de manière exothermique, permet de fournir de l'énergie chimique au système, autorisant une activité auto-entretenue (par l'alcool). La réaction une fois démarrée (200°C-250°C), ne nécessite ensuite qu'un faible apport d'énergie et la température de four peut être fortement abaissée (60°C). La condition sinéquanone est que le solide soit maintenu dans un état partiellement réduit pour pouvoir observer cette réaction auto-entretenue.

Cette forte exothermicité est certainement liée à la réaction d'oxydation des hydrures, mais également au fait que les réactions d'oxydations liées à la molécule d'éthanol sont exothermiques et peuvent donc aussi générer de l'énergie. Cette exothermicité est donc liée au deux phénomènes et la part de chacun reste à déterminer.

VI.2. Influence d'H_2O sur la réactivité des catalyseurs

Les résultats obtenus en vaporeformage oxydant de l'éthanol montrent qu'il est possible d'activer le catalyseur et d'être dans un régime auto-entretenu lui permettant de travailler à très basse température (T°C four). L'étude effectuée en oxydation partielle a montré que la concentration en éthanol influence de façon significative l'activation du catalyseur. Afin d'approfondir la comparaison, la Figure VI-14 présente les conversions en éthanol obtenues sur les deux procédés (OSR et PO). A concentration en éthanol équivalente (15% molaire), les conversions évoluent selon des allures similaires, la conversion augmente avec le rapport O_2/EtOH ou la concentration en O_2, mais avec un décalage. En OSR, une concentration en O_2 plus faible permet d'obtenir une conversion plus importante. Il faut introduire d'avantage d'O_2 dans le procédé d'oxydation partielle pour commencer à obtenir une conversion en éthanol significative. La présence de l'eau dans le système pourrait permettre à la réaction de s'activer à des ratios O_2/EtOH plus faibles.

Pour des concentrations molaires en éthanol de 30% et 40%, les conversions obtenues (en PO et en OSR) évoluent selon la même courbe en fonction du rapport O_2/EtOH. Les conversions sont du même ordre de grandeurs. L'activation du catalyseur est alors observée en oxydation partielle. Si les conversions sont reportées en fonction du pourcentage d'O_2 dans le milieu réactionnel, la conversion en éthanol obtenue en OSR donne des résultats supérieurs, la présence de l'eau permet d'activer la réaction à des concentrations en O_2 plus faibles.

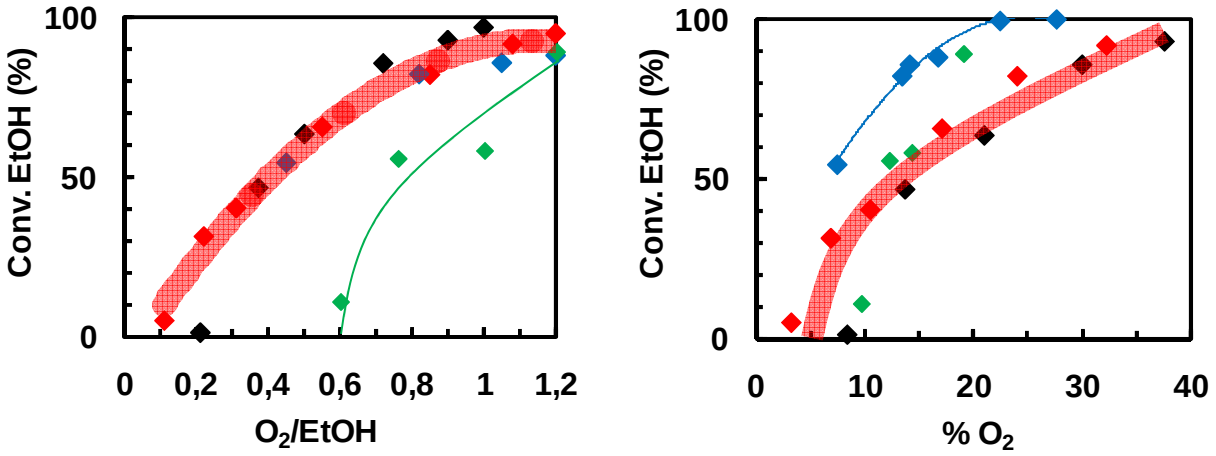


Figure VI-14 : Evolution de conversion en éthanol OSR et PO sur les deux procédés (vaporeformage oxydant et oxydation partielle) en fonction du rapport O_2/EtOH et de la concentration molaire en O_2 ($CeNi_{0,8}O_y$ traité sous H_2 à 250°C)
(◆) OSR - %EtOH=15%, (◆) PO - %EtOH=15%, (◆) PO - %EtOH=30%, (◆) PO - %EtOH=40%

Clairement, la présence de l'eau dans le procédé de vaporeformage oxydant a un effet bénéfique sur l'activité du catalyseur car à concentration égale en éthanol (15%), la présence de l'eau permet de décaler l'activité du catalyseur vers les faibles rapports O_2/EtOH. De plus, le procédé de vaporeformage oxydant forme plus d'H_2 (Figure VI-15) qu'en oxydation partielle, le catalyseur est plus sélectif en présence d'eau. Cependant, il est à remarquer qu'en PO (à rapport O_2/EtOH constant), plus la concentration en éthanol augmente plus le catalyseur forme de l'H_2. La sélectivité en H_2 augmente avec la concentration en éthanol, et est à environ 20% pour une concentration en éthanol de 40%.

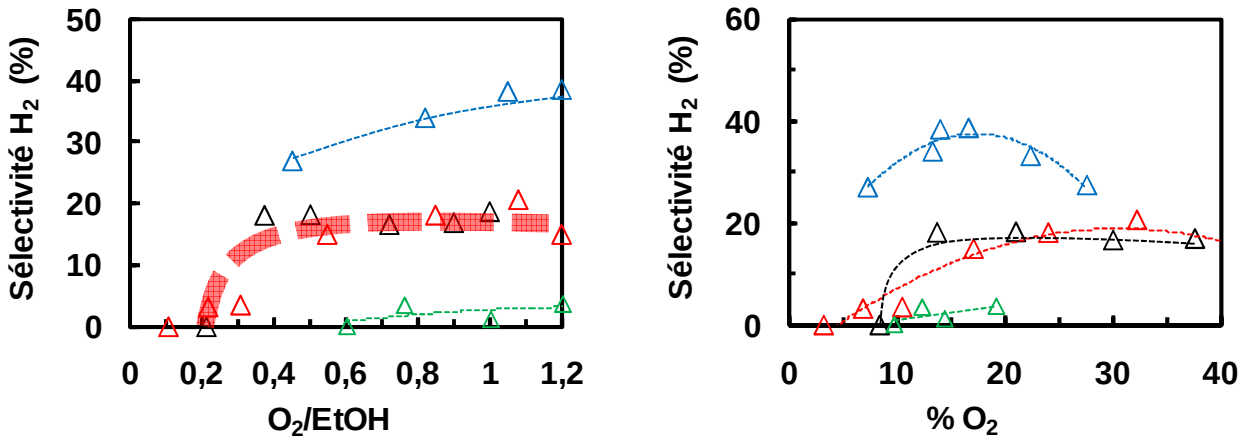


Figure VI-15 : Evolution des sélectivités et des productivités en H_2 obtenues sur les deux procédés en fonction du rapport O_2/EtOH ($CeNi_{0,8}O_y$ traité sous H_2 à 250°C)
(▲) OSR - %EtOH=15%, (▲) PO - %EtOH=15%, (▲) PO - %EtOH=30%, (▲) PO - %EtOH=40%

La présence de l'eau à donc un effet positif sur la conversion en éthanol et la sélectivité en H_2, ce qui peut aussi être visualisé sur l'évolution du rendement en H_2 (**Figure VI-16**).

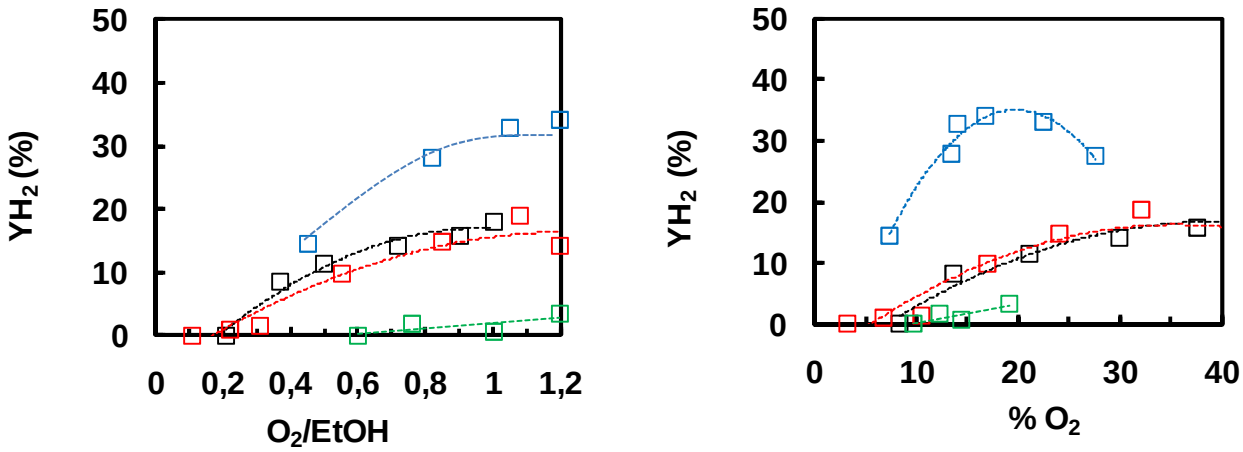


Figure VI-16 : Evolution du rendement en H_2 en OSR et PO en fonction du rapport O_2/EtOH et du % O_2 introduit ($CeNi_{0,8}O_y$ traité sous H_2 à 250°C)
(■) OSR - %EtOH=15%, (■) PO - %EtOH=15%, (■) PO - %EtOH=30%, (■) PO - %EtOH=40%

La productivité en H_2, augmente avec le rapport O_2/EtOH (Figure VI-17). De meilleurs résultats sont obtenus en oxydation partielle avec un pourcentage d'éthanol élevé (40%). La productivité en H_2 est la même en OSR (15%) et en PO (30%) sur toute la gamme de température étudiée.

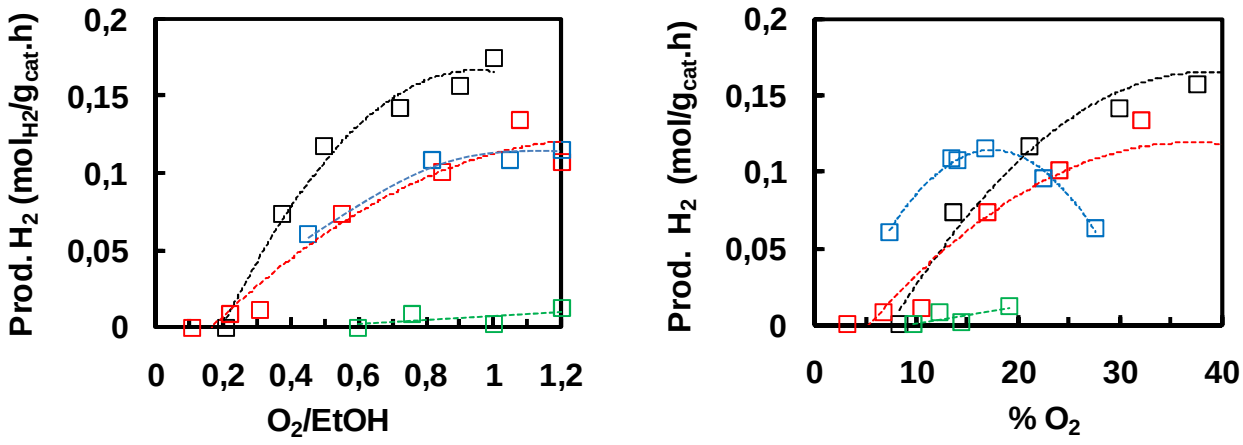


Figure VI-17 : Evolution de la productivité en H_2 en OSR et PO en fonction du rapport O_2/EtOH et du % O_2 introduit sur le catalyseur $CeNi_{0,8}O_y$ réduit à 250°C
(■) OSR - %EtOH=15%, (■) PO - %EtOH=15%, (■) PO - %EtOH=30%, (■) PO - %EtOH=40%

Même si la productivité en H_2 est meilleure en PO (40% EtOH) qu'en OSR (15% EtOH), celle-ci est améliorée par la présence de l'eau dans le milieu réactionnel.

Il est aussi possible de constater une influence non-négligeable de l'eau quand les procédés de vaporeformage (SR) et de décomposition de l'éthanol (DE) sont comparés.

L'évolution de la conversion en éthanol présenté sur la Figure VI-18, montre qu'à une température de réaction de 200°C, aucune différence n'est observée sur la conversion quelque soit le procédé utilisé pour des concentrations molaires en éthanol identiques ou supérieures. Mais, entre 200°C et 300°C, une différence importante sur la conversion est observée entre le vaporeformage et la décomposition de l'éthanol. Pour des températures supérieures, les évolutions de conversions sont similaires et atteignent 100% à 400°C.

A concentration molaire équivalente, un optimum de conversion est observé à 250°C sur le vaporeformage atteignant environ 50% de conversion d'éthanol. Par contre, en décomposition la conversion est minimale à 250°C (4%).

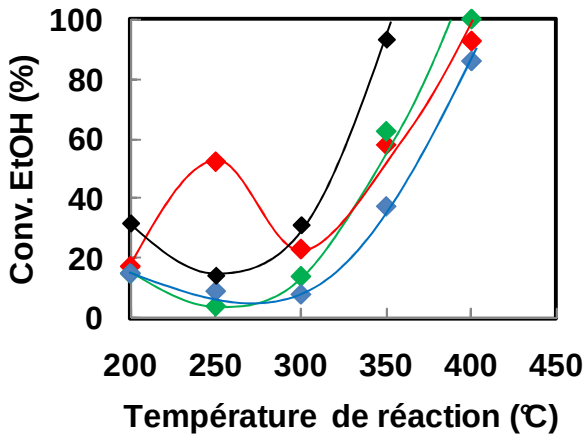


Figure VI-18 : Evolution de conversion en éthanol sur les deux procédés (vaporeformage et décomposition) en fonction de la température de réaction ($CeNi_1O_y$ traité sous H_2 à 250°C)
(◆) SR - %EtOH=15%, (◆) DE - %EtOH=4%, (◆) DE - %EtOH=15%, (◆) DE - %EtOH=30%

La différence principale entre les deux procédés est la présence de l'eau. L'eau à donc un effet indéniable sur la conversion et la déshydrogénation de l'éthanol à la surface du catalyseur à 250°C. De l'H_2 est formé pour les différents systèmes et la sélectivité est reportée sur la Figure VI-19. Un optimum de rendement en H_2 est obtenu à 250°C en vaporeformage de l'éthanol. A 200°C, le rendement ne montre pas de différence réelle entre les deux procédés, l'activité du catalyseur est donc similaire. Par contre, à 250°C, une différence majeure est observée, le catalyseur perd son activité en décomposition alors que celle-ci augmente très fortement en vaporeformage de l'éthanol.

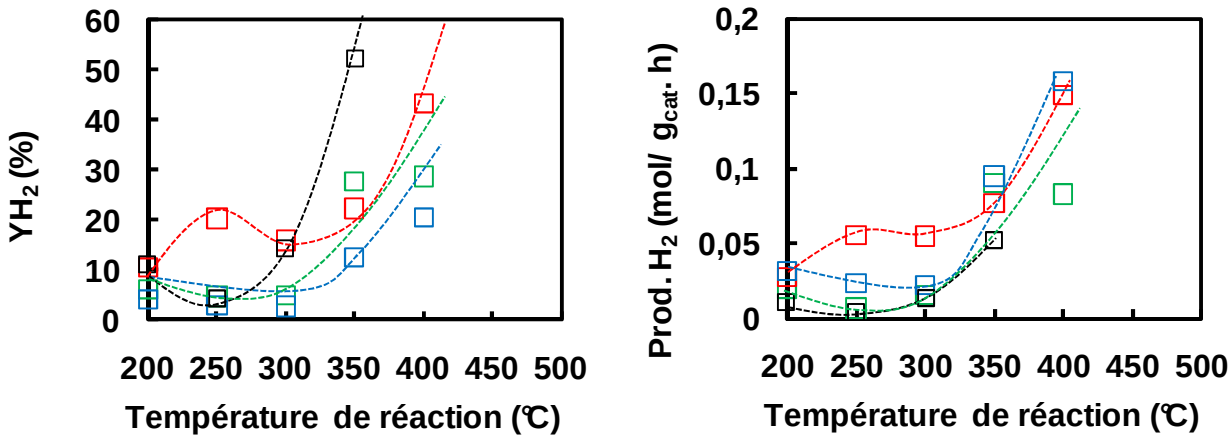


Figure VI-19 : Evolution du rendement et de la productivité en H_2 obtenus sur les deux procédés (SR et DE) en fonction de la température de réaction ($CeNi_1O_y$ traité sous H_2 à 250°C)
(■) SR - %EtOH=15%, (■) DE - %EtOH=4%, (■) DE - %EtOH=15%, (■) DE - %EtOH=30%

L'activité en vaporéformage contenant 15% d'éthanol à tendance à se rapprocher de la courbe de décomposition contenant 4% d'éthanol à basses températures (2 points communs en rendement à 200°C et 300°C.). Le caractère trop réducteur du milieu réactionnel pour les concentrations en éthanol élevée a sans doute tendance à désactiver le catalyseur.

De plus, comme observé lors de la comparaison des productivités en PO et en OSR. A hautes températures, la productivité obtenue en SR rejoint la productivité obtenue en DE contenant 30% d'éthanol.

VI.3. Influence d'O_2 sur la réactivité des catalyseurs

Finalement, les trois procédés peuvent être comparé sur le catalyseur $CeNi_{0,8}O_y$ afin d'expliquer les différents phénomènes impliqués, ainsi que les rôles des différents réactifs. Nous savons que l'hydrure présent dans le solide va réagir avec l'O_2 pour créer de l'énergie chimique qui va permettre à la réaction de s'activer et de s'auto-entretenir.

Quand l'O_2 est ajouté, la conversion augmente au moins à 80%, les courbes de conversions de PO et OSR se rejoignent et à 400°C une conversion totale de l'éthanol est obtenue pour les 3 procédés (Figure VI-20). L'O_2 quant à lui, non-reporté sur la figure est totalement converti (chapitre IV et V). Cependant, comme explicité précédemment, l'énergie chimique fournie par la réactivité de l'hydrure avec l'O_2, permet de limiter l'énergie nécessaire à fournir pour obtenir cette température de réaction, comme cela est visualisée sur la Figure VI-20. Clairement, le même résultat est obtenu en PO et OSR avec une température de four basse aux alentours de 100°C. La même conversion et la même évolution sont observées pour les deux procédés. Rappelons que, comme cela a été explicité

dans les chapitres correspondants, le test catalytique est démarré avec une température de four de 200°C, pour les trois procédés, et que la première température de réaction mesurée et reportée, varie selon le procédé. Il est important de remarquer qu'en PO, cette variation de température est la plus grande. La conversion en éthanol suit l'ordre suivant : SR < OSR=PO

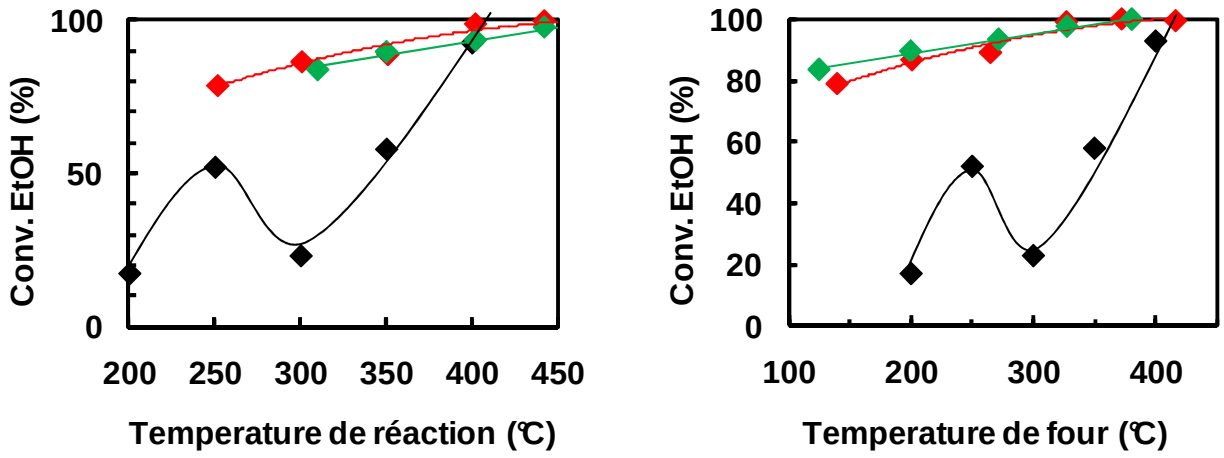


Figure VI-20 : Evolution de conversion en éthanol sur les trois procédés étudiés (SR, OSR et PO) en fonction de la température de réaction et de la température de four ($CeNi_{0,8}O_y$ traité sous H_2 à 250°C)
(——) vaporeformage (15% EtOH), (——) vaporeformage oxydant (15% EtOH), (——) oxydation partielle (30% EtOH)

L'H_2 formé dans la phase gaz (Figure VI-21) diminue quand l'O_2 est ajouté à la réaction, s'expliquant par le fait qu'une partie de l'hydrogène est utilisé pour chauffer la réaction, cependant, de l'H_2 peut être formée avec moins d'apport d'énergie, donc à très basse température (température de four). Il est à remarquer qu'en PO, une plus grande quantité d'hydrogène est consommé par O_2, apportant une plus grande quantité d'énergie. La formation d'H_2 suit l'ordre suivant : PO < OSR < SR.

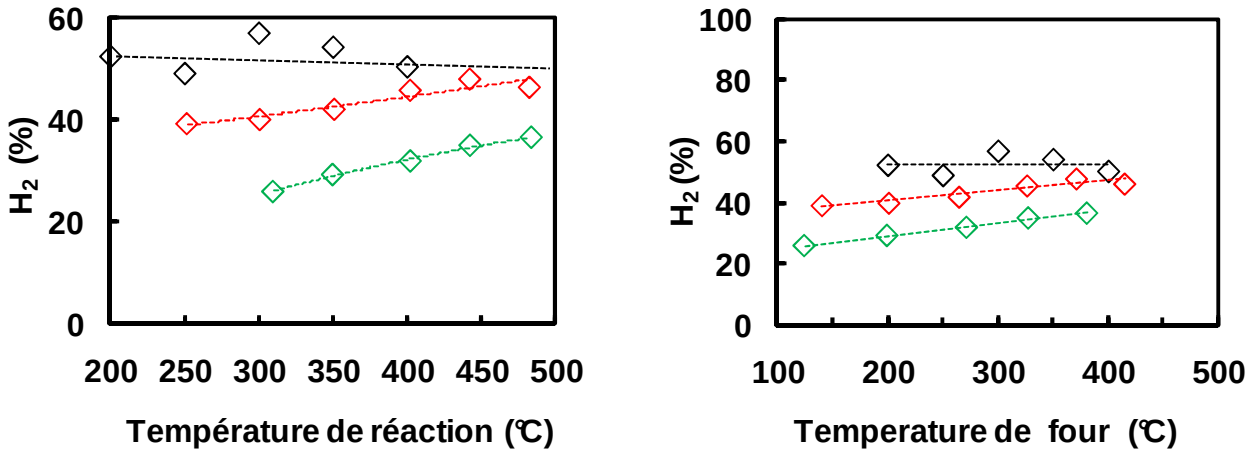


Figure VI-21 : Evolution de la formation d'H_2 sur les trois procédés étudiés (SR, OSR et PO) en fonction de la température de réaction ($CeNi_{0,8}O_y$ traité sous H_2 à 250°C)
(---) vaporeformage (15% EtOH), (---) Vaporeformage oxydant (15% EtOH), (---) oxydation partielle (30% EtOH)

Dans la littérature, ces trois procédés ont aussi été comparés par certains auteurs. S. M. Lima montre sur un catalyseur Co/CeO_2, une meilleure conversion en éthanol en PO et en OSR (100% de conversion à 500°C) qu'en SR (50%) et l'H_2 formé suit l'ordre suivant : PO < OSR < SR [156]. Une autre étude de S.M. Lima sur un catalyseur Pt/CeO_2-ZrO_2 montre des tendances différentes, les conversions obtenues sur les différents procédés suivent le même ordre que celui observé sur le catalyseur $CeNi_{0,8}O_y$ (SR < OSR=PO), par contre seul le procédé SR forme de l'hydrogène (35%) sur ce catalyseur à 500°C [155]. P. Biswas, en comparant les procédés SR et OSR à 400°C, double sa conversion quand l'O_2 est ajouté au système (40% à 90%), l'influence d'O_2 sur son catalyseur est bien visualisée. Pour cette température (400°C), notre catalyseur montre une conversion totale et donc l'influence ne peut plus être observée. De plus, J. Kugai, sur un catalyseur $Ni\text{-}Rh/CeO_2$, reporte une meilleure activité pour le procédé OSR (94% de conversion à 350°C), que sur les deux autres procédés (SR (13%) < PO (44%)), par contre la formation d'H_2 suit la même évolution que le catalyseur $CeNi_{0,8}O_y$ reporté ici (SR > OSR > PO) [56]. Enfin, W. Cai observe des conversions à 150°C-200°C sur un catalyseur Ir/CeO_2, l'ordre d'activité est PO > OSR > SR et les conversions en éthanol oscillent entre 1% à 150°C (SR) à 11% à 200°C (PO).

Les résultats reportés ici sur le catalyseur $CeNi_{0,8}O_y$ semblent supérieurs à ceux observés dans la littérature quelque soit le procédé étudié. De plus, notre catalyseur est particulier car il montre un phénomène auto-entretenu (OSR et PO) qui n'a jusqu'à aujourd'hui pas été reporté dans la littérature. Donc si on considère la température appliquée (température de four) et les conversions obtenues, ce catalyseur est donc très particulier dans nos conditions d'études.

L'évolution de la sélectivité en H_2 suit la même tendance sur les deux procédés SR et OSR quelque soit la température de réaction (Figure VI-22). Alors que pour PO, la sélectivité en H_2 est plus faible.

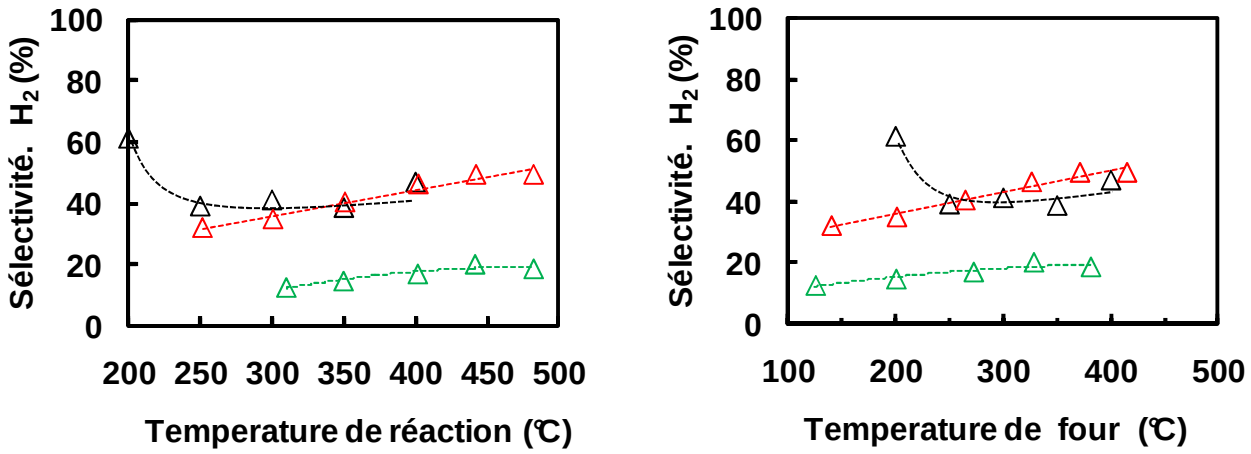


Figure VI-22 : Evolution de la sélectivité en H_2 sur les trois procédés étudiés (SR, OSR et PO) en fonction de la température de réaction ($CeNi_{0,8}O_y$ traité sous H_2 à 250°C)
(---) vaporeformage (15% EtOH), (---) vaporeformage oxydant (15% EtOH), (---) oxydation partielle (30% EtOH)

Le meilleur rendement est obtenu en OSR à basses températures quelque soit la température utilisée (température de réaction ou four) (Figure VI-23). A partir de 400°C, les courbes se rejoignent sur les procédés SR et OSR, grâce à la présence de l'eau. Alors qu'en PO le rendement est plus faible.

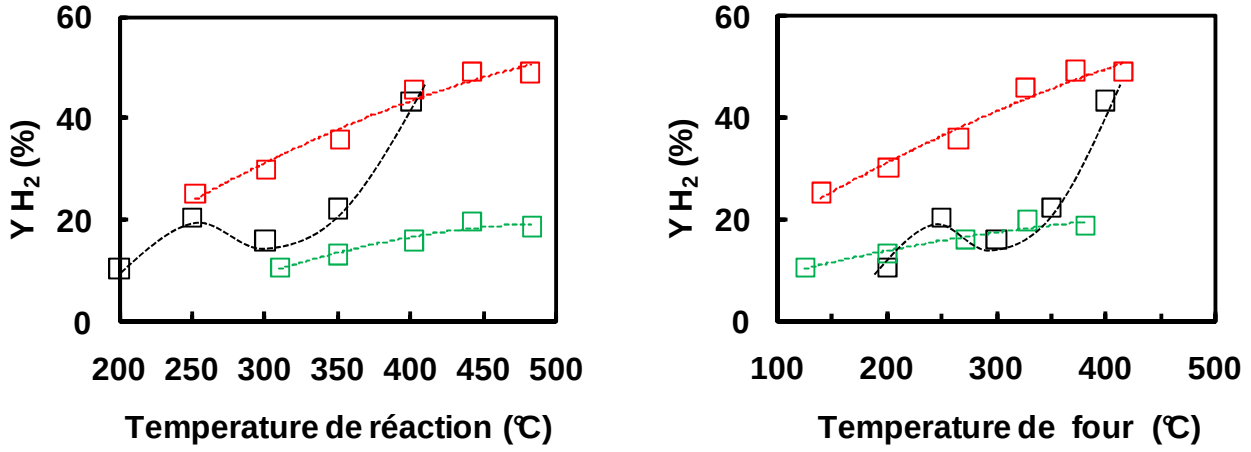


Figure VI-23 : Evolution du rendement en H_2 sur les trois procédés étudiés (SR, OSR et PO) en fonction de la température de réaction ($CeNi_{0,8}O_y$ traité sous H_2 à 250°C)
(---) vaporeformage (15% EtOH), (---) vaporeformage oxydant (15% EtOH), (---) oxydation partielle (30% EtOH)

VI.4. Sites actifs

Il est intéressant d'étudier l'influence de la teneur en nickel des catalyseurs $CeNi_xO_y$ sur la transformation d'éthanol et la production d'H_2, pour les trois procédés (SR, OSR, PO). Pour ce faire la température de réaction est choisie à 250°C (basse température) et les catalyseurs sont prétraités in-situ sous H_2 à 250°C.

Pour les 2 procédés SR, OSR, la conversion augmente avec la teneur. En ce qui concerne PO, une seule teneur a été étudiée, le point obtenu se positionne sur la courbe de conversion obtenue en OSR (Figure VI-24). La formation d'H_2 diminue légèrement en augmentant la teneur puis se stabilise. Le pourcentage d'H_2 obtenu augmente selon le classement : SR > OSR > PO

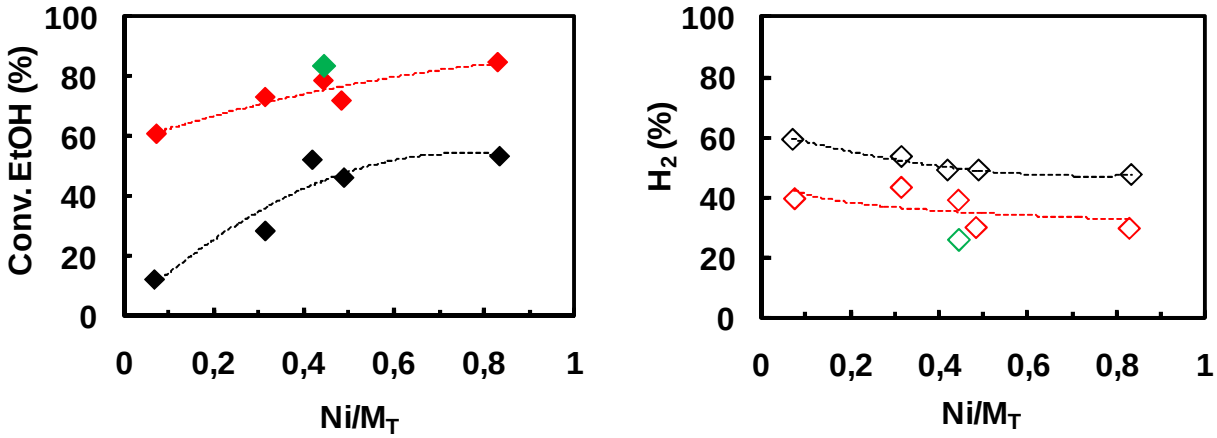


Figure VI-24 : Evolution de la conversion et de la formation d'H_2 obtenues à 250°C sur les trois procédés en fonction de la teneur en nickel à 250°C ($CeNi_xO_y$ traité sous H_2 à 250°C)
(◆) Conv. EtOH, (◇) H_2, Conv. O_2 (100%)
(■) OSR, (■) SR, (■) PO (T_R=310°C)

Pour les deux procédés reportés (SR et OSR), la distribution des produits montre que moins de CH_4 et de CO sont produits en OSR sur toute la gamme de teneurs étudiées, cependant, leur formation augmente avec la teneur en nickel (Figure VI-25). Alors que l'acétaldéhyde (CH_3CHO) diminue en SR et qu'il augmente en OSR avec la teneur en Ni. Comme attendu, la formation de CO_2 est très faible en SR et en quantité bien plus grande en OSR pour cette température de réaction (250°C). Cependant, en OSR, il existe un écart dans la production de CO et CH_4, et cet écart grandit quand la teneur en nickel augmente. La réaction de décomposition de l'acétaldéhyde ou de l'éthanol doit être présente à 250°C étant donné la présence de CH_4, mais la réaction d'oxydation partielle de l'acétaldéhyde ou de l'éthanol augmente quand la teneur en nickel augmente. La teneur en nickel (Ni/M_T=0,4) étudié en PO se situe sur la courbe d'OSR pour les différents produits obtenus.

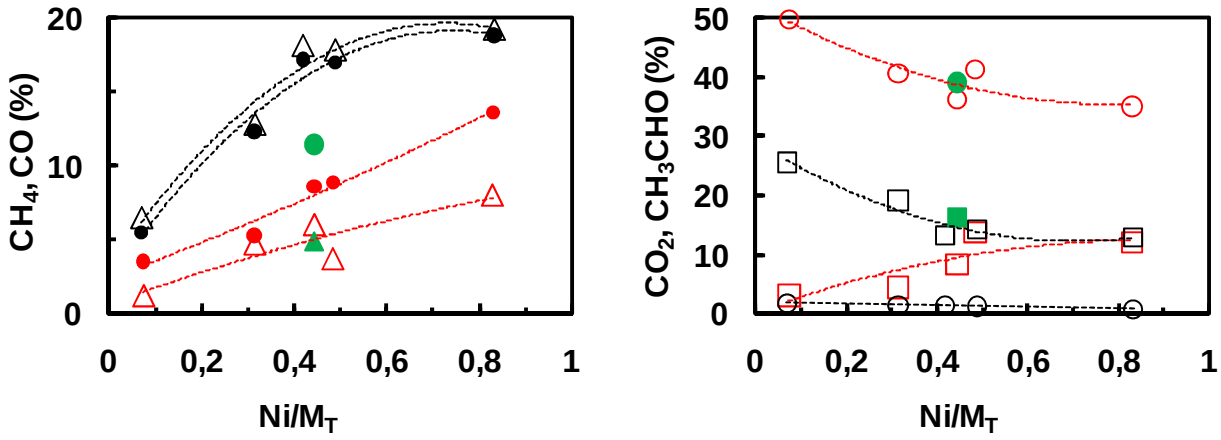


Figure VI-25 : Evolution de la distribution des produits obtenus sur les trois procédés en fonction de la teneur en nickel à 250°C ($CeNi_xO_y$ traité sous H_2 à 250°C)
(○) CO_2, (△) CH_4, (●) CO, (□) CH_3CHO
(■) OSR , (■) SR, (■) PO (T_R=310°C)

L'évolution du rendement en H_2 reporté sur la Figure VI-26, montre que de meilleurs résultats sont obtenus en OSR pour des teneurs en nickel faibles (Ni/M_T < 0,4), avec un optimum quand Ni/M_T = 0,3. Alors que pour des teneurs en Ni supérieures, les rendements se rejoignent pour les deux procédés SR et OSR. Un point obtenu en PO sur une teneur en nickel (Ni/M_T=0,4), montre à teneur équivalente un rendement plus faible en H_2.

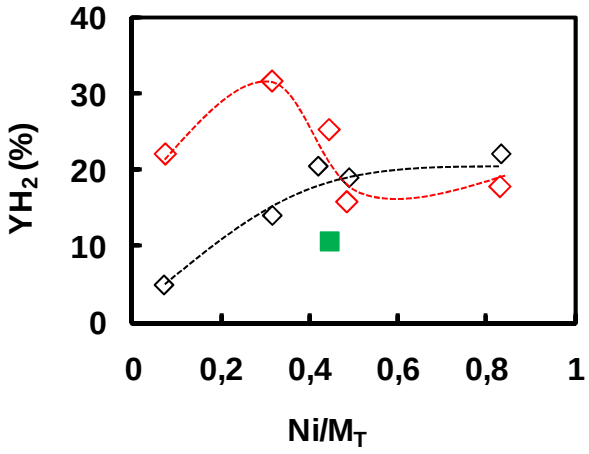


Figure VI-26 : Evolution du rendement en H_2 obtenus sur les trois procédés en fonction de la teneur en nickel à 250°C ($CeNi_xO_y$ traité sous H_2 à 250°C)
(■) OSR, (■) SR, (■) PO (T_R=310°C)

L'activité en H_2 par moles de nickel obtenue en PO et en OSR, montre que les sites qui sont actifs sur ces deux procédés sont les mêmes et ce quelque soit la température de réaction (Figure VI-27).

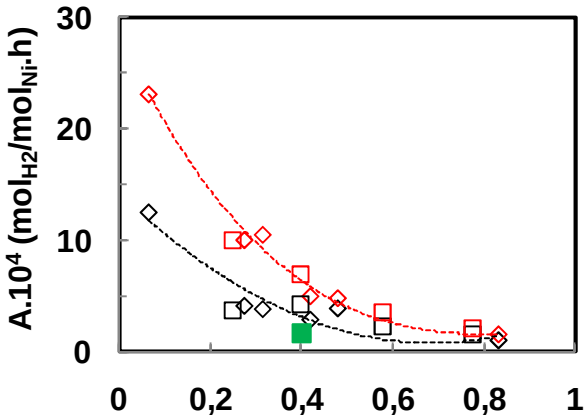


Figure VI-27 Evolution de l'activité en fonction de la teneur en nickel sur les catalyseurs $CeNi_xO_y$ et $CeNi_xZr_{0,43}O_y$ traités sous H_2 à 250°C
(◇, ---) activité à 250°C OSR ($CeNi_xO_y$), (□, ---) activité à 250°C OSR ($CeNi_xZr_{0,43}O_y$), (◇, ---) activité à 440°C OSR ($CeNi_xO_y$), (□, ---) activité à 440°C OSR ($CeNi_xZr_{0,43}O_y$), (■) activité à 310°C PO ($CeNi_{0,8}O_y$)

Mais, globalement, quelque soit la réaction mise en jeu pour transformer catalytiquement l'éthanol en hydrogène, les sites actifs particuliers qui confèrent une très bonne activité à 250°C (310°C pour PO) sont les mêmes. Mais, il est nécessaire de poursuivre l'étude en PO sur d'autres teneurs en nickel à basses températures pour évaluer la tendance exacte de la courbe d'activité.

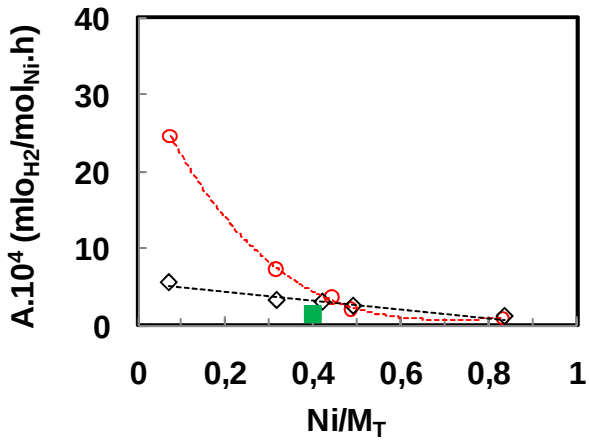


Figure VI-28 : Evolution de l'activité en fonction de la teneur en nickel sur les catalyseurs $CeNi_xO_y$ traités sous H_2 à 250°C
(◇, ---) activité à 250°C (SR), (○, ---) activité à 250°C (OSR), (■) activité à 310°C ($CeNi_{0,8}O_y$) en PO

L'activité par mole de nickel reportée sur la Figure VI-28, diminue, lorsque la proportion de nickel (Ni/M_T) dans le catalyseur augmente. Par conséquent, l'activité maximale obtenue par atome de nickel est obtenue à faible teneur en nickel, c'est-à-dire quand toutes les espèces nickel sont en solution solide (cérium-nickel ou cérium-nickel-zirconium) ou sous forme de petites particules de NiO. Les cations nickel constituants le site actif sont ceux qui sont en intéraction forte avec les

cations cérium (ou zirconium). Seule une partie des cations nickel sont actifs, liés à la solution solide et aux petites particules, les sites actifs sont surement les mêmes au niveau de la localisation, pour les différents procédés. Mais, bien entendu l'environnement gazeux a une influence, il faut atteindre un certain degré de réduction (optimum) pour réduire partiellement le catalyseur et générer les sites actifs. C'est dans tous les cas un système rédox qui fonctionne, redox au niveau du site actif entre cations et redox avec l'environnement gazeux.

L'activité du catalyseur est d'autant plus importante que la teneur en nickel du solide est faible. Il peut être affirmé que seule une partie du nickel est actif à 250°C. De plus, lors de l'étude TPR de ces solides dans le chapitre II, le catalyseur $CeNi_{0,07}O_y$ ne montre qu'un pic de consommation d'H_2 à 150°C-300°C, dans le domaine de réduction du nickel. Les études précédentes sur ces solides, menées au laboratoire, ont attribué ce pic de consommation au nickel présent en solution-solide et/ou petites particules de NiO donc aux cations en forte intéraction avec la cérine. Ces petites particules de NiO et cette solution solide peuvent être responsables de cette forte activité à 250°C sur le catalyseur $CeNi_{0,07}O_y$. On peut alors penser que la majeure partie du nickel présent sur les plus fortes teneurs est inactif, puisque l'activité par mole de nickel du catalyseur diminue.

Traiter les catalyseurs $CeNi_xO_y$ in-situ sous H_2 à 200°C conduit à un optimum de conversion et d'activité (Figure VI-29 et Figure VI-30), pour un rapport Ni/M_T=0.3. Cette teneur spécifique a montré un maximum de solution solide dans des précédentes études [146]. Il est possible qu'un traitement de 200°C sous H_2 active les sites présents en solution solide. Un traitement sous H_2 de 250°C permet d'augmenter la conversion en fonction du rapport Ni/M_T, même si celle-ci semble se stabiliser pour des rapports supérieurs à 0,4 Comme les petites particules de NiO sont aussi présentes, leur nombre augmente avec la teneur en nickel. IL est donc probable que la température de traitement de 250°C permet d'activer les espèces Ni liées à la présence de solution solide mais aussi à la présence des petites particules de NiO. On peut donc penser que l'activation des sites actifs selon leur environnement dépendrait principalement de la température de traitement (pour une température de réaction de 250°C).

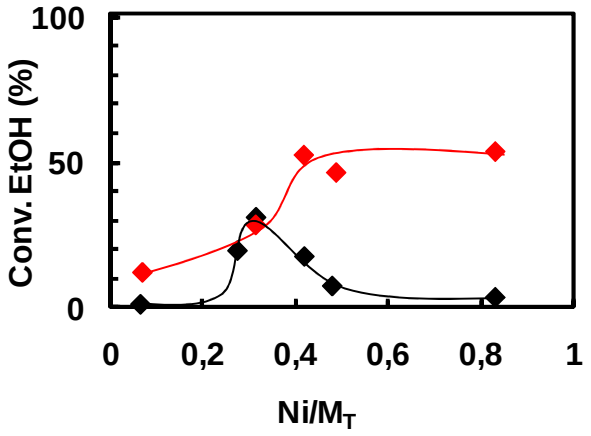


Figure VI-29 : Evolution de la conversion d'éthanol à 250°C en fonction de la teneur en nickel sur les catalyseurs $CeNi_xO_y$ traités sous H_2 à 250°C ($EtOH/H_2O/N_2$ =1/3/3)
(——) traité à 200°C, (——) traité à 250°C

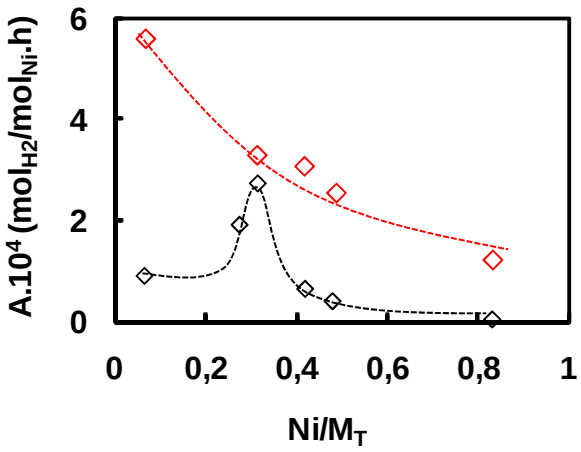


Figure VI-30 : Evolution l'activité à 250°C en fonction de la teneur en nickel sur les catalyseurs $CeNi_xO_y$ traités sous H_2 ($EtOH/H_2O/N_2$ =1/3/3)
(——) $CeNi_xO_y$ à 250°C, (——) $CeNi_xO_y$ 200°C

Par XPS, il a été vu qu'il y avait une répartition quasiment homogène des espèces nickel dans le solide en fonction de la teneur en nickel. La taille des particules de CeO_2 et NiO vu par DRX est de l'ordre de 5 nm et 10 nm respectivement. Des analyses par décapage ionique suivi par XPS ont mis en évidence des particules de NiO plus petites (2-3 nm). Ces solides sont constitués de particules de NiO et CeO_2 (et/ou solution solide) (Figure VI-31) :

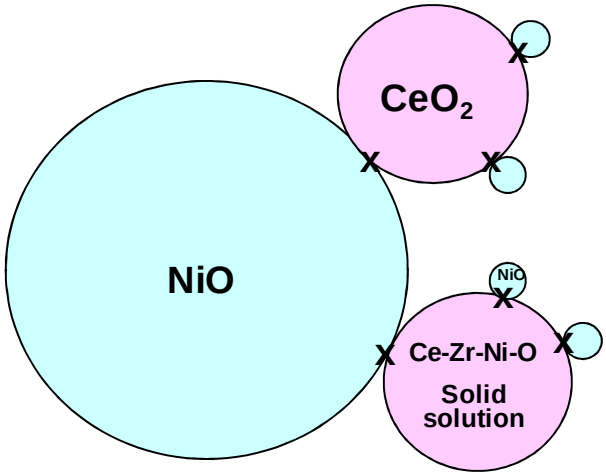


Figure VI-31 : Oxyde mixte (taille proportionnelle à DRX avec la présence de petites particules de NiO déduites des études XPS)

Lors de l'étude en DRX à hautes températures sous H_2 du catalyseur $CeNi_1O_y$, le spectre ne montre pas la présence de nickel métallique quand le catalyseur est traité à 250°C. Cependant, le spectre INS du $CeNi_1O_y$ traité à 250°C sous H_2 montre un second pic attribué à la présence de nickel

métallique, qui peut influencer la conversion de l'éthanol puisque celle-ci augmente et se stabilise pour des teneurs en nickel telles que le rapport Ni/M_T supérieur à 0,4. Un état intermédiaire du solide composé de NiO et de Ni^0 peut aussi être avancé améliorant la conversion de l'éthanol et donc son activité. J. Llorca et coll. ont montré par des études magnétiques in-situ, de catalyseurs supportés à base de cobalt (1% en poids), qu'un mélange de cobalt métallique et de cobalt à l'état oxydé améliore la réaction de vaporeformage [157]. De la même façon, J.C. Vargas a montré qu'une réduction partielle du catalyseur, où une partie du cobalt est réduit en nanoparticules de cobalt métallique, améliore l'activité et la sélectivité pour certaines réactions à une température donnée [158]. Cependant, des études récentes de Batista et coll. suggèrent que seuls les sites de cobalt métallique sont actifs pour le vaporeformage de l'éthanol [63,64]. Les avis sur ce sujet divergent, mais au vu de nos résultats INS, un modèle de site actif prenant en compte une interface avec du Ni métallique peut aussi être pris en compte comme présenté sur le schéma suivant.

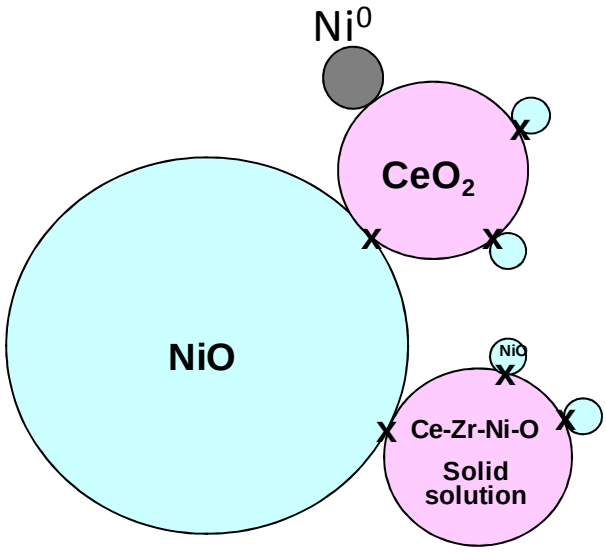


Figure VI-32 : Oxyde mixte (NiO vu par DRX, avec la présence de petites particules de NiO déduites des études XPS) + présence de Ni^0 (taille non-connue mais assez petite pour ne pas être observée en DRX

VI.5. Modèle de sites actifs et mécanisme réactionnel

Au laboratoire, un mécanisme de réduction des oxydes mixtes a été proposé par C. Lamonier qui prend en compte la réduction du cérium [159] facilitée par la réduction du nickel en interaction dans la solution-solide (Equation VI-6 à Equation VI-10).

Equation VI-6 $$2Ce^{4+} + O^{2-} + H_2 \rightarrow 2\,Ce^{3+} + H_2O + \square$$

Equation VI-7 $Ni^{2+} + O^{2-} + H_2 \rightarrow Ni^{o} + H_2O + \square$

Equation VI-8 $H_2 + Ni^{o} \rightarrow 2H\text{-}Ni^{0}$

Equation VI-9 $2Ce^{4+} + O^{2-} + 2H \rightarrow 2\ Ce^{3+} + H_2O + \square$

Equation VI-10 $2\ Ce^{4+} + Ni^{o} \leftrightarrow 2Ce^{3+} + Ni^{2+}$

La réduction de Ce^{4+} (Equation VI-6) est facilitée par la présence de Ni^{2+} en interaction forte. L'étude de la consommation d'H_2 par TPR montre 2 pics dans le domaine de réduction des espèces nickel. Les études précédentes sur ces solides, menées au laboratoire, ont attribué ce phénomène à la réduction du nickel dans différents environnements :

- Le premier pic a été attribué aux petites particules de NiO (2-3 nm) et/ou à la solution solide, lié à la présence d'interactions fortes entre le nickel et le cérium dans les deux cas.

- Le deuxième pic correspond à la réduction de plus grosses particules de NiO (10 nm vu par DRX).

Dans le cas des solides ternaires $CeNi_xZr_{0,5}O_y$, la présence de Zr^{4+} dans la solution solide influence le processus de réduction et la participation de Zr^{3+} peut être aussi envisagée de la manière suivante :

Equation VI-11 $2Zr^{4+} + O^{2-} + H_2 \rightarrow 2\ Zr^{3+} + H_2O + \square$

Equation VI-12 $2Zr^{4+} + Ni° \leftrightarrow 2\ Zr^{3+} + Ni^{2+}$

Equation VI-13 $2\ Ce^{4+} + Ni° \leftrightarrow 2\ Ce^{3+} + Ni^{2+}$

La présence d'une solution solide de cérine zircone peut donc augmenter fortement le nombre de lacunes anioniques créées.

Suite à la réduction partielle du solide et à la formation de lacunes anioniques, l'insertion d'hydrogène est envisagée par la rupture hétérolytique de H_2 sur un ensemble formé d'une lacune anionique et d'un ion O^{2-} (Equation VI-14). Les groupements hydroxyles peuvent se recombiner conduisant à la formation d'ions O^{2-}, d'une lacune anionique et à la désorption d'eau (Equation VI-15)

Equation VI-14 $H_2 + O^{2-} + \square \rightarrow OH^{-} + H^{-}$

Equation VI-15 $2\ OH^{-} \rightarrow O^{2-} + H_2O + \square$

Ces réactions expliquent la formation des espèces hydrures H^- et sont basées sur des mécanismes proposés dans des travaux antérieurs sur des solides à base de cuivre et de chrome [160], ces réactions ont été étendues aux oxydes à base de cérium-nickel [161].

La détermination des espèces hydrogène présentes dans les solides traités sous flux de H_2 à 250°C a été réalisée par diffusion de neutrons. Cette technique a permis de mettre en évidence la présence de trois types d'hydrogène H^+ (OH^-), H^- et H°. La présence de OH^- et H^- à été observée sur tous les catalyseurs étudiés $CeNi_xO_y$ et $CeNi_xZr_{0,5}O_y$ et ce quelque soit la teneur en nickel introduite dans le solide. La présence de H° obtenue par rupture homolytique de H_2 n'a été observée que sur les catalyseurs $CeNi_1O_y$ et $CeNi_1Zr_{0.5}O_z$ à une température de traitement sous H_2 de 250°C. Cependant, l'étude de la température de traitement en analyse DRX, n'a pas montré la présence de nickel métallique à 250°C. Il est possible que de petites particules de nickel métallique existent mais trop petite pour être détectée.

La Figure VI-33 représente un modèle de sites actifs à l'interface des particules de NiO et de CeO_2 ou de solution solide, et dans la solution solide (de cérium-nickel ou cérium-nickel-zirconium).

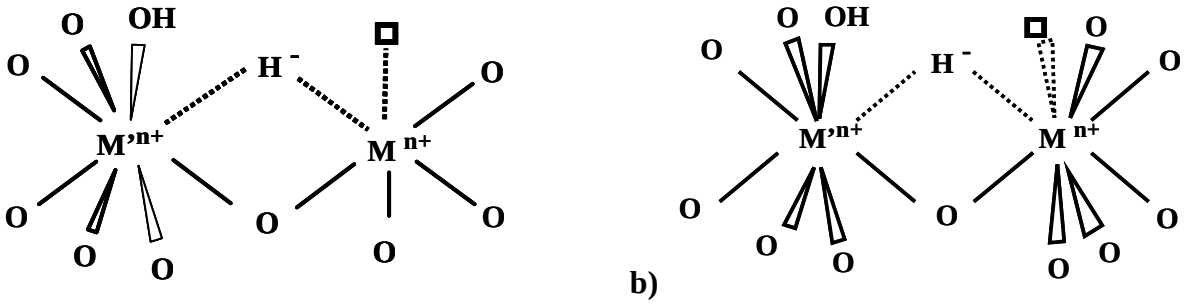


Figure VI-33 : Sites actifs a) à l'interface des particules de NiO et de CeO_2 ou de solution solide, b) dans la solution solide (de cérium-nickel ou cérium-nickel-zirconium)
□: lacune anionique. (Nombre arbitraire)
M^{n+} = Ni^{2+}, $Ni^{\delta+}$;
M'^{n+} = Ce^{4+}, Ce^{3+}, Zr^{4+}, Zr^{3+}, Ni^{2+}, $Ni^{\delta+}$

Précédemment, il a été montré que le solide fonctionne dans un état partiellement réduit. Ceci nous laisse penser que la dissociation de l'éthanol se fait de la même façon que la dissociation de H_2 sur les sites actifs. Par analogie à la dissociation hétérolytique de l'hydrogène, il est proposé que l'activation de l'éthanol se fait aussi par dissociation hétérolytique conduisant à la déshydrogénation (Equation VI-16, Equation VI-17) formant l'acétaldéhyde et déposant à la surface un hydrure et un proton (-OH). Une fois le solide préalablement traité sous H_2, le solide se trouve déjà dans un état partiellement réduit et de l'H_2 peut être formé.

Equation VI-16 $$O^{2-}M^{n+}\square + CH_3CH_2OH \rightarrow OH^-M^{n+}H^- + CH_3CHO$$

Equation VI-17 $OH^-M^{n+}H^- + CH_3CH_2OH \rightarrow OH^-M^{n+}H^- + CH_3CHO + H_2$

Lors de l'étude de la réaction de vaporeformage oxydant, la présence de l'hydrure dans le solide, après réaction avec O_2, génère une énergie entrainant une augmentation importante de la température du lit catalytique (Equation VI-18).

Equation VI-18 $2(OH^-M^{n+}H^-) + O_2 \rightarrow 2H_2O + 2(O^{2-}M^{n+}\square)$

Ainsi, nous pouvons penser que l'éthanol se déshydrogène en acétaldéhyde et dépose un H^- à la surface du catalyseur (Equation VI-19). L'hydrure étant apporté par l'éthanol, ceci permet d'avoir une réaction auto-entretenue après activation du catalyseur.

Une autre possibilité peut être envisagée pour l'adsorption de l'éthanol, avec adsorption de l'espèce oxygène de l'éthanol dans une lacune anionique. Même si l'éthanol se déshydrogène en CH_3CHO. L'apparition de CH_4 et CO par décomposition de CH_3CHO et/ou EtOH montre qu'une partie n'est pas désorbé de la surface sous forme d'acétyle (Equation VI-19, Equation VI-20).

Equation VI-19 $\square O^{2-}M^{n+}\square + CH_3CH_2OH \rightarrow \square OH^-M^{n+}\text{-}OCH_2CH_3$

Equation VI-20 $\square OH^-M^{n+}\text{-}OCH_2CH_3 \rightarrow OH^-M^{n+}H^-\text{-}O{=}C(H)CH_3$

Il est envisageable que pour former CH_3CHO et H_2 après adsorption de l'éthanol, il soit nécessaire d'avoir le site utilisé voisin d'un site libre pouvant adsorber une nouvelle molécule d'éthanol. L'équation suivante permet de mieux visualiser le phénomène qui peut être mis en jeu (Equation VI-21).

Equation VI-21

$$\left.\begin{array}{l} OH^-M^{n+}(H^-)\text{-}O{=}C(H)CH_3 \\ O^{2-}M^{n+}\square + CH_3CH_2OH \end{array}\right\} \longrightarrow O^{2-}M^{n+}\square + CH_3CHO + H_2 + OH^-M^{n+}(H^-)\text{-}O{=}C(H)CH_3$$

G. Jacobs a reporté des études DRIFTS sur un catalyseur à base de platine [170]. Il explique que la décomposition de la molécule d'éthanol en CH_4 et CO peut passer par un intermédiaire acétate. Dans notre cas, cette hypothèse est envisageable, mais en présence d'eau. L'étude de la décomposition de l'éthanol (absence d'eau) a montré une faible décomposition de la molécule d'éthanol en CH_4 et de CO à basse température, alors qu'en vaporeformage de l'éthanol, la présence de l'eau, augmente de façon significative la décomposition en CH_4 et CO. Ainsi, la décomposition de

CH_3CHO ou de l'éthanol en CH_4 et CO peut être expliquée par la formation d'un groupement acétate, formé avec H_2O adsorbé en surface, et se décomposant en CH_4 et CO. (Equation VI-22).

$$OH^-M^{n+}(H^-)\text{-}O{=}C(H)CH_3 \xrightarrow{H_2O} O^{2-}M^{n+}\square + CH_4 + CO$$

Equation VI-22

Ensuite, nous pouvons penser que la ou les lacunes nécessaires à l'adsorption du groupement-CH_3 (précurseur de CH_4 ou de C) et la décomposition de ce groupement s'effectuera sur sa ou ses proches voisines. La formation de carbone peut être issue de la décomposition du méthane à hautes températures (Équation VI-23).

Équation VI-23 $$2O^{2-}M^{n+}\square + CH_4 \rightarrow 2OH^-M^{n+}H^- + C$$

A concentration molaire en éthanol équivalente, le vaporeformage, par exemple, présente à 250°C une conversion très supérieure à celle obtenue dans le procédé de décomposition de l'éthanol. Pour expliquer ceci, il peut être envisagé une influence non négligeable de H_2O à la surface du catalyseur sur les sites actifs (Equation VI-24).

Equation VI-24 $$H_2O + O^{2-}M^{n+}\square \rightarrow OH^-M^{n+}OH^-$$

Le mécanisme réactionnel proposé sur Figure VI-34, ne prend en compte que les réactions possibles existantes entre 200°C et 300°C pour les quatre procédés étudiés, sur les catalyseurs $CeNi_xO_y$.

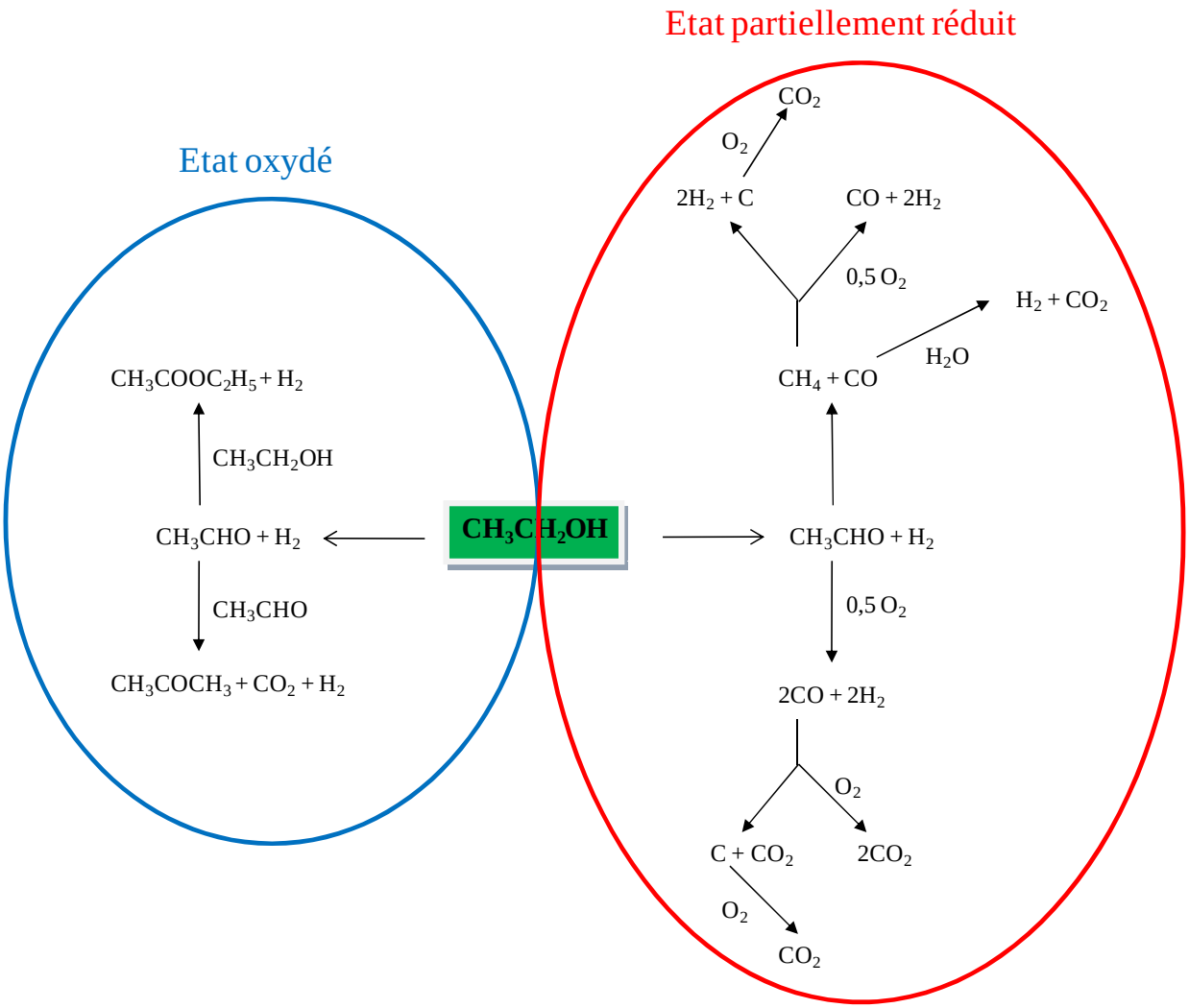


Figure VI-34 : Schéma réactionnel des réactions pouvant exister en vaporeformage et vaporeformage oxydant de l'éthanol à basses température sur les catalyseurs $CeNi_xO_y$ à l'état oxydé et partiellement réduit

Les études DRIFTS reportées dans la littérature se corrèlent assez bien même si les catalyseurs utilisés peuvent être différents. Une étude de A. Erdohelyi et coll. sur plusieurs métaux nobles et différents supports montre que les réactions de l'éthanol sur la surface sont identiques. Ces études montre que l'éthanol est adsorbé moléculairement en formant une espèce éthoxy et un proton adsorbé sur le support [46]. De plus, G. Jacobs et coll. constatent qu'en présence d'eau, l'eau augmente la stabilité des espèces éthoxy monodentates (type I) par rapport aux espèces éthoxy bidentates (type II) [170].

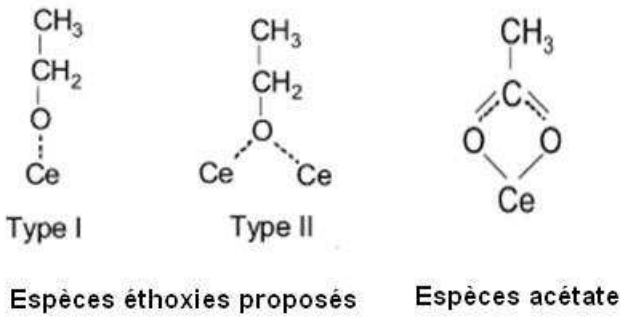


Figure VI-35 : espèces adsorbées présentes lors de l'étude DRIFTS sur un catalyseur Pt/CeO_2 [170]

Les espèces éthoxy évoluent en espèces acétates bidentates sur le support par déshydrogénation oxydante des espèces éthoxy [46]. Cependant, G. Jacobs et coll. constatent qu'en présence d'eau, les espèces acétates apparaissent à plus faible température [170]. Il est supposé que ces espèces acétates peuvent gêner la migration des groupements éthoxy vers le métal bloquant l'interface métal-support et inhibant ainsi la réaction [48,46].

A.Platon, sur un catalyseur $Rh/Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$ s'intéresse à ces espèces qui sont considérées comme responsables de l'inhibition de la réaction. Il a voulu savoir quelles espèces pouvaient être responsables de cette désactivation. Ainsi, il a découvert que l'ajout d'éthylène, d'acide acétique, d'acétone ou d'acétaldéhyde, diminue la conversion en éthanol. Alors que l'ajout d'H_2 ou d'O_2 augmente la conversion [53].

Il est donc possible de diminuer la stabilité des espèces acétates en ajoutant un additif. Mais il a aussi été montré dans la littérature que l'ajout de zircone sur un catalyseur Pt/Al_2O_3 pouvait diminuer la stabilité des espèces acétates à l'interface et faciliter ainsi la réaction [48].

L.V.Mattos montre dans un travail sur des catalyseurs Pt/CeO_2-ZrO_2 qu'une faible capacité de stockage en oxygène d'un support augmente la formation des espèces éthoxy. Ces espèces éthoxy peuvent être ensuite déshydrogénées et désorbées sous forme de CH_3CHO. Mais, les propriétés redox de la CeO_2 et de la solution solide de CeO_2-ZrO_2 semblent favoriser la formation des espèces intermédiaires de type acétate lesquelles peuvent être décomposées en CH_4 [110,111]

Néanmoins, une étude de L.V. Mattos en collaboration avec G. Jacobs [162] sur le catalyseur Pt/CeO_2 permet de soumettre l'idée que le recouvrement de la surface par des espèces acétates n'est pas la cause principale de la désactivation du catalyseur car la réaction sur la cérine seule montre un taux de recouvrement des espèces acétates du même ordre que le catalyseur Pt/CeO_2. Les auteurs émettent l'idée que la vitesse de décomposition des espèces acétates peut être plus grande que la vitesse de désorption des espèces CH_x comme le méthane puisque la présence de Pt favorise sa

formation. Les espèces CH_x formées pourrait mener au blocage de l'interface Pt-support, entrainant une désactivation du catalyseur.

A hautes températures, il est proposé que les espèces acétates peuvent évoluer en espèces carbonates monodentates, produits intermédiaires avant la dissociation en molécules gazeuses [163].

Dans notre cas ces différentes espèces sont aussi envisageables, et une étude DRIFTS sur les catalyseurs étudiés dans le présent travail serait très intéressante.

Dans le but de maximiser la sélectivité en H_2, ~~le~~ le groupement $-CH_3$ adsorbé (précurseur de CH_4), a besoin d'être converti en H_2 et CO par réaction avec O_2 ou les oxygènes mobiles provenant du support. H.S. Roh affirme qu'il est possible que les sites actifs sur un catalyseur Rh/CeO_2-ZrO_2 soit partiellement oxydés sous des conditions de reformage et ces sites partiellement oxydés fournissent des espèces oxygènes actives, lesquelles pourraient supprimer la formation de CH_4 [164].

Dans notre cas, nous, nous ne parlons pas de sites partiellement oxydés, mais de sites partiellement réduits. Il se pourrait que la réaction d'oxydation partielle de l'acétaldéhyde et/ou de l'éthanol soit présente à 250°C, permettant ainsi de supprimer le CH_4 qui pourrait être produit, par réaction du groupement $–CH_3$ avec O_2. Obtenir un catalyseur ne produisant pas de CH_4, est un challenge pour optimiser la production d'H_2 à plus basse température (et ainsi éviter la réaction de vaporeformage du CH_4 qui prend place à 600°C-700°C). Cependant, le CO produit en grande quantité devra être reformé par la réaction de water-gaz-shift, réaction qui prend place à 400°C-500°C.

VI.6. Etude de la stabilité des catalyseurs

VI.6.1. A l'état réduit et à basse température

VI.6.1.1. Vaporeformage de l'éthanol

En vaporeformage, le catalyseur montre à 250°C, un comportement particulier qui lui permet d'augmenter son activité. Des tests en stabilité sur différents catalyseurs binaires et ternaires ont été effectués à cette température.

Le catalyseur ternaire $CeNi_2Zr_{0,43}O_y$ montre la meilleure activité, parmi les composés ternaires, quand celui-ci est réduit à 250°C. L'étude de l'influence de la température de traitement montre que l'activité est optimale en traitant le solide à une température de traitement correspondant à la position de l'optimum du premier pic TPR. Cependant, une étude en stabilité de la réaction, à

250°C, à différentes températures de traitement sous H_2 permet aussi de voir l'évolution des sites pour une température de traitement donnée (Figure VI-36).

A 250°C, sur les catalyseurs binaires et ternaires, il a été vu que les réactions majeures sont la déshydrogénation de l'éthanol en acétaldéhyde, suivie de la décomposition de celui-ci en CH_4 et CO ou de l'éthanol en H_2, CH_4 et CO.

Ces tests montrent une diminution de la conversion de l'éthanol et une augmentation de la production d'acétaldéhyde. Le catalyseur perd donc en activité. La réaction de déshydrogénation et la réaction de décomposition de l'acétaldéhyde diminuant en fonction du temps. Le catalyseur se désactive donc avec le temps.

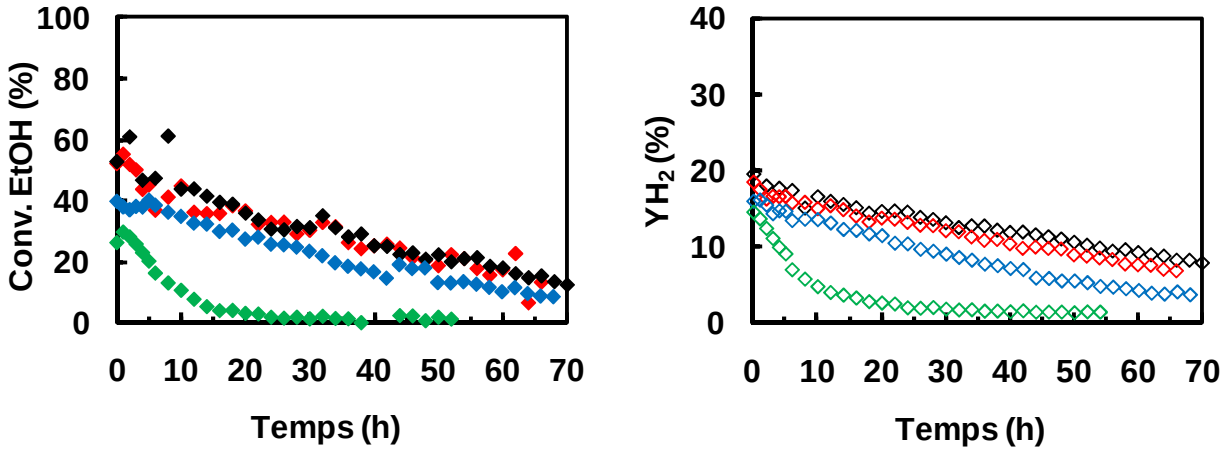


Figure VI-36 : Evolution de la conversion et du rendement en H_2 à 250°C en fonction du temps sur les catalyseurs $CeNi_2Zr_{0.43}O_y$ et $CeNi_{0.72}O_y$ traités sous H_2 à différentes températures de traitement
(◆,◇) $CeNi_2Zr_{0.43}O_y$ à 250°C, (◆,◇) $CeNi_2Zr_{0.43}O_y$ à 295°C, (◆,◇) $CeNi_2Zr_{0.43}O_y$ à 450°C, (◆,◇)$CeNi_{0.72}O_y$ à 250°C

Pour vérifier que le catalyseur n'a pas formé de carbone durant les tests en stabilité, les catalyseurs ont été analysés par XPS après test (Figure VI-37). Le pic du carbone est situé à 285eV. Cependant, notre pic de carbone est aussi constitué d'un épaulement à 289Ev (Figure VI-37). Sur les deux catalyseurs calcinés et non testés ($CeNi_2Zr_{0.43}O_y$ et $CeNi_{0.72}O_y$), une faible quantité de carbone est apparente. Ce pic située à 285eV n'est pas répertorié comme étant une forme particulière de carbone comme reporté dans la littérature [165]. Cependant, F. Négrier et coll. reportent, sur un catalyseur Ni/Al_2O_3 préparé par imprégnation d'un précurseur nitrate de nickel sur Al_2O_3 et calciné à 500°C sous air, la présence de carbone par XPS. Les pics de carbone relevés sont identiques à ceux que nous avons obtenus : le pic C1s est présent à 285,6eV sur l'échantillon et accompagné d'un épaulement à 289.5 Ev. Ils supposent que le pic principal à 285eV est constitué de deux types de C,

engagé dans des liaisons C-C ou C-H et du carbone oxydé de type C-O, et affirment que l'épaulement observé peut être attribué à des liaisons C=O [166].

Le pic de carbone qui est observé peut être composé de résidus carbonés sur la surface du catalyseur, présents encore après calcination sous air à 500°C.

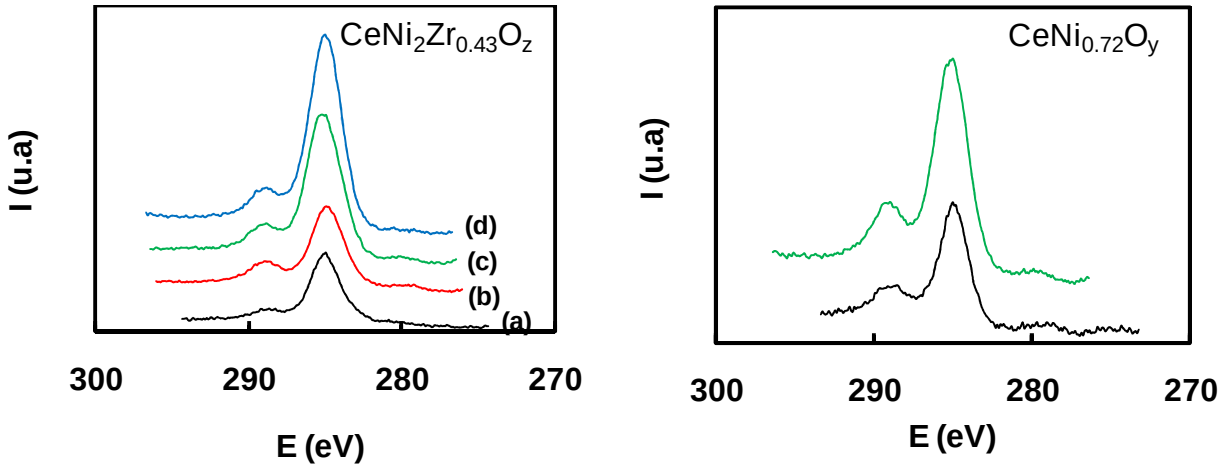


Figure VI-37 : Spectre XPS des énergies de liaison du carbone (C1s) présent en surface des catalyseurs $CeNi_2Zr_{0.43}O_y$ et $CeNi_{0.72}O_y$ traités sous H_2 à différentes températures de traitement et après réaction sous mélange réactionnel à 250°C

(——) 250°C, (——) 295°C, (——) 450°C, (——) calcinés (pour comparaison)

Après traitement sous H_2 et réaction à 250°C, les catalyseurs $CeNi_2Zr_{0.43}O_y$ et $CeNi_{0.72}O_y$ montrent aussi la présence de carbone de même nature que celui observé sur le catalyseur calciné. Mais on voit que l'intensité des pics a légèrement augmentée, il est probable que des espèces carbonés soit encore adsorbées en surface après réaction sous eau/éthanol à 250°C. Le carbone obtenu n'est donc pas du carbone proprement dit ou du coke. La désactivation des catalyseurs obtenus (Figure VI-37) n'est donc pas liée à la présence de carbone.

Il a ensuite été décidé d'étudier les pics du nickel car il a été précédemment vu lors de l'étude de la température de traitement, que la présence de nickel métallique désactive légèrement le catalyseur à 250°C. La Figure VI-38 représente le pic Ni2p et son satellite des catalyseurs $CeNi_2Zr_{0.43}O_y$ et $CeNi_{0.72}O_y$ calcinés et usés. Les deux catalyseurs calcinés $CeNi_2Zr_{0.43}O_y$ et $CeNi_{0.72}O_y$ montrent la présence de Ni^{2+} (NiO). Une fois les solides traités sous H_2 et sous réaction à 250°C pendant 60h, NiO est toujours présent. Le catalyseur binaire usé est composé d'une faible proportion de Ni^0, vu par l'épaulement présent à 854eV. De plus, les deux catalyseurs usés voient leurs pics décalés vers les plus hautes énergies de liaisons. Ce phénomène est dû à une forte concentration d'oxygène en surface, pouvant être expliqué par la formation de groupements

hydroxyles lors de la dissociation hétérolytique. De plus, un phénomène de migration des différentes espèces (OH^-, H^+ et H^-) au sein du solide et de la masse vers la surface peut aussi exister [167].

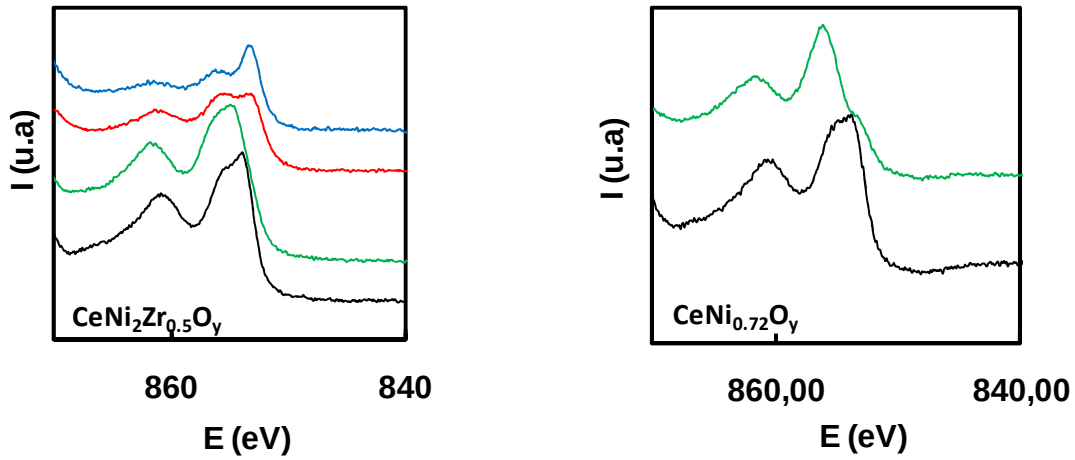


Figure VI-38 : Spectre XPS des énergies de liaison du nickel (2p3/2) présent en surface des catalyseurs $CeNi_2Zr_{0.43}O_y$ et $CeNi_{0.72}O_y$ traités sous H_2 à différentes températures de traitement et après réaction sous mélange réactionnel à 250°C

(——) 250°C, (——) 295°C, (——) 450°C, (——) calciné et non-testé (comparaison)

Les catalyseurs ternaires $CeNi_2Zr_{0,43}O_y$ traités sous H_2 à 295°C et 450°C et usés montrent l'apparition d'un pic à 854eV et la diminution du pic satellite de Ni^{2+}. Ceci est caractéristique de la présence de Ni^0 à la surface du solide. Le pic de Ni^0 a aussi été observé par F. Négrier lors de l'étude du traitement sous H_2 d'un catalyseur Ni/Al_2O_3 [166]. Ceci est en accord direct avec la DRX effectuée sous H_2 et en température, où le catalyseur $CeNi_2Zr_{0,43}O_y$ traité à 450°C montre la présence de nickel uniquement sous forme métal. Cependant, une faible proportion de NiO est toujours présente après réaction. Soit le catalyseur est légèrement oxydé durant la réaction, oxydant ainsi certaine espèces Ni (NiO), soit le catalyseur présente quand même une certaine proportion de NiO après traitement sous H_2, la réaction à 250°C pendant 60h ne modifiant pas la surface catalytique du catalyseur.

Les catalyseurs binaires et ternaires traités sous H_2 et sous conditions réactionnelles à 250°C ne montrent aucune formation de carbone, seul du carbone résiduel est adsorbé en surface. Cependant tous les catalyseurs testés se sont désactivés après une soixantaine d'heure de réaction à 250°C.

La formation de nickel métallique à haute température de traitement sous H_2, ne modifie pas la vitesse de désactivation du catalyseur. Car le catalyseur $CeNi_2Zr_{0,43}O_y$ (250°C) qui ne présente pas de nickel métallique, se désactive plus vite que les catalyseurs $CeNi_2Zr_{0,43}O_y$ (295°C) et $CeNi_2Zr_{0,43}O_y$ (450°C) qui eux montrent la formation de nickel métallique. De plus, le catalyseur

$CeNi_{0,8}O_y$ (250°C) lui, présente une vitesse de désactivation similaire aux catalyseurs $CeNi_2Zr_{0,43}O_y$ (295°C) et $CeNi_2Zr_{0,43}O_y$ (450°C) (Figure VI-36).

La conversion d'éthanol n'est donc pas liée à la présence de Ni^0 au sein du catalyseur. L'adsorption de l'éthanol à 250°C, ne s'effectue donc pas sur des sites métalliques Ni^0.

L'étude de S.S-Y. Lin et coll. sur l'influence de l'eau en vaporeformage de l'éthanol montre en utilisant un catalyseur Co/CeO_2-ZrO_2 que celui-ci se réoxyde au cours du temps. Le mélange eau/éthanol à donc un caractère oxydant qui réoxyde progressivement le catalyseur par dissociation de H_2O pour former un groupement hydroxyle et un proton [168]. Ce schéma peut donc s'appliquer dans notre cas (Équation VI-25).

Équation VI-25 $\quad H_2O + O^{2-}M^{n+}\square \rightarrow OH^-M^{n+}OH^-$

Cependant, il a aussi été montré sur les catalyseurs $CeNi_xO_y$ que deux groupements hydroxyles peuvent se recombiner, désorbant de l'eau et créant une lacune anionique (Équation VI-26). L.P. Tang et coll. ont montré sur les oxydes mixtes $CeNi_xO_y$ non-calcinés, que ces catalyseurs désorbent un maximum d'eau à 250°C (Figure VI-39) [169].

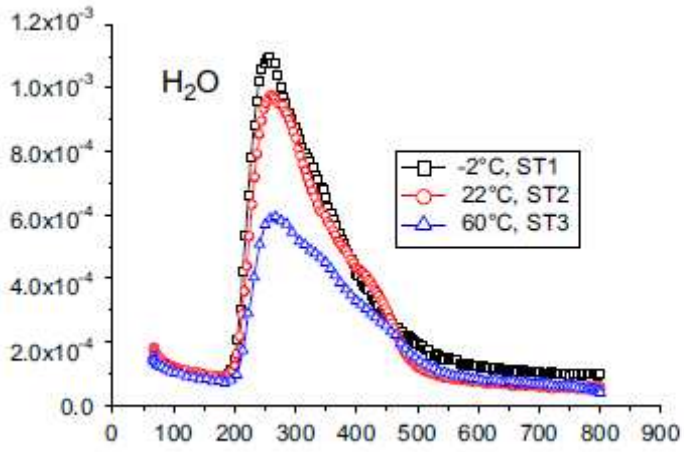


Figure VI-39 : TPD sous He du catalyseur $CeNi_{0,1}O_y$ séché (non-calciné) synthétisé à différentes températures [169]

Équation VI-26 $\quad 2\ OH^- \rightarrow O^{2-} + H_2O + \square$

Il existe donc un équilibre réactionnel qui au vu des résultats catalytiques montre que la vitesse de réaction d'oxydation de la surface par l'eau est plus rapide que la réaction entre deux

groupements hydroxyles pour régénérer la surface en créant de nouvelles lacunes anioniques et permettant l'adsorption d'une nouvelle molécule d'éthanol.

G. Jacobs montre sur un catalyseur Pt/CeO_2 que l'ajout d'H_2 dans le système favorise la conversion de l'éthanol à 300°C [170]. Afin de limiter la désactivation du catalyseur CeNixOy et $CeNi_xZr_{0,43}O_y$, une certaine quantité d'H_2 est introduite dans le système afin de recréer ou d'entretenir les sites actifs (Équation VI-27) qui peuvent se désactiver sous l'effet de H_2O. A. Platon montre ainsi que l'ajout d'H_2 augmente la conversion, à 450°C et diminue aussi la constante de vitesse de désactivation de son catalyseur [53].

Équation VI-27 $\quad H_2 + O^{2-} + \square \rightarrow OH^- + H^-$

En ajoutant une faible quantité **(H_2/EtOH/H_2O=1/8/26)** d'hydrogène dans le système, les produits principaux sont les mêmes : H_2, CO_2, CO, CH_3CHO et CO_2 (environ 1%), le catalyseur se désactive toujours, mais la désactivation est moins prononcée au cours du temps. (Figure VI-40)

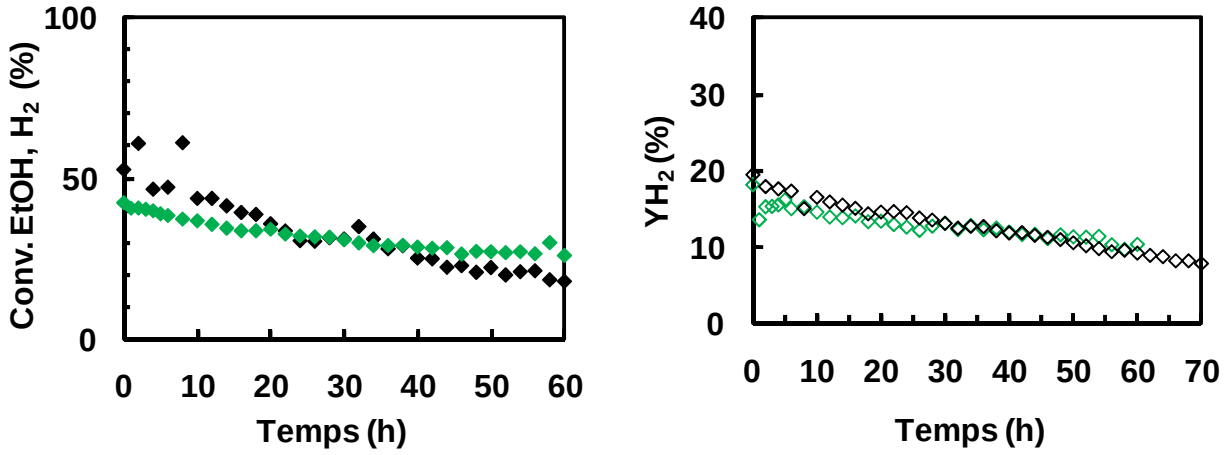


Figure VI-40 : Evolution de la conversion et de la distribution des produits à 250°C en fonction du temps sur le catalyseur $CeNi_{0.72}O_y$traité sous H_2 à 250°C
(◆,◇) H_2/EtOH/H_2O=1/8/26, (◆,◇) sans H_2

Ainsi, ajouter une faible proportion d'H_2 dans le système, diminue la vitesse de désactivation du catalyseur. De plus, en présence ou pas d'H_2, les principales réactions existantes restent la déshydrogénation de l'éthanol en acétaldéhyde et la formation de CO et CH_4 par décomposition de l'acétaldéhyde (ou éthanol). Il est vraisemblablement possible de déterminer les conditions adéquates, permettant de stabiliser au mieux la conversion (par ex. en augmentant le rapport H_2/EtOH).

VI.6.1.2. Vaporeformage oxydant de l'éthanol

La stabilité du catalyseur $CeNi_{0,8}O_y$ traité sous H_2 à 250°C sur la réaction de vaporeformage oxydant de l'éthanol est étudiée pour une température de réaction de 250°C (Figure VI-41). Le catalyseur après 90h de réaction montre une activité stable et une formation d'H_2 stable. La distribution des produits principaux montre une légère désactivation de la réaction de décomposition de CH_3CHO.

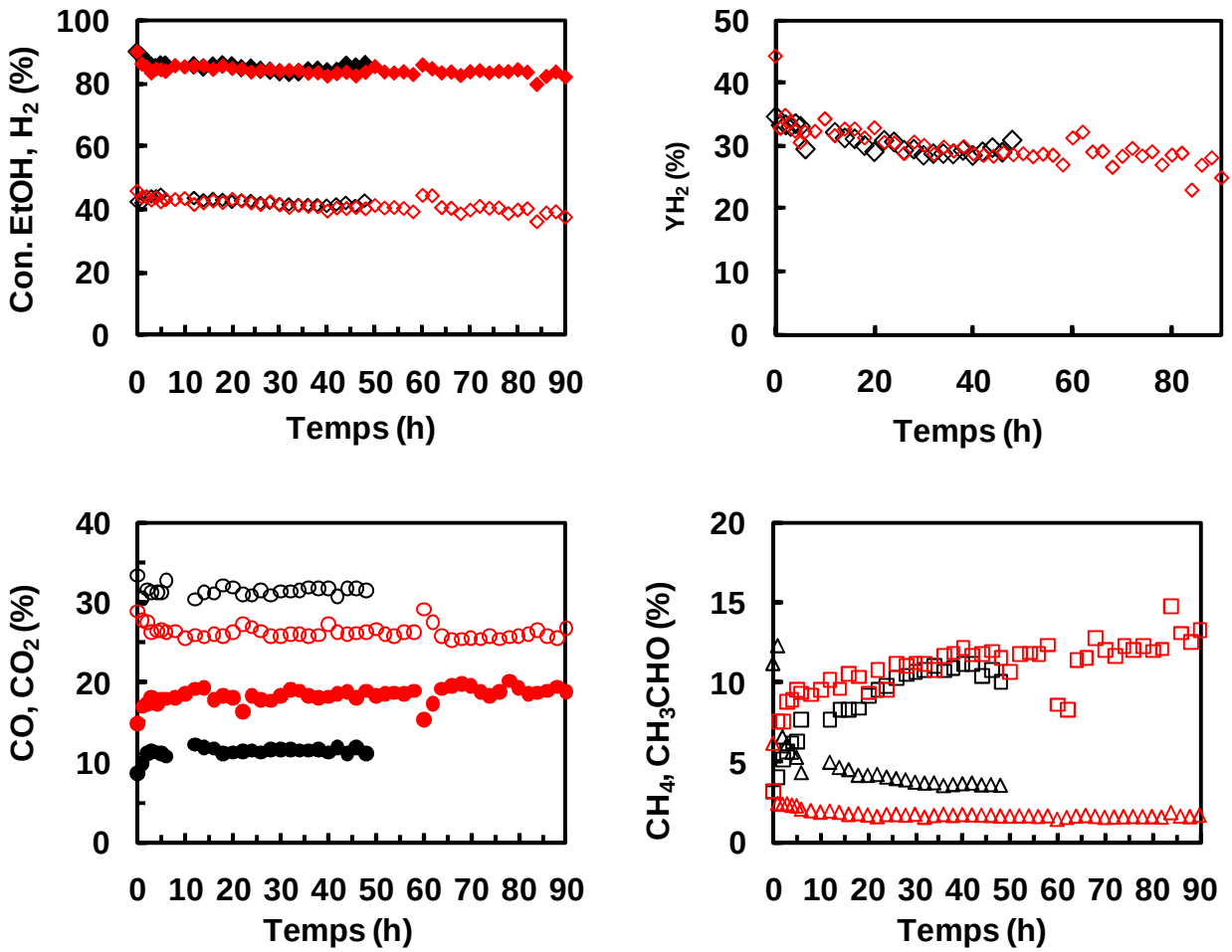


Figure VI-41 : Evolution en OSR ($T_{Réaction}$=250°C) de la conversion d'éthanol et des produits en fonction du temps sur le catalyseur $CeNi_{0,8}O_y$ traité sous H_2 à 250°C.
(◆) Conv. EtOH, (◇) H_2, (○) CO_2, (△) CH_4, (●) CO, (□) CH_3CHO, Conv. O_2 (100%), BC=88-90%
(■) 200mg (T_{Four}=120°C), (■) 30mg (Température de four= 60°C)

Des différences de formation sur CO, CO_2, CH_4 et CH_3CHO sont observées pour les deux masses étudiées. Il semble que l'écart de formation de CO et de CO_2 soit dû à la diminution de la réaction de Boudouart, alors que la formation de CH_4 et CH_3CHO sont liés par la décomposition de l'acétaldéhyde qui diminue au cours du temps et donc la formation de CH_4 diminue aussi. De plus, il

a été vu précédemment que le mélange eau-éthanol avait un caractère oxydant, désactivant le catalyseur à 250°C en vaporeformage de l'éthanol, due à la probable dissociation de H_2O à la surface du solide (Équation VI-25). Ici, nous sommes dans un système où non-seulement l'eau est présente mais aussi l'oxygène, rendant le milieu réactionnel beaucoup plus oxydant. Cependant, le catalyseur est très stable au cours du temps. Comme montré précédemment dans le chapitre, la réaction de l'hydrure déposé en surface avec l'O_2 va permettre de recréer les lacunes nécessaires pour l'adsorption d'une nouvelle molécule d'éthanol (Équation VI-28). Il semble que cette réaction soit prédominante pour obtenir un système stable.

Équation VI-28 $$\mathbf{2(OH^-M^{n+}H^-) + O_2 \rightarrow 2H_2O + 2(O^{2-}M^{n+}\square)}$$

Le solide a besoin de libérer de l'eau pour recréer ses sites actifs. Cependant, la présence d'eau dans le milieu fait que le solide adsorbe de l'eau sur ces sites. Le solide devra donc désorber de l'eau plus vite qu'il en adsorbe pour pouvoir entretenir le degré d'insaturation de la surface (caractère partiellement réduit du solide).

Le catalyseur a donc une très bonne stabilité au cours du temps, quelque soit la masse utilisée. Cependant, le catalyseur produit du carbone (31 $mg/g_{cat}.h$), après 48h de réaction à 250°C avec une masse de catalyseur de 200mg et 22 $mg/g_{cat}.h$ avec une masse de catalyseur de 30mg.

Malgré la formation de carbone, le catalyseur ne se désactive pas. W. Cai observe aussi sur un catalyseur Ir/CeO_2 une très bonne stabilité après 60h de réaction à 650°C [91].

Lors de l'étude du rapport O_2/EtOH, le catalyseur a montré une conversion totale et une très faible proportion de CH_3CHO avec un rapport O_2/EtOH=1,6. Il a donc été décidé d'utiliser ce rapport pour obtenir une conversion totale et un mélange de gaz (H_2, CO_2, CO, CH_4). La Figure VI-42 montre la conversion d'éthanol et la distribution des produits obtenus. La conversion apparait quasi-totale avec une très faible formation de CH_4 et CH_3CHO (1% et 3% respectivement) et une forte proportion de CO_2 et CO (30% et 20% respectivement).

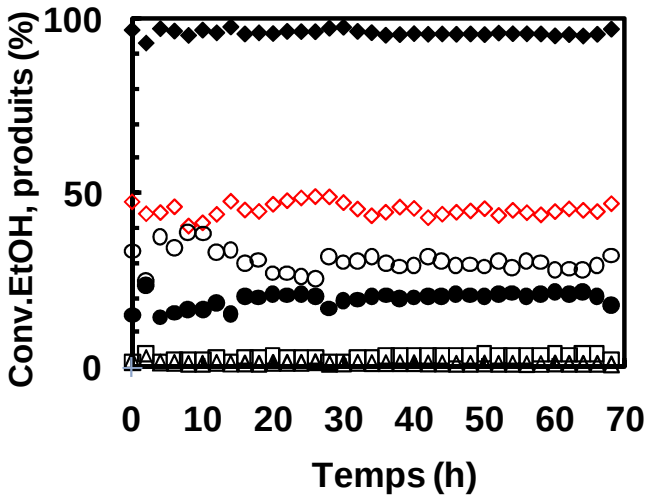


Figure VI-42 : Evolution de la conversion en éthanol et des produits principaux en OSR au cours du temps à 280°C (60°C four) sur le catalyseur $CeNi_{0,8}O_y$ traité sous H_2 à 250°C ($EtOH/H_2O/O_2/N_2$= 1/3/1,6/1,3, m=30mg) (◆) Conv. EtOH, (◇) H_2, (○) CO_2, (△) CH_4, (●) CO, (□) CH_3CHO, Conv. O_2 (100%), BC=80%

Le catalyseur est très stable après 70h de réaction à 280°C, malgré la formation d'une certaine quantité de carbone (63mg/g_{cat}.h).

VI.6.2. A l'état réduit et à haute température

Nous avons vu précédemment en vaporeformage de l'éthanol et à basse température que la présence de carbone sur le catalyseur était négligeable. A haute température, les schémas réactionnels changent et un grand nombre de réactions peuvent être mises en jeu.

La figure VI-29 montre la stabilité du catalyseur $CeNi_{0.72}O_y$ après 5h de réaction en vaporeformage de l'éthanol à 400°C. Il peut être remarqué que la conversion en éthanol diminue légèrement avant de se stabiliser à 80%. Les produits aussi évoluent au cours du temps. On peut donc supposer que le catalyseur à besoin d'un certain temps avant de se stabiliser.

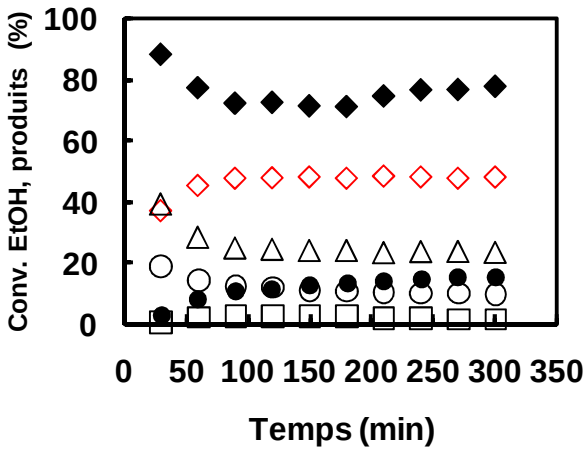


Figure VI-VI-43 : Conversion en éthanol et distribution des principaux produits obtenues à 400°C sur le catalyseur $CeNi_{0.72}O_y$ traité sous H_2 à 200°C, RH_2O=3, débit total=60ml/min
(◆) Conv. EtOH, (○) CO_2, (△) CH_4, (●) CO, (□) CH_3CHO, BC=72%

De plus, après 5h de réaction à 400°C, le catalyseur produit 219 $mg/g_{cat}.h$ de carbone. La quantité de carbone produite est grande, néanmoins le catalyseur semble stable.

Ce phénomène a aussi été constaté dans la littérature sur des catalyseurs à base de nickel, où des études reportent la coproduction de nanotubes de carbones et d'hydrogène par décomposition de l'éthanol pur tout en essayant de minimiser la formation des sous-produits tels que CO et CH_4 [153,152].

Les clichés de microscopie électronique du carbone produit montrent la présence de carbone filamenteux en nombre très important (Figure VI-44). Sur certains clichés, il est observé la présence de particules de nickel au sein des amas de carbone filamenteux. Le nickel est connu et utilisé pour produire des nanotubes de carbone. Ces clichés permettent de confirmer cette tendance. Ce carbone filamenteux a la propriété de ne pas désactiver la réaction de vaporeformage de l'éthanol comme indiqué dans la littérature [90].

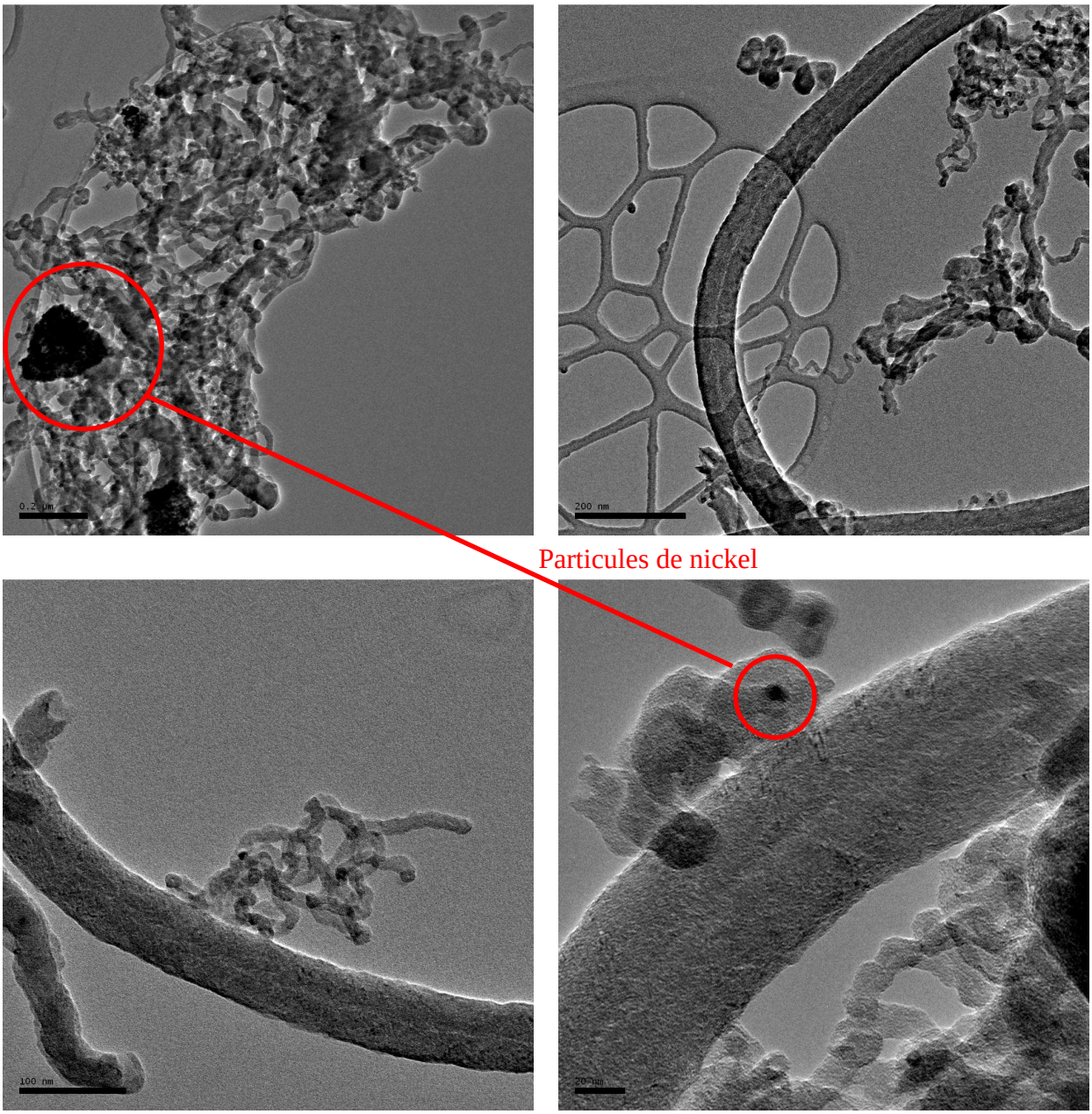


Figure VI-44 : Image de microscopie électronique du carbone formé après réaction de vaporeformage de l'éthanol à 400°C

Les études en stabilité montrent des comportements distincts selon le type de procédé utilisé. Néanmoins, il est possible d'émettre certaines hypothèses sur le comportement catalytique à la surface entrainant la désactivation du catalyseur ou sa bonne stabilité au cours du temps.

Nous avons vu que la présence de l'eau a un effet bénéfique sur la l'activité du catalyseur. Cependant, les études en stabilité montrent que l'eau réoxyde le catalyseur entrainant sa désactivation au cours du temps. Il y a donc une compétition entre ces deux réactions (Equation VI-29) qui au cours du temps donne un avantage progressif à la formation d'un grand nombre de groupements hydroxyles en surface.

Equation VI-29 $\mathbf{H_2O + O^{2-}M^{n+}\square \rightarrow OH^-M^{n+}OH^-}$ > $\mathbf{2\ OH^- \rightarrow O^{2-} + H_2O + \square}$

Mais l'ajout d'hydrogène dans le système permet de diminuer la vitesse de désactivation. Car l'adsorption de H_2 sur le site actif dépose un hydrure dans la lacune comme lors de la réduction, retardant ou empêchant la dissociation de l'eau sur le site. Il y a donc une compétition aussi entre ces deux réactions (Equation VI-30).

Equation VI-30 $\mathbf{H_2 + O^{2-} + \square \rightarrow OH^- + H^-}$ > $\mathbf{H_2O + O^{2-}M^{n+}\square \rightarrow OH^-M^{n+}OH^-}$

Cependant, en présence d'O_2 notre modèle nous montre que les hydrures sont consommés pour former H_2O et produire de la chaleur (Equation VI-31).

Equation VI-31 $\mathbf{2(OH^-M^{n+}H^-) + O_2 \rightarrow 2H_2O + 2(O^{2-}M^{n+}\square)}$

La libération de lacunes par O_2 doit permettre à une molécule d'eau de s'adsorber. Or la quantité d'eau produite par le catalyseur lors de la réaction d'O_2 avec les hydrures est très importante. Cette production d'eau en surface du catalyseur peut jouer un rôle important empêchant l'eau présente dans le milieu réactionnel de s'adsorber sur un site actif (Equation VI-32).

Equation VI-32

$\mathbf{2(OH^-M^{n+}H^-) + O_2 \rightarrow 2H_2O + 2(O^{2-}M^{n+}\square)}$ > $\mathbf{H_2O + O^{2-}M^{n+}\square \rightarrow OH^-M^{n+}OH^-}$

Lors des études en stabilité du vaporeformage à 250°C, le catalyseur se désactive et cette désactivation a été attribuée au pouvoir oxydant de l'H_2O. Ainsi, la présence d'eau pourrait favoriser la formation d'acétate et donc bloquer l'interface cérine-NiO, désactivant lentement le catalyseur.

L'ajout d'H_2 dans le milieu réactionnel permet de ralentir l'adsorption de H_2O dans la lacune anionique augmentant la vitesse de réduction du catalyseur par rapport à sa vitesse d'oxydation.

La présence d'O_2 va former une quantité d'eau importante après réaction avec les hydrures situés dans les lacunes anioniques. Ainsi, la formation d'eau peut modifier l'équilibre à l'interface solide-gaz et favoriser l'adsorption d'éthanol à la surface par rapport à l'adsorption d'H_2O. Cet équilibre est stable car aucune désactivation n'a été observée après 60h de réaction à 250°C (température du lit catalytique).

Conclusion générale

La production d'hydrogène par transformation catalytique du bioéthanol a été étudiée sur des oxydes mixtes à base de nickel et de cérium (et de zirconium). Ces catalyseurs ont été étudiés sur quatre procédés utilisés pour produire de l'hydrogène : le vaporeformage, le vaporeformage oxydant, l'oxydation partielle et la décomposition de l'éthanol.

Les catalyseurs $CeNi_xO_y$ et $CeNi_xZr_{0,5}O_y$ ont été caractérisés à l'état oxydé. Ces catalyseurs sont des composés mésoporeux comportant différents types de pores avec une aire spécifique d'environ 100 m²/g, et constitués d'une phase cérine (ou cérine-zircone pour les catalyseurs ternaires) et d'une phase d'oxyde de nickel (visible pour des rapports Ni/M_T supérieurs à 0.4). Sachant que par ailleurs, des études XPS ont mis en évidence l'existence de solution solide de nickel-cérium (ou nickel-cérium-zirconium) et de petites particules de NiO (1 à 3 nm) non-visibles par DRX, coexistant avec les particules de NiO plus grandes vues pas DRX.

A l'état partiellement réduit, les études TPR de ces solides montrent deux pics de réduction du nickel entre 200°C et 450°C. Le premier pic TPR situé à 200°C-300°C est attribué à la réduction du Ni dans la solution solide et/ou des petites particules de NiO (2-3 nm) et le deuxième pic TPR (300°C-450°C) à la réduction des grosses particules de NiO (10 nm). De plus, une étude DRX en température sous H_2, montre que ces composés ne forment pas de Ni^0 sous H_2 au maximum du premier pic TPR. Après traitement sous H_2, ces catalyseurs deviennent des réservoirs d'hydrogène qui peuvent stocker une quantité importante d'espèces hydrogènes dans leur masse. Ces solides traités sous H_2 à 250°C forment des sites actifs impliquant différentes espèces hydrogène, analysées par Diffusion de Neutrons (INS). Les analyses INS montrent la présence d'espèces hydrure sur tous les solides étudiés et des espèces H° (pour des rapports $Ni/M_T > 0,4$) reliées à la présence de nickel métallique. Le traitement sous H_2 entraine une dissociation hétérolytique d'H_2 pour former un proton (sous forme de groupement hydroxyle) et un hydrure (H^-).

L'étude de ces catalyseurs en présence de différents mélanges réactionnels à caractère oxydant ou réducteur permettent ou non d'activer le catalyseur à 250°C.

En présence d'éthanol et d'eau (vaporeformage) sur ces catalyseurs à l'état oxydé, une très faible conversion en éthanol est observée et les solides ne forment pas d'hydrogène à 250°C. Une fois les catalyseurs préalablement traités sous H_2 à 250°C, un maximum de conversion en éthanol (50%) sur les catalyseurs binaires (pour des rapports $Ni/M_T>0,4$) est obtenu avec la formation d'hydrogène (50% dans la phase gaz) à 250°C. De plus, l'effet de la température de traitement sous

H_2 de ces solides montre une très bonne corrélation entre la conversion en éthanol à basse température et le premier pic de la TPR des composés étudiés. Ainsi, comme pour la molécule d'H_2, la déshydrogénation hétérolytique de la molécule d'éthanol sur les sites actifs est envisagée (formant un H^+ et un H^-).

En présence d'éthanol, d'eau et d'oxygène (vaporeformage oxydant de l'éthanol) une augmentation de la température du lit catalytique est observée, due à la réaction très exothermique entre les hydrures présents dans le catalyseur et l'O_2 présent dans le milieu formant une grande quantité d'eau. Bien sûr, les réactions d'oxydation entre O_2 et l'éthanol qui sont aussi exothermiques apportent aussi une certaine énergie. Cet effet de température permet d'obtenir un système stable qui entraine une réaction auto-entretenue due à l'apport d'hydrures par l'alcool. Ainsi, l'énergie dégagée par cette réaction, permet d'obtenir une forte conversion en éthanol (80%) avec la formation de 40% d'H_2 et utilisant une très faible masse de catalyseur (30mg). Cette réaction peut être menée à 250°C que le catalyseur soit initialement à l'état oxydé ou à l'état partiellement réduit. Dans ce cas, la présence de l'O_2 modifie le pouvoir de réduction du milieu réactionnel, ce qui permet d'activer la réaction à 250°C. De plus, si l'eau n'est pas présente dans le système (oxydation partielle), le caractère oxydant du milieu réactionnel est modifié, il est nécessaire d'augmenter la concentration en éthanol (mais aussi l'oxygène) dans le système pour activer la réaction et observer le même phénomène que celui observé en présence d'eau.

L'étude de la teneur en nickel des catalyseurs $CeNi_xO_y$ et $CeNi_xZr_{0,43}O_y$ sur les différentes réactions étudiées a permis de montrer que quelque soit la réaction mise en jeu et quelque soit la température de réaction, ce sont les mêmes sites actifs qui convertissent l'éthanol et produisent l'hydrogène. Ces sites particuliers partiellement réduits sont localisés au sein de la solution solide de nickel-cérium (ou nickel-cérium-zirconium) et à l'interface des particules de NiO et de CeO_2 et/ou de la solution solide. Ces sites peuvent donc être formés soit par traitement préalable sous H_2 à 250°C ou formés in-situ par le milieu réactionnel (même en présence d'O_2).

Les études en stabilité montrent que le système rédox à l'interface du catalyseur et du milieu réactionnel est régi aussi par l'adsorption-désorption de molécule d'eau sur les sites actifs. Ainsi, en vaporeformage de l'éthanol, le catalyseur se désactive au cours du temps. Mais en introduisant une faible quantité d'H_2 dans le milieu réactionnel, le catalyseur commence à stabiliser sa conversion et sa production d'H_2. En vaporeformage oxydant de l'éthanol, le système est stable après 90h de réaction à 280°C (avec une température de four de 60°C) convertissant 95% de l'éthanol et formant 45% d'H_2 dans la phase gaz avec une faible masse de catalyseur (30 mg).

Vivez comme si vous deviez mourir demain.

Apprenez comme si vous deviez vivre éternellement

(Gandhi)

Partie expérimentale

A. Test catalytique et Chromatographie Ultra GC Trace

A.1. Test catalytique

Deux tests catalytiques sont utilisés pour étudier les différents procédés.

Le premier test catalytique est utilisé pour les réactions de vaporeformage et vaporeformage oxydant de l'éthanol (figure 1).

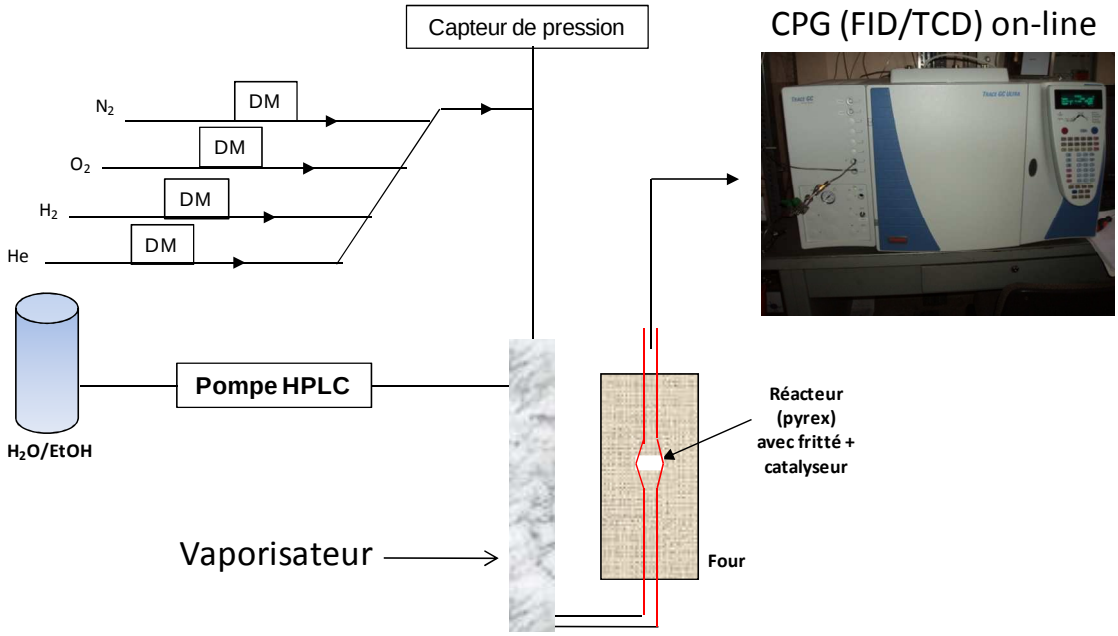


Schéma catalytique pour les procédés de vaporeformage et de vaporeformage oxydant de l'éthanol

Le second test catalytique pour les procédés d'oxydation partielle et de décomposition de l'éthanol présenté figure 2.

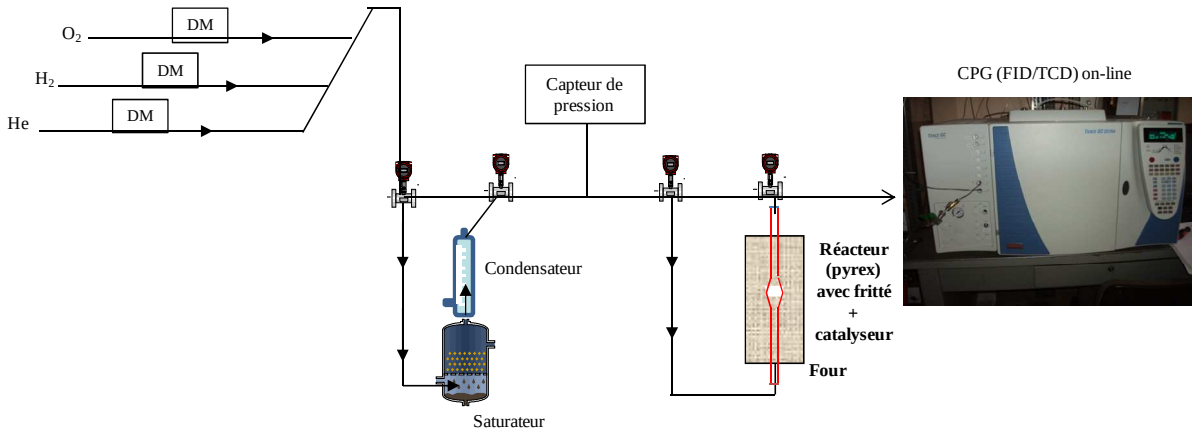


Figure 2 : Schéma catalytique pour les procédés d'oxydation partielle et de décomposition de l'éthanol

A.2. Chromatographie Ultra GC Trace

C'est une chromatographie en phase gaz équipé d'un TCD et d'un FID raccordé on-line au système.

Cette chromatographie qui utilise de l'hélium comme gaz vecteur, est composée de deux fours :

-un four central à 100°C avec une colonne remplie HaysepQ 80-100 mesh et d'une colonne capillaire PS255 30m-0,32mm-filme 5micron.

-un four auxiliaire à 130°C où se trouve deux boucles d'injections et le tamis moléculaire.

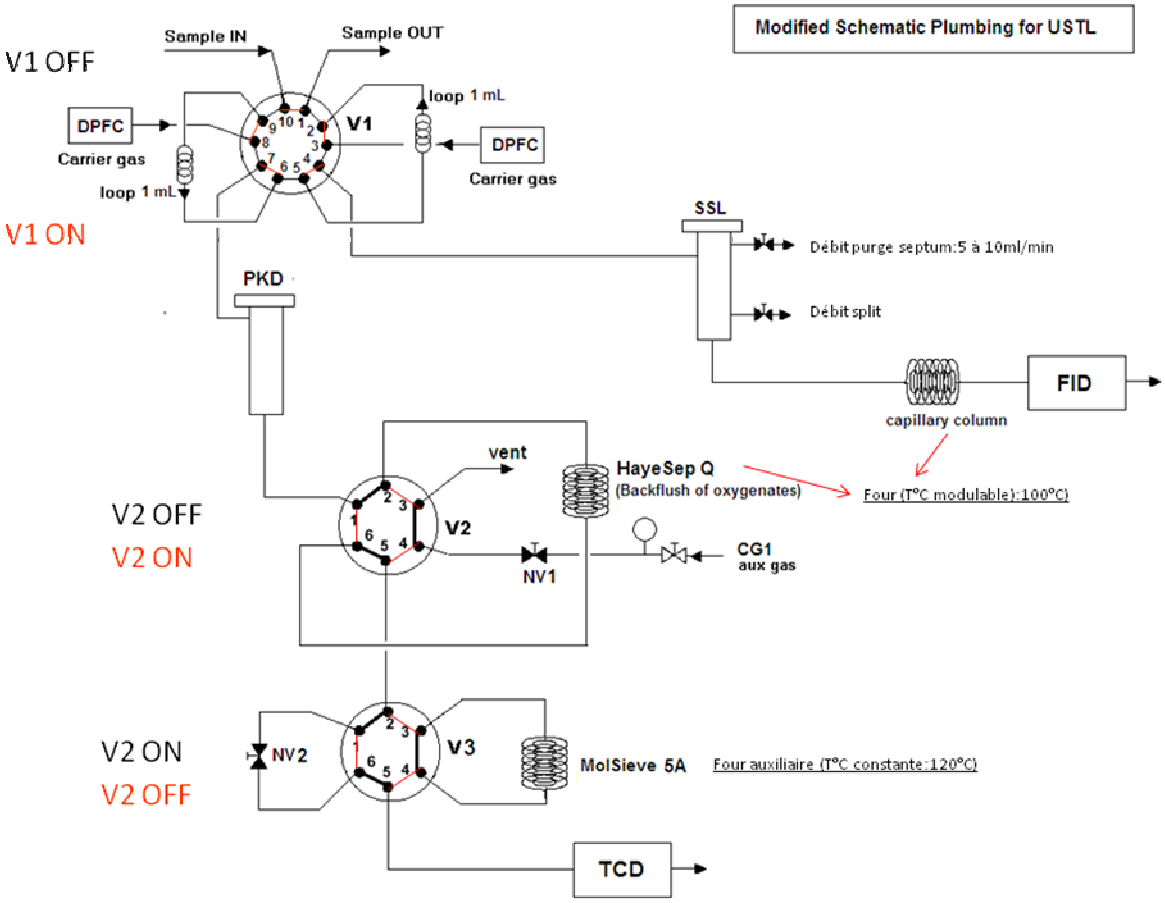


Figure 2 : Schéma de la chromatographie Ultra GC Trace

Après réaction, le mélange gazeux de produit arrive vers la GC on-line, dans les boucles d'injection. Quand la première vanne switch, le mélange se trouvant dans la première boucle va en direction du TCD et le mélange se trouvant dans la deuxième boucle va vers le FID.

L'analyse TCD commence avec une première séparation des produits avec la colonne HaysepQ qui va séparer le mélange gazeux en plusieurs pics dans l'ordre suivant :

- un premier pic avec H_2, O_2, N_2
- un second pic avec CO et CH_4
- un troisième pic correspondant au CO_2
- et trois derniers pics correspondant à l'éthylène, l'éthane et l'eau

Une fois que tous ces produits sont passés la vanne 2 switch pour que les produits liquides tels que l'éthanol, l'acétaldéhyde ou encore l'acétone se dirigent vers l'extérieur et ne passent pas dans le tamis et le TCD.

Quand cette première séparation est faite, on switch la vanne 3 avant l'arrivée du CO_2 pour ne pas empoisonner le tamis et on re-switch la vanne 3 quand l'eau est passée, ces 4 pics vont directement vers le TCD. Ensuite les différents gaz CH_4, CO, N_2, H_2 et O_2 qui eux sont passés par le tamis, sont séparés et analysés sur le TCD.

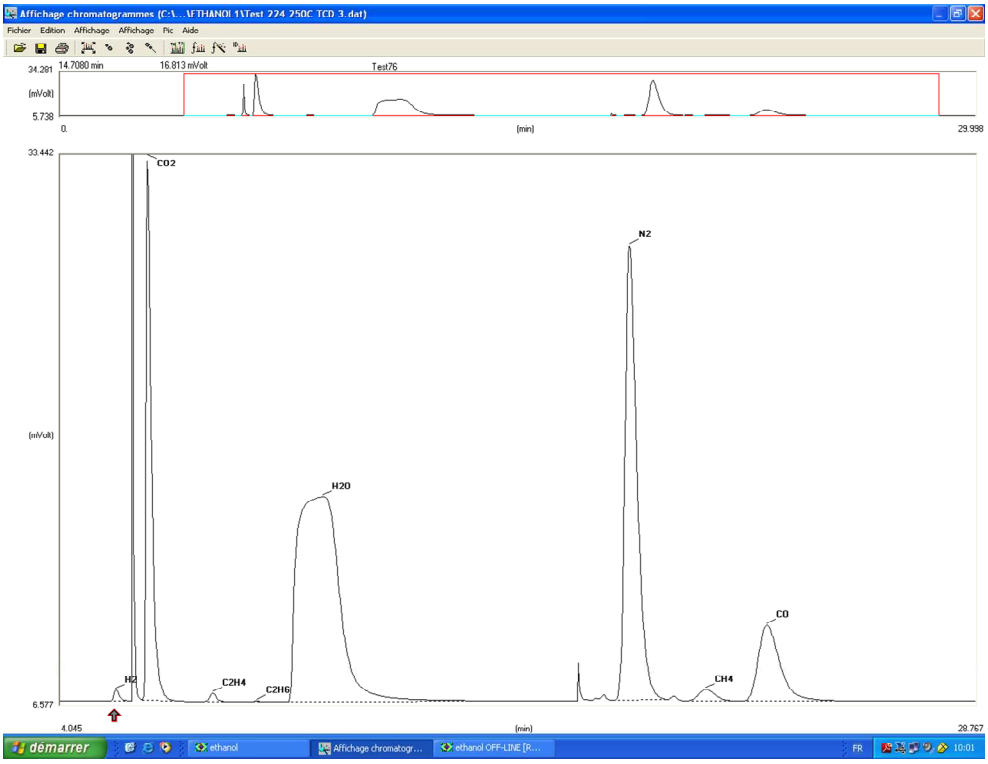


Figure 3 : Séparation des gaz et de H_2O sur le TCD

L'analyse FID passe par un splitless (300ml/min) avant de se diriger vers la colonne capillaire. Ceci permet de diluer le mélange de produits, les quantités injectées dans la colonne sont alors plus faibles et permet de ne pas dépasser le seuil de détection lors de l'analyse.

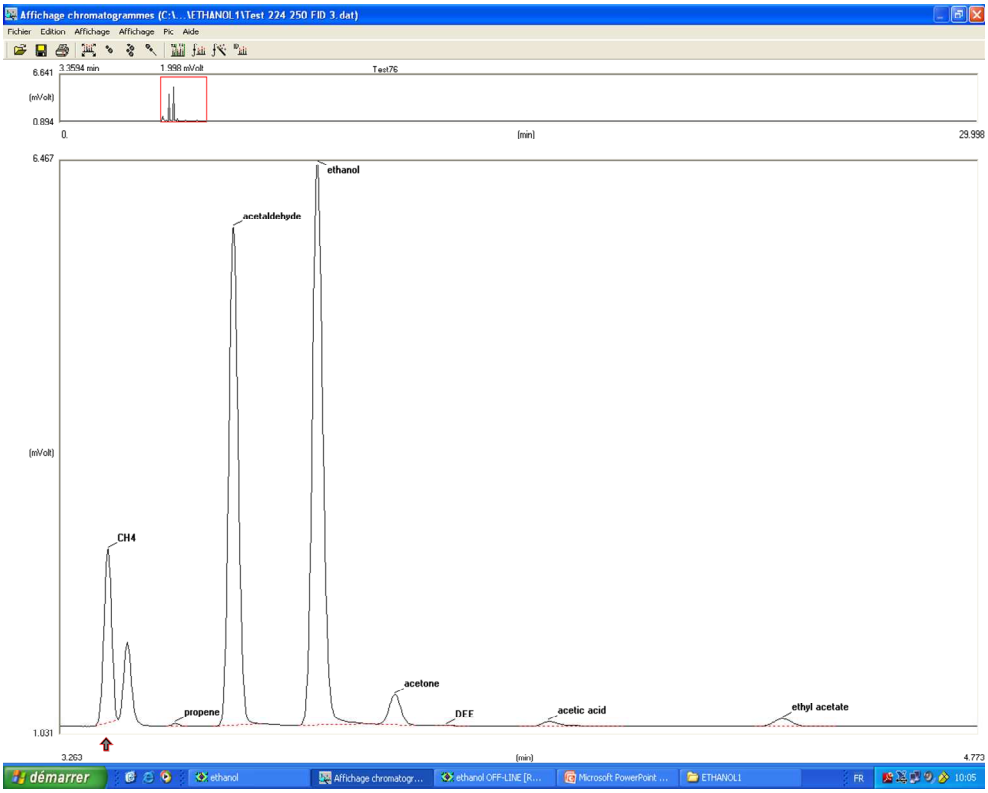


Figure 3 : Séparation des produits oxygénés sur le FID

A.3. Etalonnage des produits

Tous les étalonnages des gaz et des produits oxygénés ont été effectués on-line à débit fixe (50ml/min). Un listing des différents produits étalonnés et leur facteur de réponse est disponible ci-après (tableau 1 et tableau 2).

Tableau 1: Différents produits étalonnées sur le FID

Composé	Equation	Facteur de réponse
Propène	y = 89348x	1,11922E-05
Acétaldéhyde	y = 20773x + 12173	4,81394E-05
Ethanol	y = 32796x + 3305,8	3,04915E-05
Acétone	y = 43623x + 7164,1	2,29237E-05
Acid acétique	y = 25896x + 13232	3,8616E-05
Diéthyl éther	y = 60365x + 3629	1,65659E-05
Ethyl acétate	y = 54697x + 7151,4	1,82825E-05
Acétal	y = 25896x + 13232	3,8616E-05

Tableau 2: Différents produits étalonnées sur le TCD

Composé	Equation	Facteur de réponse
H_2	y = 3641,x + 3110	0,00027465
CO_2	y = 295185x + 60265	3,38771E-06
C_2H_4	y = 262178x + 160928	3,8142E-06
C_2H_6	y = 272073x + 260666	3,67548E-06
H_2O	y = 149205x - 7463,4	6,70219E-06
O_2	y = 238181x + 63412	4,19849E-06
N_2	y = 244155x + 31153	4,09576E-06
CH_4	y = 211728x + 33133	4,72304E-06
CO	y = 264298x - 27618	3,78361E-06

A.4. Chargement du réacteur

Le catalyseur peut être suivant la réaction utilisé dilué dans du SiC.

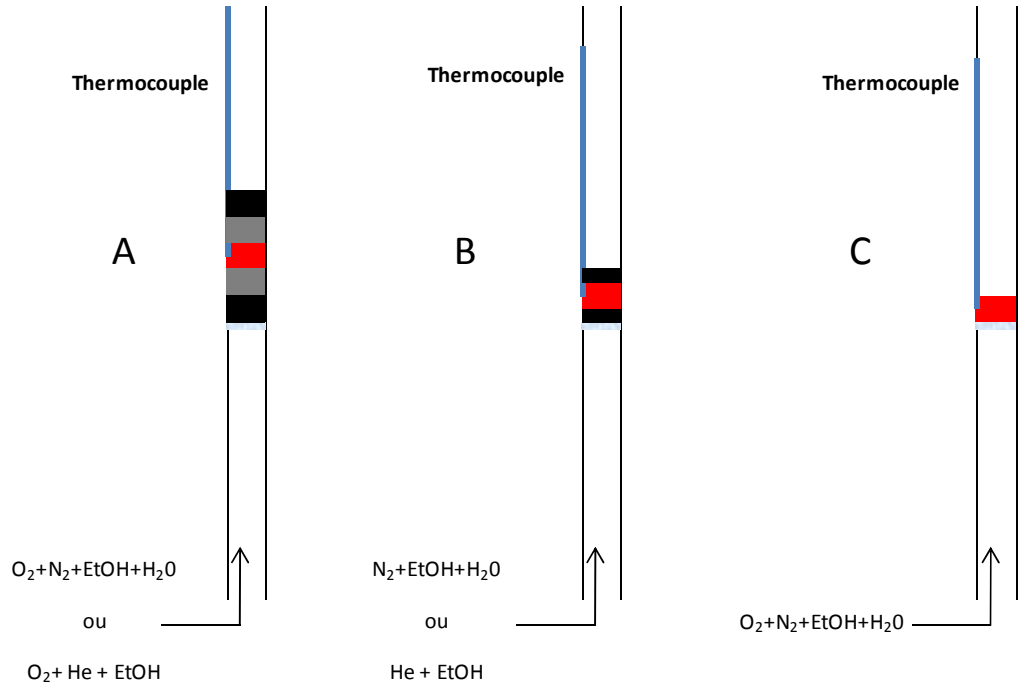


Figure 4 : Schéma des réacteurs avec la dilution du catalyseur utilisé selon le procédé appliqué
A : Vaporeformage oxydant et oxydation partielle ; B : Vaporeformage er décomposition de l'éthanol
C : Vaporeformage oxydant de l'éthanol

A.5. Formules

Les formules de calculs utilisées pour calculer la conversion en éthanol, la distribution des produits, la sélectivité, le rendement et l'activité en H_2 sont reportées ici. Toutes ces formules sont utilisées pour l'étude des différents procédés catalytiques, ainsi que pour la discussion.

Formule utilisée pour calculer la conversion en éthanol (%)

$$Conv.EtOH = (n_{EtOHint} - n_{EtOHsort}) / n_{EtOHint}$$

-Formule utilisée pour calculer la distribution des produits (%)

$$\%xi = (nxi*100) / (\sum n_{xproduits})$$

-Formule utilisée pour calculer la sélectivité en H_2 (%)

$$S_{H2} = (nH_2*100) / (3*(n_{EtOHint} - n_{EtOHsort}))$$

-Formule utilisée pour calculer le rendement en H_2 (%)

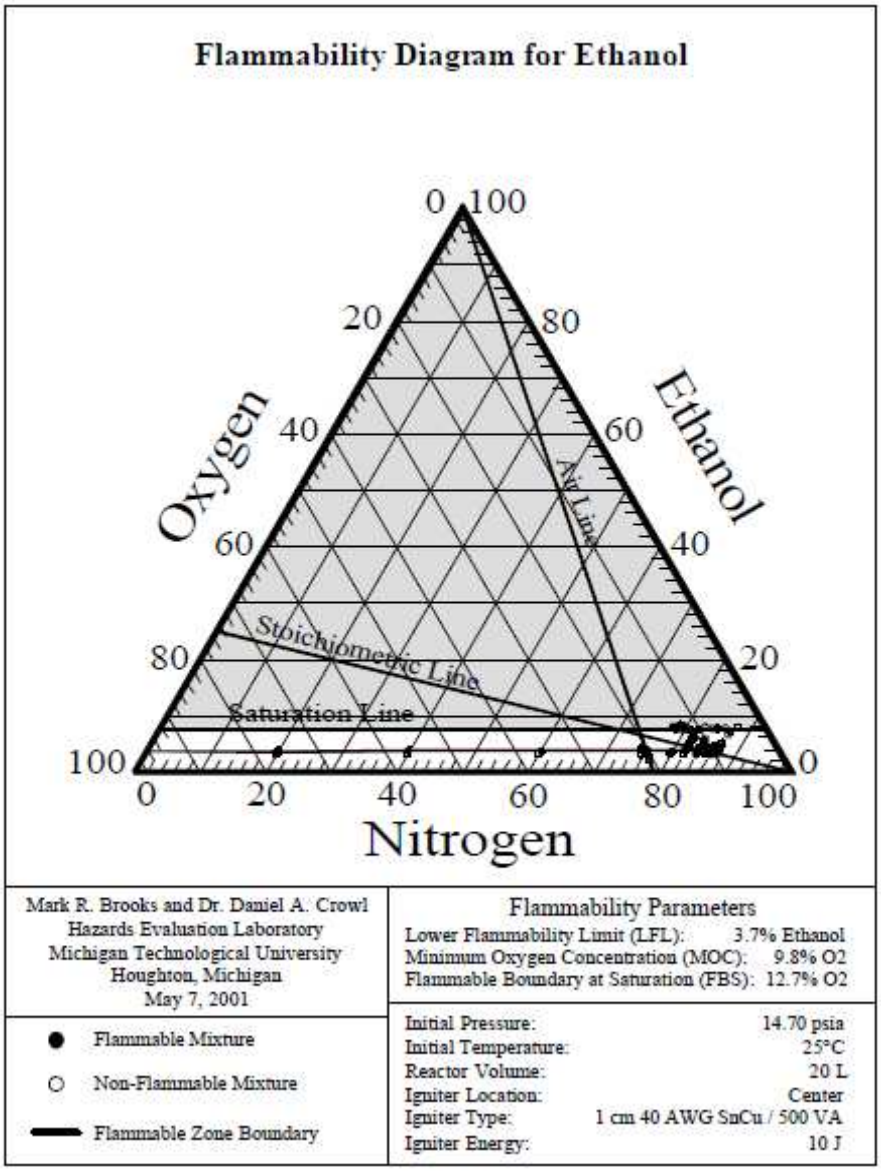
$$Y_{H2} = \text{conversion} * \text{sélectivité } H_2$$

-Formule utilisée pour calculer l'activité en H_2 ($mol_{H2}/mol_{Ni}.h$)

$$A_{H2} = (YH_2 * 58,7) / (\text{masse de catalyseur} * \% \text{ massique de nickel})$$

A.6. Diagramme d'inflammabilité

Le diagramme d'inflammabilité de l'éthanol en présence d'O_2 et de N_2 est présenté sur la figure. Les études effectuées reportent des résultats à faibles concentrations en éthanol (<13%). Mais aucune étude n'est reportée sur les hautes concentrations en éthanol.



B. Caractérisation.

B.1. Isotherme d'adsorption et de désorption

Les matériaux poreux possèdent des cavités ou des canaux, appelés pores, dont les parois sont responsables d'une augmentation de l'aire spécifique.

Par définition, un **pore** est une cavité plus profonde que large qui existe dans un grain de matière : on parle aussi de **pore intragranulaire**.

La figure **1** schématise un grain poreux ; on peut y voir :

— les irrégularités se trouvant à la surface du grain (*a*) caractéristiques de sa rugosité ;

— les pores **ouverts** qui débouchent à la surface du grain (*b*,*c*,*d*,*e*) ou **fermés** (*f*) ; dans ce dernier cas, ils sont inaccessibles aux fluides mais décelables par diffraction des rayons X aux petits angles ;

— les pores **borgnes**, c'est-à-dire ouverts à une seule extrémité (*b*,*e*) ;

— les pores **en intercommunication** (*c* et *d*).

Notons que, dans tous les cas, l'accessibilité des pores ouverts à un fluide (gazeux ou liquide) dépend du rapport de la taille de la molécule à l'ouverture de celui-ci.

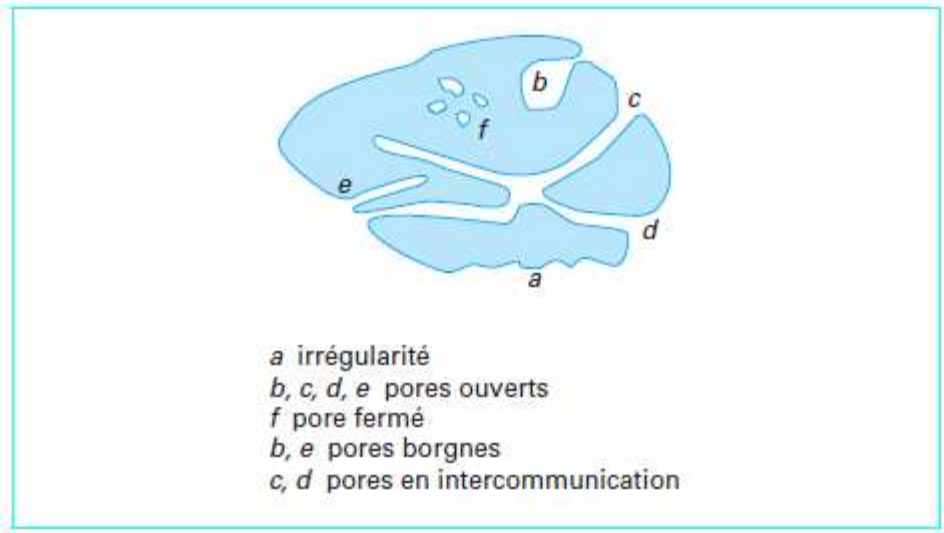


Figure 5 : Schéma d'un grain poreux

L'allure des isothermes d'adsorption physique est le meilleur révélateur des caractéristiques texturales du matériau étudié. C'est une donnée expérimentale objective qui doit être tout d'abord prise en considération avant de tenter d'obtenir des informations quantitatives.

L'analyse peut en être faite à l'aide de la classification des isothermes d'adsorption physique en six types très distincts.

L'isotherme d'adsorption du **type I** est caractérisée par l'existence d'une horizontale traduisant une saturation de l'adsorbant, malgré l'augmentation de la pression : cette isotherme est obtenue avec des adsorbants ayant uniquement des **micropores qui se remplissent** à des pressions d'autant plus basses que leur largeur est plus faible.

L'isotherme d'adsorption du **type II** est caractérisée par une augmentation très progressive de la quantité adsorbée en fonction de la pression relative d'équilibre : cette isotherme est obtenue avec des adsorbants non poreux ou macroporeux à la surface desquels la couche adsorbée s'épaissit progressivement. On dit que l'isotherme d'adsorption du type II est caractéristique d'une **adsorption multimoléculaire**.

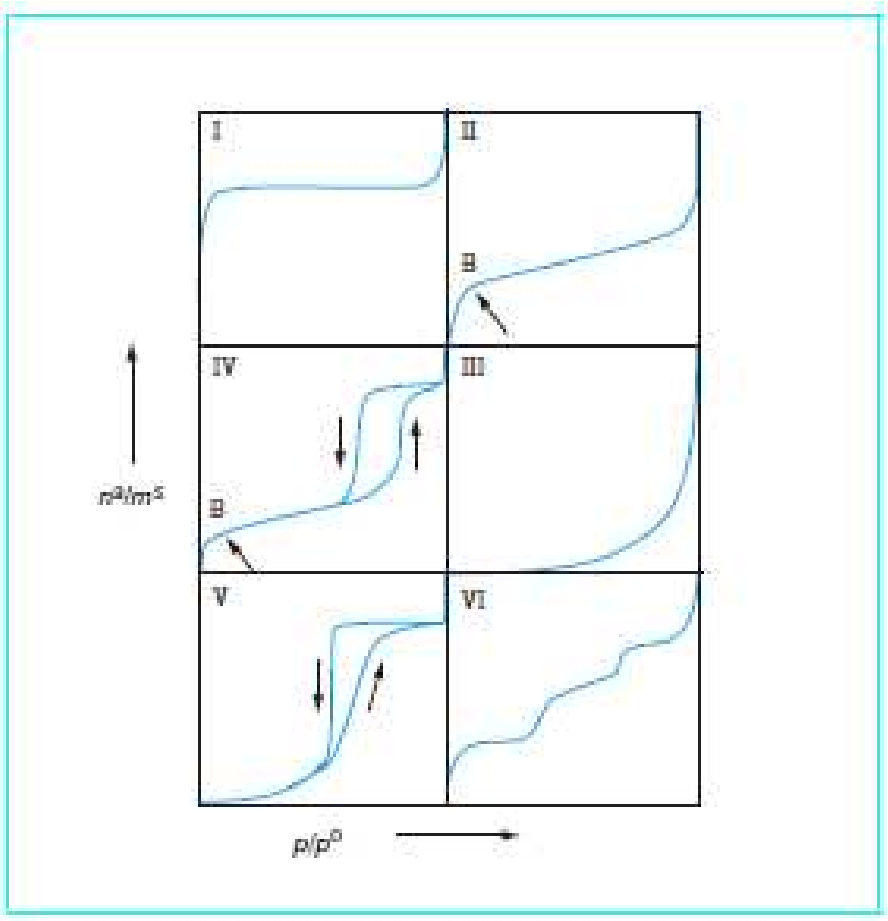


Figure 6 : Classification des isothermes d'adsorption physique donnée par l'IUPAC

L'isotherme d'adsorption du **type IV** a la même allure que l'isotherme d'adsorption du type II pour les pressions relatives les plus basses (inférieures à 0,42 dans le cas de l'adsorption de N_2 à 77 K) ; pour les pressions relatives les plus élevées, elle est caractérisée par un palier de saturation dont la longueur est très variable (parfois réduit à un point d'inflexion) : cette isotherme d'adsorption est obtenue avec des adsorbants mésoporeux dans lesquels se produit une condensation capillaire. La désorption de l'azote condensé par capillarité dans les mésopores n'est pas réversible : on observe généralement une hystérésis de la désorption par rapport à l'adsorption.

Les isothermes d'adsorption du **type III et V** sont beaucoup plus rares : elles diffèrent des isothermes d'adsorption du type II et IV aux pressions les plus faibles. Ce changement de courbure

du début de l'isotherme d'adsorption, interprété par le fait que les interactions adsorbant/adsorbable sont faibles, est observé dans le cas de l'adsorption de vapeur d'eau par une surface hydrophobe. L'isotherme d'adsorption à marches, du **type VI**, a été observée dans le cas de l'adsorption par des surfaces énergétiquement homogènes sur lesquelles les couches adsorbées se forment l'une après l'autre.

Il est très important de souligner qu'il s'agit d'une classification qui vise à distinguer des adsorbants typiques. En réalité, les isothermes d'adsorption physique obtenues sont généralement des isothermes d'adsorption composites révélant la complexité des adsorbants étudiés

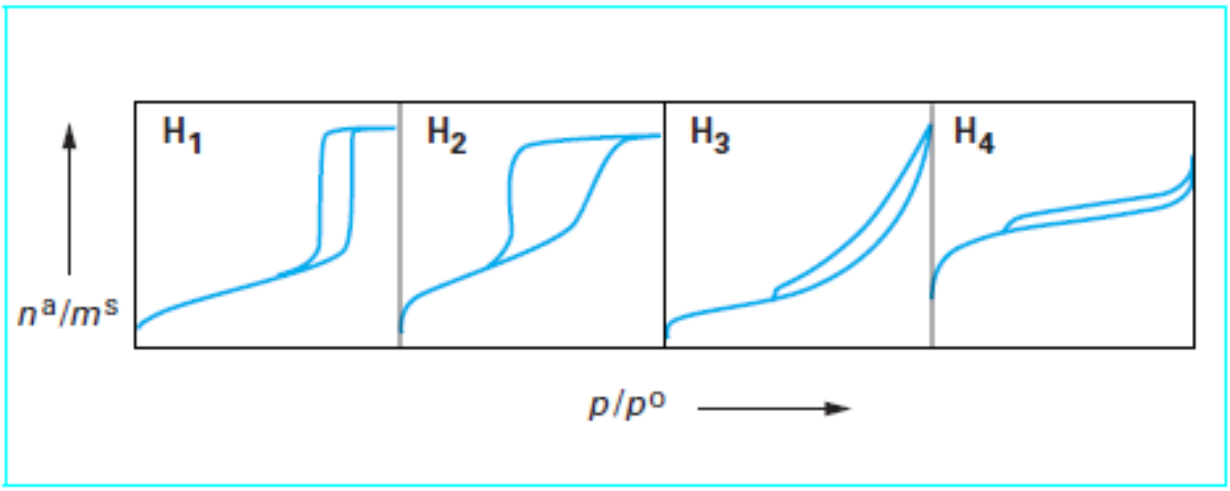


Figure 7 : Classification par l'IUPAC des différentes boucles d'hystérésis observées

Il est fréquent d'observer une hystérésis de la courbe de désorption par rapport à la courbe d'adsorption. Les différentes formes de la boucle d'hystérésis ont été schématisées et classées par l'IUPAC (figure 2).

Les deux boucles d'hystérésis **notées H1 et H2** apparaissent sur des isothermes du type IV, caractérisées par un palier de saturation net sont vraiment représentatives des adsorbants mésoporeux.

La boucle d'hystérésis H1 présente des branches d'adsorption et de désorption et presque verticales : elle est observée dans le cas d'adsorbants ayant une distribution très étroite de mésopores.

La boucle d'hystérésis H2 est observée dans le cas d'adsorbants ayant des mésopores en intercommunication.

Par contre, les deux boucles d'hystérésis **notées H3 et H4** apparaissent sur des isothermes de type II qui ne présente pas de palier de saturation. Dans ces conditions, la branche de désorption

n'est pas toujours reproductible et dépend souvent de la valeur maximale de la quantité adsorbée aux pressions relatives voisines de 1.

La boucle d'hystérésis H3, observée dans le cas où l'adsorbant, forme des agrégats, peut être attribuée à une condensation capillaire, s'effectuant dans une texture non rigide et n'est pas caractéristique d'une mésoporosité définie.

La boucle d'hystérésis H4 est souvent observée avec des adsorbants microporeux ayant des feuillets liés entre eux de façon plus ou moins rigide et entre lesquels peut se produire une condensation capillaire.

B.2. Diffraction aux rayons X

B.2.1. Principe générale

La méthode générale consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X, et à regarder l'intensité de rayons X qui est diffusée selon l'orientation dans l'espace. Les rayons X diffusés interfèrent entre eux, l'intensité présente donc des *maxima* dans certaines directions ; on parle de phénomène de «diffraction». On enregistre l'intensité détectée en fonction de l'angle de déviation 2θ ("deux-thêta") du faisceau.

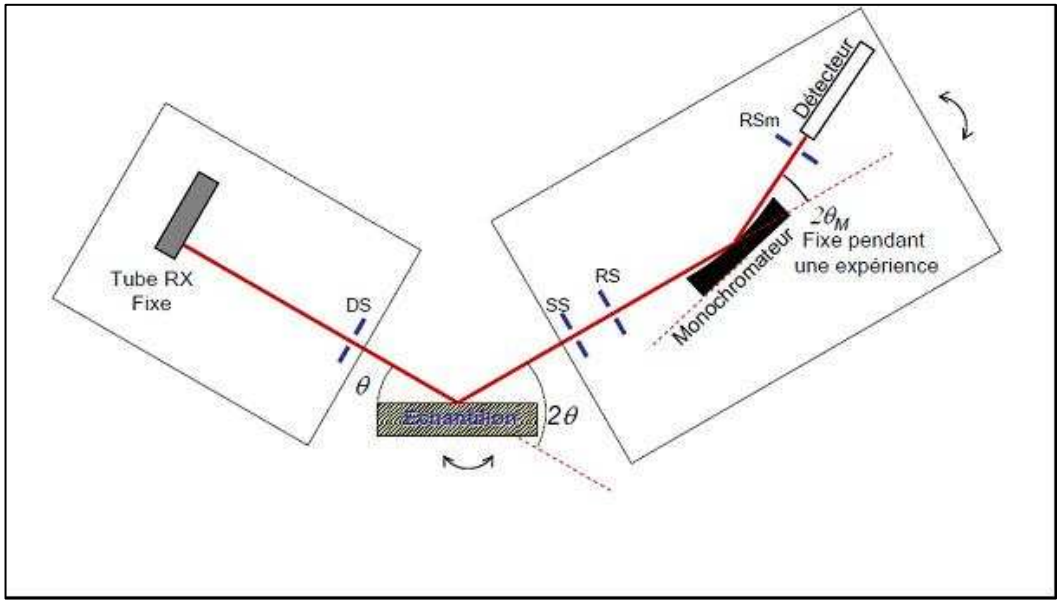


Figure 8 : Schéma du diffractomètre

La résolution de diffractomètres de poudres pour rayons X est vraiment très performantes par rapport à d'autres techniques. Par conséquent, la forme des pics de diffractions X est plus dépendante de la nature de l'échantillon.

B.2.2. Calcul de la taille des particules

Relation de Scherrer :

$$T = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta_B)}$$

β = largeur à mi-hauteur du pic de diffraction
T = taille moyenne des particules ou des cristallites
K = constante de Scherrer = 1
Λ = longueur d'onde = 1,54056

B.2.3. Description des défauts présents dans les catalyseurs

B.2.3.1. Lacunes

Une lacune est l'absence d'un atome.

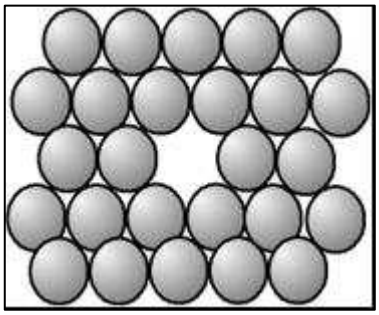


Figure 9 : Lacune (absence d'un atome)

Certains cristaux sont composés d'ions, c'est à dire que les briques ont une charge électrique positive (cations) ou négative (anions). Dans le cristal parfait, les charges s'équilibrent, il y a autant de charges + que de charges -, il y a une neutralité électrique. Si il manque un cation (charge +), il y a localement plus d'anions (charge -), on a donc localement une charge négative ; une lacune cationique a donc une charge négative, et de même, une lacune anionique a une charge positive.

B.2.3.2. Atomes étrangers

Un atome ne faisant pas partie de la composition chimique du cristal parfait peut s'y insérer ; il s'agit d'impuretés ou bien d'éléments d'alliage. Il peut prendre la place d'un atome "normal", on dit alors qu'il est en "substitution". Mais, les atomes étant des boules, il reste de la place entre elles, un petit atome peut donc se glisser dans les interstices ; l'atome est alors dit "en insertion" ou en "position interstitielle" (pour des raisons de clarté, nous écartons les atomes du cristal sur la figure). Pour désigner la présence d'atomes étrangers, on parle souvent de *solution solide*.

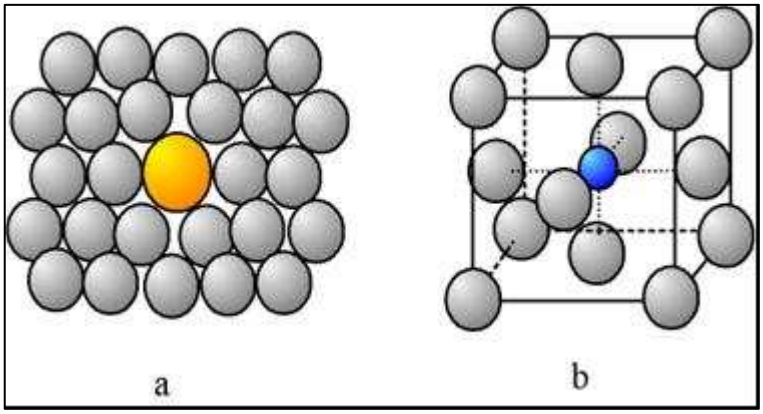


Figure 10 : Atomes étrangers : a - atome en substitution ; b - atome en insertion

B.3. Temperature programed reduction (TPR)

La réduction en température programmé est utilisée pour déterminer la réductibilité d'un catalyseur ainsi que le degré d'oxydation de la phase active. Il s'agit de suivre la consommation d'hydrogène en fonction de la température. De part sa grande sensibilité aux modifications chimiques apportées par un promoteur ou un support, elle est une méthode particulièrement attractive pour l'étude des interactions phase active-support ou dopant-phase active-support.

Appareillage : Micromeritics, autochem 2920

Paramètres d'analyses : H_2 (5%)/Ar (50ml/min) ; V_T=10°C/min ; Gamme=25°C-100°C

B.4. X-ray photoelectron spectroscopie (XPS)

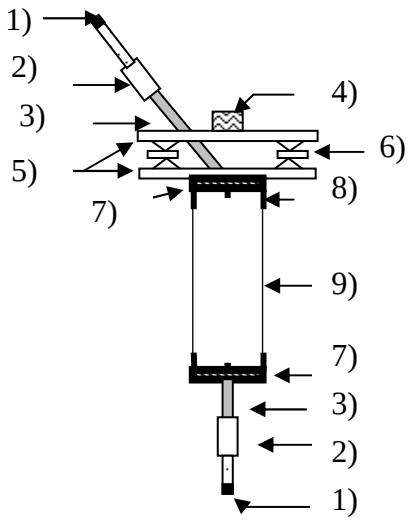
C'est une technique permettant une analyse et une quantification des éléments présents en surface des catalyseurs (profondeur maximale 10nm). Connaitre les environnements chimiques d'éléments présents en surface.

Appareillage : VG ESCALAB 220 XL

Paramètres d'analyses : source standard aluminium (E=1486.6 eV) ; Bande passante =40eV ; Pas (step size)=0.1 Ev

B.5. Diffusion de neutrons (Inelastic Neutrons Scattering INS)

Les solides ont été préparés par co-précipitation, séchés à 100°C pendant 12 heures, calcinés sous flux d'air à 500°C pendant 4 heures. Tous les solides étudiés ont été présentés dans le début du mémoire. Les échantillons, une fois traités, sont très sensibles à la réintroduction d'oxygène ce qui produit une réaction très exothermique. Le traitement du solide doit donc être effectué « in situ» pour permettre une analyse sans remise à l'air. Pour ce faire, des cellules INS ont été usinées au laboratoire par Mr Clément.



1) tube 1/8 cuivres scellés
2) raccord
3) tube 1/8 inox
4) fixation pour la canne
5) partie inox avec joint couteau
6) joint cuivre
7) fritté
8) inox épaisseur 0.5mm
9) inox épaisseur 0.2mm

Schéma d'une cellule INS

Les cellules sont en acier inoxydable d'épaisseur 0,2 mm au niveau du faisceau de neutrons pour avoir une transmission comprise entre 95 et 98% des neutrons. La cellule doit être parfaitement étanche pour éviter une ré-oxydation du solide, et pour cela, les tubes en cuivre ont été queusotés après le traitement. Chaque cellule contient 36 g de solide (environ).

L'analyse INS a été réalisée à l'Institut Laue-Langevin, de Grenoble. L'appareil utilisé est le IN1BeF. Pour les basses énergies de transfert, de 80 cm^{-1} à 380 cm^{-1}, le monochromateur utilisé est le Cu (200). Pour les énergies de transfert plus hautes, 380 cm^{-1} à 3000 cm^{-1}, le monochromateur est le Cu (220). Les spectres ont été enregistrés à 10K et la résolution de l'instrument est entre 25 cm^{-1} à faible énergie de transfert et 50 cm^{-1} à haute énergie de transferts.

C.1. Préparation des catalyseurs.

La préparation des catalyseurs doit se faire avec des produits quasi pur et n'ayant subit aucune altération au cours du temps.

$$\text{Masse } Ce(NO_3)_2 = \frac{C * V_{Ce} * M\,(Ce(NO_3)_2)}{\text{Pureté}}$$

$$\text{Masse } Ni(NO_3)_2 = \frac{C * V_{Ni} * M(Ni(NO_3)_2)}{\text{Pureté}}$$

$$\text{Masse } Zr(NO_3)_2 = \frac{C * V_{Zr} * M(Zr(NO_3)_2)}{\text{Pureté}}$$

$V_{Ni} = V_{Ce} * x$

$V_{Zr} = V_{Ce} * y$

C=0,5 mol/L

Protocole expérimentale :

Après avoir calculer les masses de nitrate de nickel et de nitrate de cérium, peser les masses correspondantes dans un bécher, dissoudre avec un peu d'eau distillé et les introduire dans les fioles jaugés du volume désiré.

Aide : Pour solubiliser la zircone il est préférable de chauffer la solution pour augmenter la vitesse de solubilisation.

-Remplir jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée et bien mélanger.

-Préparer dans un bécher une solution de méthanol/triéthylamine (le volume de méthanol correspondant au volume de la solution de nitrate) muni d'un barreau aimanté.

-Verser les solutions de nitrates dans un bécher

-Verser en gouttes à gouttes rapide (20ml/min) la solution de nitrate dans le mélange méthanol/triéthylamine, sous agitation (un précipité se forme)

- Une fois le goutte à goutte terminé, laissé mélanger 1 heure

-Filtrer ensuite sur Büchner avec un fritté cylindro-conique

-Laver ensuite le précipité successivement avec H_20/méthanol/H_2O/méthanol/H_2O

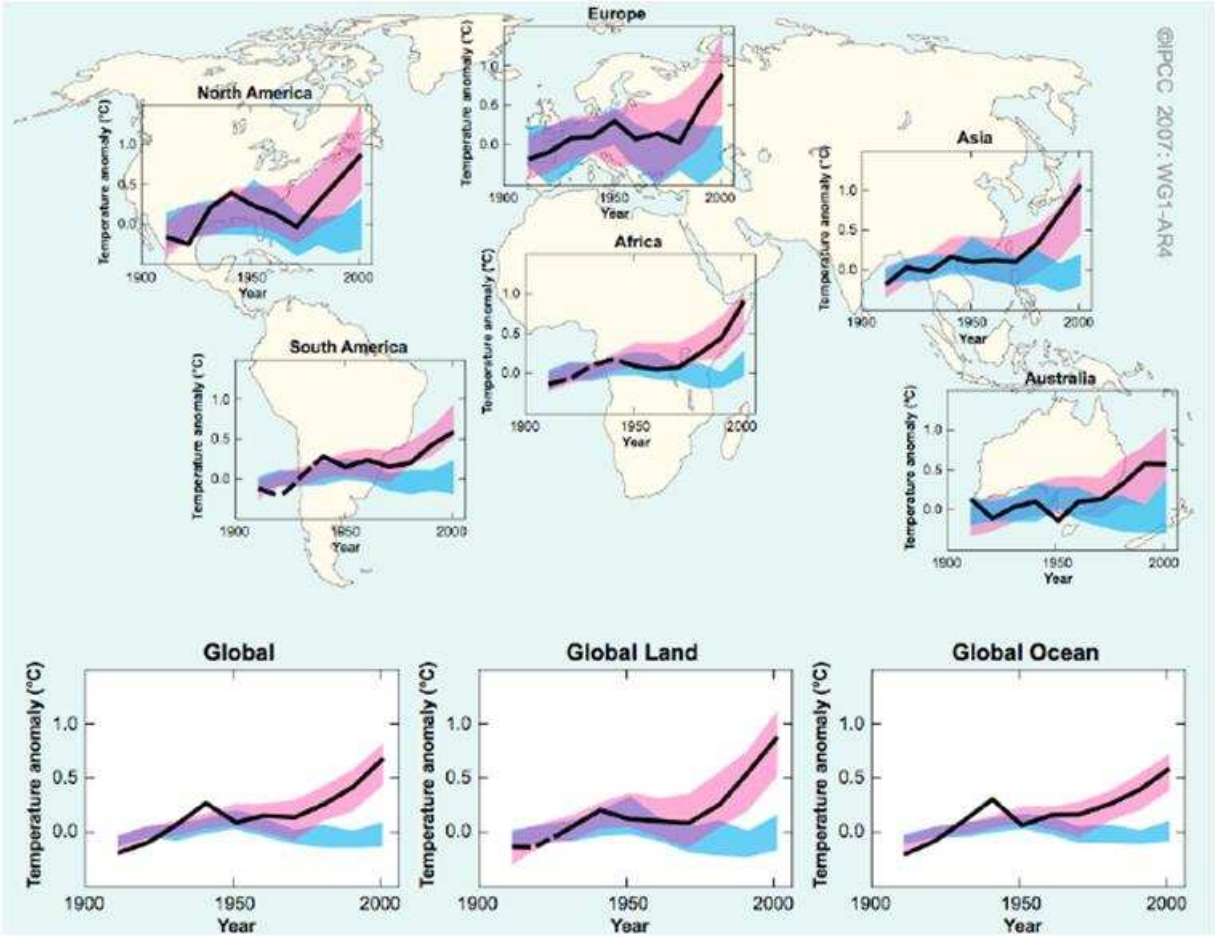
-Récupérer le précipité dans un cristallisoir et sécher à l'étuve 1nuit à100°C

-Broyer le catalyseur et le tamiser pour obtenir une taille de grain entre 250 et 500 micromètres

-Calciné ensuite le catalyseur à 500°C (1°C/min) avec un palier de 4h à 500°C.

Annexe

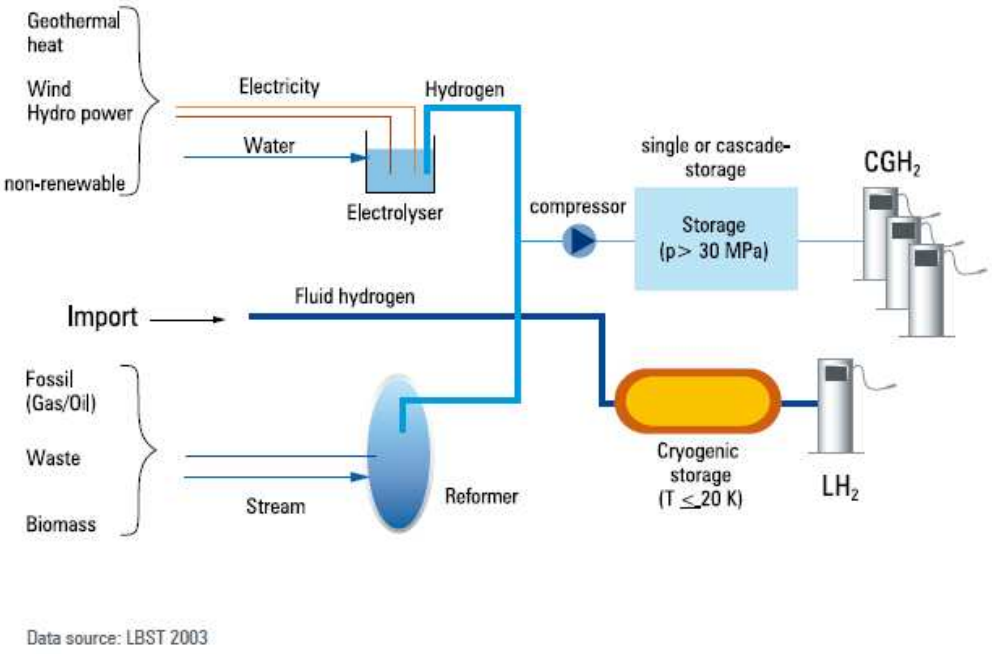
D.1. Annexe 1



Ecart de température en fonction des années

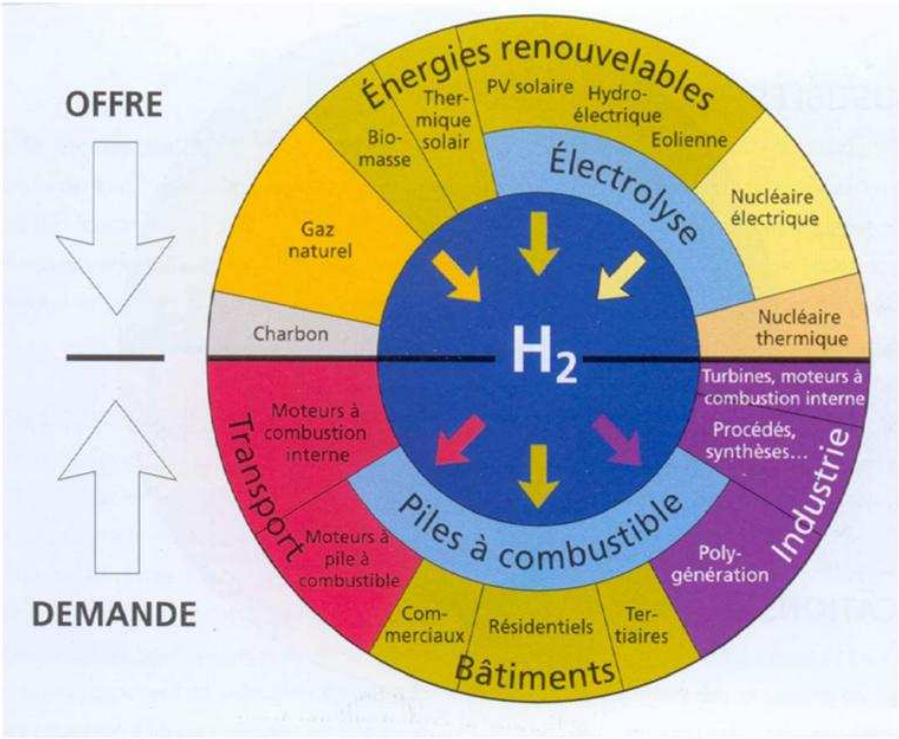
Sur le graphique ci-dessus, en noir est représenté l'évolution de la température terrestre globale (valeur moyenne sur dix ans - exemple : le point 2000 représente la moyenne 1995-2005). En bleu, vous avez la plage 5-95% pour 19 simulations de 5 modèles climatiques utilisant seulement l'incidence climatique due à l'activité solaire et volcanique (sans l'impact de l'activité humaine). En rose, vous avez la plage 5-95% pour 58 simulations de 14 modèles climatiques utilisant à la fois les incidences climatiques naturelles et humaines (en prenant en compte l'activité humaine)

D.2. Annexe 2



Différentes filières pour la production d'hydrogène

D.3. Annexe 3



Production et distribution de l'hydrogène dans l'avenir

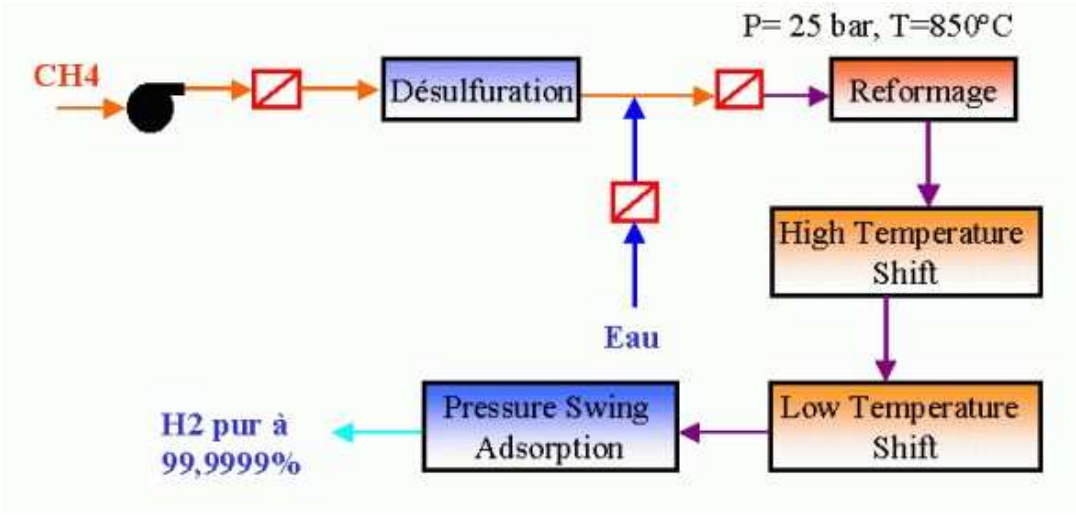
D.4. Annexe 4

Principe du vaporeformage

La première réaction du reformage est vers 800-900°C pour une pression de 25 bars, celle-ci donne un gaz riche en CO et en H_2 contenant aussi du CO_2.

Il faut ensuite éliminer le CO, pour cela on utilise les réactions de High Temperature et de Low Temperature Shift vers 400 et 200°C. On obtient alors un gaz avec essentiellement H_2, CO_2, H_2O, un peu de CO et de CH_4.

Cette étape est suivie d'une dernière purification du gaz : la Pressure Swing Adsorption (PSA) 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_2 avec 2 à 5 % de CO, ou soit par méthanation. Dans ce dernier cas, on élimine d'abord une grande partie du CO2 en le faisant réagir avec une solution d'hydroxyde de Sodium (NaOH) : le CO_2 se dissout alors sous forme d'ions carbonates. Le CO et le CO_2 restant réagissent ensuite avec H_2 pour former du méthane.



Processus de fabrication de l'hydrogène pas vaporeformage du méthane.

D.5. Annexe 5

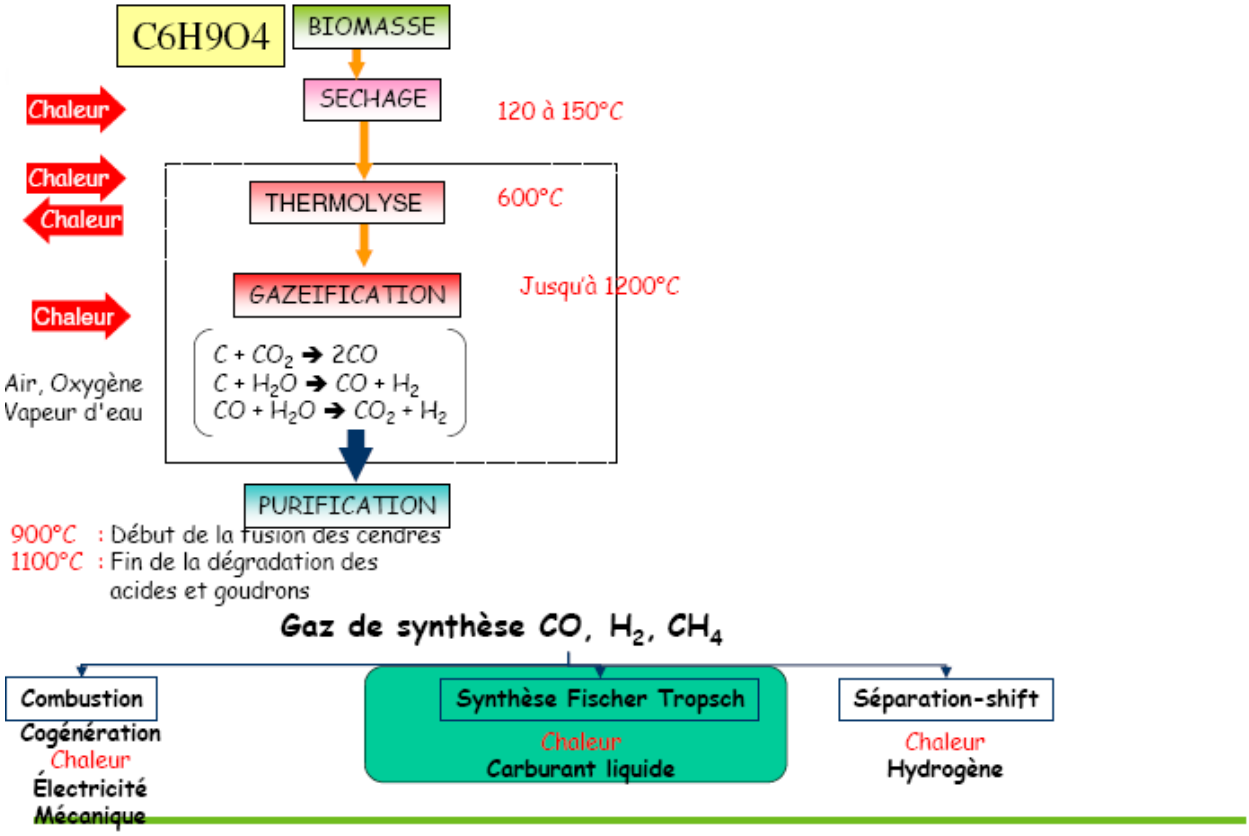


Figure 5 : Principe de la gazéification

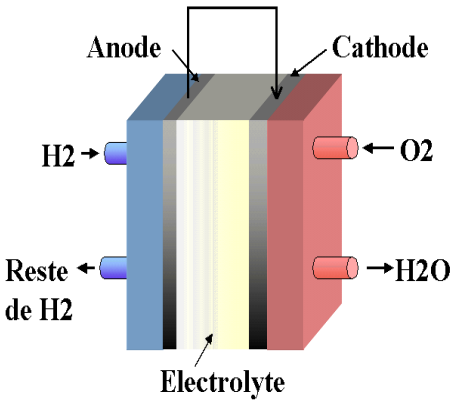
D.6. Annexe 6

Une pile à combustible permet de convertir directement de l'énergie chimique en énergie électrique. A la différence des moyens traditionnels de production de l'énergie, son rendement ne dépend pas du cycle de Carnot. Par ailleurs, le combustible est fourni en continu à la différence des piles traditionnelles (pile au Zinc). On peut ainsi obtenir du courant de façon continue.

L'un des intérêts de la pile à combustible est que les températures sont d'un plus faible niveau que dans les turbines ou les moteurs à combustion. Ceci permet entre autres d'éviter la formation de NOx. Cependant à ce niveau de température, la plupart des carburants carbonés traditionnels sont trop peu réactifs et seul l'hydrogène convient. Le méthanol peut aussi être utilisé dans les piles directes à méthanol, mais leurs performances restent pour le moment inférieures à celles des piles à hydrogène. Pour utiliser des combustibles type méthane ou autres alcools, il faut des températures de fonctionnement bien plus élevées : 800 à 1000°C. La réalisation de piles fonctionnant à de telles températures est problématique : on préfère donc utiliser de l'hydrogène

Chaque type de pile a sa structure géométrique propre, cependant les composants principaux restent les mêmes. Le cœur de la pile est constitué :

- des électrodes,
- de l'électrolyte,
- des backings (couche de diffusion entourant les électrodes),
- des plaques bipolaires.



Principe élémentaire d'une pile

L'agencement exact de ces composants entre eux ainsi que la nature des composants les constituant dépend du type de pile. Leur rôle reste cependant le même. Les deux réactions d'oxydoréductions se font dans la zone dite de "contact triple". Dans cette zone se trouvent l'électrolyte (à travers lequel passent les espèces ioniques), les électrodes (ou plus précisément le catalyseur avec un apport ou un départ d'électrons) et l'arrivée des réactifs gazeux. Cette zone que l'on peut voir comme un espace à deux dimensions est primordiale pour le bon fonctionnement de la pile.

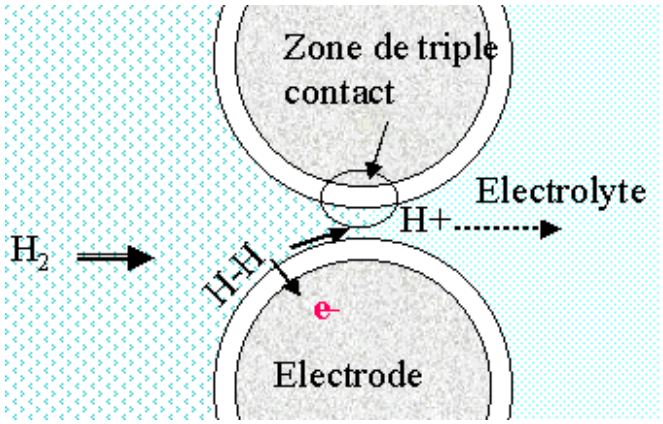


Figure 6 : Zone de triple contact

Caractéristiques de tous les types de piles existantes

Type de pile	AFC	PEMFC	DMFC	PAFC	MCFC	SOFC
Nom	Alkalin Fuel Cell	Polymer Exchange Membran Fuel Cell	Direct Methanol Fuel cell	Phosphoric Acid Fuel Cell	Molten Carbonate Fuel Cell	Solid Oxyd Fuel Cell
Electrolyte	Solution KOH	Membrane polymère conductrice de protons	Membrane polymère conductrice de protons	Acide phosphorique	Li_2CO_3 et KCO_3 fondu dans une matrice $LiAlO_2$	ZrO_2 et Y_2O_3
Ions dans l'électrolyte	OH^-	H^+	H^+	H^+	CO_3^{2-}	O^{2-}
Niveau de température	60-80°C	60-100°C	60-100°C	180-220°C	600-660°C	700-1000°C
Combustible	H_2	H_2 (pur ou reformé)	Méthanol	H_2 (pur ou reformé)	H_2 (pur ou reformé)	H_2 (pur ou reformé)
Oxydants	O_2 (pur)	Air	Air	Air	Air	Air
Domaines d'application	Spatial	Automobiles, Portable, Cogénération, Maritime	Portable	Cogénération	Cogénération Production centralisée d'électricité, Maritime (?)	Cogénération Production centralisée d'électricité Automobile (APU), Maritime (?)
Niveau de développement	Utilisée	Prototypes	Prototypes	Technologie mûre	Prototypes	Prototypes

D.7. Annexe 7

Tableau 2 : Teneur moyenne en cellulose, hémicellulose et lignine des différents constituants de la biomasse lignocellulosique.

Matériaux lignocellulosique	Cellulose (%)	Hemicellulose (%)	Lignine (%)
Bois dur	40-55	24-40	18-25
Bois tendre	45-50	25-35	25-35
Coques de noix	25-30	25-30	30-40
Epis de maïs	45	35	15
Herbes	25-40	35-50	30
Papier	85-99	0	0-15
Blé	30	50	15
Feuilles	15-20	80-85	0
Coton	80-95	5-20	0
Journal	40-55	25-40	18-30
Fumiers de bovin	1,6-4,7	1,4-3,3	2,7-5,7

D.8. Tableau : Vaporeformage de l'éthanol sur les catalyseurs à base de métaux nobles à hautes températures

Phase active	Support	Calcination	Précurseur	Préparation	T_R (°C)	P (bar)	M_{cat} (mg)	Réduction	H_2O/ETOH	Débit	Gaz porteur	Temps avant analyse	Conv, EtOH	H_2	Référence
Ru(1%)	Al_2O_3	pas de calcination	$Ru(NO)(NO_3)_3$	Imprégnation	700	1	100	H_2-300°C-2h, H_2-750°C-2h	3	D=340 ml/min			7%	SH_2=57%[a]	
Ru(3%)	Al_2O_3	pas de calcination	$Ru(NO)(NO_3)_3$	Imprégnation	700	1	100	H_2-300°C-2h, H_2-750°C-2h	3	D=340 ml/min			43%	SH_2= 86%[a]	
Ru(5%)	Al_2O_3	pas de calcination	$Ru(NO)(NO_3)_3$	Imprégnation	700	1	100	H_2-300°C-2h, H_2-750°C-2h	3	D=340 ml/min			38%	SH_2= 82%[a]	**26**
Ru(5%)	TiO_2	pas de calcination	$Ru(NO)(NO_3)_3$	Imprégnation	700	1	100	H_2-300°C-2h, H_2-750°C-2h	3	D=340 ml/min			17%	SH_2= 67%[a]	
Ru(5%)	MgO	pas de calcination	$Ru(NO)(NO_3)_3$	Imprégnation	700	1	100	H_2-300°C-2h, H_2-750°C-2h	3	D=340 ml/min			23%	SH_2= 75%[a]	
Pt(1%)	Al_2O_3	pas de calcination	$Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$	Imprégnation	700	1	100	H_2-300°C-2h, H_2-750°C-2h	3	D=340 ml/min	He		15%	SH_2=68%[a]	**26**
Pt(1%)	Al_2O_3	Air-700°C-5h	$Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$	Imprégnation	700	1	40	H_2 -300°C-1h	3	D=100 ml/min	N_2			PH_2=0,6 g/h.g_{cat}[c]	**27**
Pd (5,08%)	Al_2O_3			commercial	600	1	50		9 (P_{EtOH}=1,5KPa)	D=100ml/min	N_2	30 h	100%	SH_2=90%[d]	**171**
Pd	Al_2O_3	Air-700°C-5h	$Pd(NO_3)_3$	Imprégnation	700	1	40	H_2-300°C-1h	3	D=100 ml/min	N_2 (N_2/EtOH=4)			%H_2=55%[b]	**31**
Pd(1%)	Al_2O_3	pas de calcination	$Pd(NH_3)_2(NO_2)_2$	Imprégnation	700	1	100	H_2-300°C-2h + H_2-750°C-2h	3	D=340 ml/min	He		10%	SH_2=50%[a]	**26**
Ru(0,67%)	Al_2O_3	air-700°C-5h		Imprégnation	700	1	40	H_2-300°C-1h	3	D=100 ml/min	N_2			PH_2=0,3 g/h.g_{cat}[c]	**27**
Ru(1%)	Al_2O_3		commercial	commercial	600	1	27 à 53		10	ST=2,04 g,h/mol			43%	YH_2=0,25[e]	**28**
Pd(3%)	MgO	air-400°C-12h	$Pd(C_5H_7O_2)_2$	Imprégnation	650	1	10 à 60	H_2-725°C-1h	8,4	D=124 ml/min	N_2 (N_2/EtOH=3)	15h	6%	SH_2=67%[n-p]	**29**
Pd(0,5%)	Al_2O_3			Imprégnation	700	1	100		3	D=152,4 ml/min	N_2 (N_2/EtOH=7,8)		30%	% H_2=45%[b]	**25**
Pt(1%)	Al_2O_3			Imprégnation	700	1	100		3	D=152,4 ml/min	N_2 (N_2/EtOH=7,8)		13%	% H_2=47%[b]	
Pt(1%)	CeO_2/ZrO_2			Imprégnation	700	1	100		3	D=152,4 ml/min	N_2 (N_2/EtOH=7,8)		100%	% H_2=70%[b]	
Pd(1%)	CeO_2/ZrO_2			Imprégnation	700	1	100		3	D=152,4 ml/min	N_2 (N_2/EtOH=7,8)		40%	% H_2=60%[b]	
Rh(1%),	Al_2O_3			Imprégnation	700	1	100		3	D=152,4 ml/min	N_2 (N_2/EtOH=7,6)		90%	%H_2=70%[b]	
Rh(1%),	CeO_2/ZrO_2			Imprégnation	700	1	100		3	D=152,4 ml/min	N_2 (N_2/EtOH=7,6)		90%	%H_2=70%[b]	

Phase active	Support	Calcination	Précurseur	Préparation	T_R (°C)	P (bar)	M_{cat} (mg)	Réduction	H_2O/ETOH	Débit	Gaz porteur	Temps avant analyse	Conv, EtOH	H_2	Référence
Rh(2,24%)	MgO	650°C	$Rh(CH_3COCH=C(O-)CH_3]_3$	Imprégnation	650	1	10 à 60	H_2-650°C-1h	8,4	GHSV= 100000 h^{-1}		4h	44%	YH_2= 4,6[f]	
Rh(1,98%)	MgO	750°C	$Rh(CH_3COCH=C(O-)CH_3]_3$	Imprégnation	650	1	10 à 60	H_2-650°C-1h	8,4	GHSV= 100000 h^{-1}		4h	45%	YH_2= 4,7[f]	
Rh(2,02%)	MgO	850°C	$Rh(CH_3COCH=C(O-)CH_3]_3$	Imprégnation	650	1	10 à 60	H_2-650°C-1h	8,4	GHSV= 100000 h^{-1}		4h	32%	YH_2= 4,4[f]	
Rh(2,28%)	MgO	950°C	$Rh(CH_3COCH=C(O-)CH_3]_3$	Imprégnation	650	1	10 à 60	H_2-650°C-1h	8,4	GHSV= 100000 h^{-1}		4h	26%	YH_2= 4,5[f]	
Rh(5%)	MgO	650°C	$Rh(CH_3COCH=C(O-)CH_3]_3$	Imprégnation	650	1	10 à 60	H_2-650°C-1h	8,4	GHSV= 100000 h^{-1}		4h	100%	YH_2=4,7[f]	**30**
Rh(2,77%)	MgO	650°C	$Rh(NO_3)_3$	Imprégnation	650	1	10 à 60	H_2-650°C-1h	8,4	GHSV= 100000 h^{-1}		4h	10%	YH_2=3,6[f]	
Rh(5,35%)	MgO	650°C	$Rh(NO_3)_3$	Imprégnation	650	1	10 à 60	H_2-650°C-1h	8,4	GHSV= 100000 h^{-1}		4h	47%	YH_2=4,7[f]	
Rh(2,37%)	MgO	300°C	$Rh(NO_3)_3$	Imprégnation	650	1	10 à 60	H_2-650°C-1h	8,4	GHSV= 100000 h^{-1}		4h	10%	YH_2=3,3[f]	
Rh(0,16 %)	Mg(1%)/ $MgAl_2O_4/Al_2O_3$	700°C	$Mg(NO_3)_2$, $Al(NO_3)_3$, $Rh(NO_3)_3$	Co-Imprégnation	700	1	500	H_2	4	GHSV= 13400 h^{-1}	sans		100%	YH_2=4,41[f]	
Rh(0,16 %)	Mg(1%)/ $MgAl_2O_4/Al_2O_3$	700°C	$Mg(NO_3)_2$, $Al(NO_3)_3$, $Rh(NO_3)_3$	Co-Imprégnation	700	11	500	H_2	4	GHSV= 13400 h^{-1}	sans		100%	YH_2=2,74[f]	
Rh(2%)	Mg(1%)/ $MgAl_2O_4/Al_2O_3$	700°C	$Al(NO_3)_3$, $Rh(NO_3)_3$, $C_{10}H_{14}MgO_4$	Co-Imprégnation	700	11	500	H_2	4	GHSV= 13400 h^{-1}	sans		99%	YH_2=2,09[f]	
Rh(0,37%)	Mg(1%)/ $MgAl_2O_4/Al_2O_3$	700°C	$Rh(CH_3COCH=C(O-)CH_3]_3$, $Al(NO_3)_3$, $C_{10}H_{14}MgO_4$	Co-Imprégnation	700	11	500	H_2	4	GHSV= 13400 h^{-1}	sans		100%	YH_2=2,82[f]	**33**
Rh(0,25%)	Mg(1%)/ $MgAl_2O_4/Al_2O_3$	700°C	$RhCl_3$, $Al(NO_3)_3$, $C_{10}H_{14}MgO_4$	Co-Imprégnation	700	11	500	H_2	4	GHSV= 13400 h^{-1}	sans		100%	YH_2=2,15[f]	
Rh(0,35%)	Mg(1%)/ $MgAl_2O_4/Al_2O_3$	700°C	$RhCl_3$, $Al(NO_3)_3$, $C_{10}H_{14}MgO_4$	Co-Imprégnation	700	11	500	H_2	4	GHSV= 13400 h^{-1}	sans		100%	YH_2=2,27[f]	
Rh(0,82%)	Mg(1%)/ $MgAl_2O_4/Al_2O_3$	700°C	$RhCl_3$, $Al(NO_3)_3$, $C_{10}H_{14}MgO_4$	Co-Imprégnation	700	11	500	H_2	4	GHSV= 13400 h^{-1}	sans		100%	YH_2=2,83[f]	
Rh(1%)	Mg(1%)/ $MgAl_2O_4/Al_2O_3$	air-700°C-4h	$RhCl_3$, $Mg(CH_3COO)_2.4H_2O$	Imprégnation	675	2	250	H_2 (9L/h)-675°C-14h	4	WHSV=19,5h^{-1}		8h	78%	YH_2=2,35[g]	
Rh(1%)	Mg(1%)/ $MgAl_2O_4/Al_2O_3$	air-700°C-4h	$RhCl_3$, $Mg(CH_3COO)_2.4H_2O$	Imprégnation	675	2	250	H_2 (9L/h)-675°C-14h	4 (+ 1% molaire diéthylamine)	WHSV=19,5h^{-1}		8h	88%	YH_2=2,53[g]	
Rh(1%)	Mg(1%)/ $MgAl_2O_4/Al_2O_3$	air-700°C-4h	$RhCl_3$, $Mg(CH_3COO)_2.4H_2O$	Imprégnation	675	2	250	H_2 (9L/h)-675°C-14h	4 (+ 1% molaire acide acétique)	WHSV=19,5h^{-1}		8h	72%	YH_2=2,08[g]	**34**
Rh(1%)	Mg(1%)/ $MgAl_2O_4/Al_2O_3$	air-700°C-4h	$RhCl_3$, $Mg(CH_3COO)_2.4H_2O$	Imprégnation	675	2	250	H_2 (9L/h)-675°C-14h	4 (+ 1% molaire butanal)	WHSV=19,5h^{-1}		8h	86%	YH_2=2,6[g]	
Rh(1%)	Mg(1%)/ $MgAl_2O_4/Al_2O_3$	air-700°C-4h	$RhCl_3$, $Mg(CH_3COO)_2.4H_2O$	Imprégnation	675	2	250	H_2 (9L/h)-675°C-14h	4 (+ 1% molaire diéthyléther)	WHSV=19,5h^{-1}		8h	59%	YH_2=1,2[g]	

Phase active	Support	Calcination	Précurseur	Préparation	T_R (°C)	P (bar)	M_{cat} (mg)	Réduction	H_2O/ETOH	Débit	Gaz porteur	Temps avant analyse	Conv, EtOH	H_2	Référence
Rh(1%)	Mg(1%)/ $MgAl_2O_4/Al_2O_3$	air-700°C-4h	$RhCl_3$, $Mg(CH_3COO)_2.4H_2O$	Imprégnation	675	2	250	H_2 (9L/h)-675°C-14h	4 (+ 1% molaire butanol)	WHSV=19,5 h^{-1}		8h	64%	YH_2=1,42 [g]	**34**
Rh(1%)	Mg(1%)/ $MgAl_2O_4/Al_2O_3$	air-700°C-4h	$RhCl_3$, $Mg(CH_3COO)_2.4H_2O$	Imprégnation	675	2	250	H_2 (9L/h)-675°C-14h	4 (+ 1% molaire éthylacétate)	WHSV=19,5 h^{-1}		8h	57%	YH_2=0,97 [g]	
Rh(0,3%)	Al_2O_3	air-700°C-4h	$Rh(NO_3)_3$	Imprégnation	700	11	250	H_2-500°C-15h	4	GHSV=24000 h^{-1}	sans	24h	99,50%	PH_2=1 $g/h.g_{cat}$ [c]	**13**
Rh(0,3%)	Al_2O_3	air-700°C-4h	$RhCl_3$	Imprégnation	700	11	250	H_2-500°C-15h	4	GHSV=24000 h^{-1}	sans	24h	99,90%	PH_2=1,7 $g/h.g_{cat}$ [c]	
Rh(0,9%)	Al_2O_3	air-700°C-4h	$RhCl_3$	Imprégnation	700	11	250	H_2-500°C-15h	4	GHSV=24000 h^{-1}	sans	24h	99,10%	PH_2=2,2 $g/h.g_{cat}$ [c]	
Rh(0,9%)	Al_2O_3	air-700°C-4h	$RhCl_3$	Imprégnation	700	11	250	H_2-500°C-15h	4	GHSV=48000 h^{-1}	sans	24h	99,50%	PH_2=4,1 $g/h.g_{cat}$ [c]	
Rh(0,5%)	Al_2O_3	pas de calcination	$Rh(NO_3)_3$	Imprégnation	600	1	100	H_2-300°C-2h	3	D=340 ml/min	sans		5,00%	SH_2= 87% [n-p]	**26**
Rh(1%)	Al_2O_3	pas de calcination	$Rh(NO_3)_3$	Imprégnation	600	1	100	H_2-300°C-2h	3	D=340 ml/min	sans		14,00%	SH_2= 96% [n-p]	
Rh(2%)	Al_2O_3	pas de calcination	$Rh(NO_3)_3$	Imprégnation	600	1	100	H_2-300°C-2h	3	D=340 ml/min	sans		25%	SH_2= 96% [n-p]	
Rh(1%)	$Ce_{0,68}$-$Zr_{0,32}O_2$	air-700°C-4h	$Rh(NO_3)_3$	Imprégnation	600	1	200	H_2-500°C-1h	4	WHSV=22,54 h^{-1}	sans	7h	99%	YH_2=3,47 [g]	**32**
Rh(1%)	$Ce_{0,63}$-$Zr_{0,37}O_2$	air-700°C-4h	$Rh(NO_3)_3$	Imprégnation	600	1	200	H_2-500°C-1h	4	WHSV=22,54 h^{-1}	sans	7h	99%	YH_2=3,44 [g]	
Rh(1%)	$Ce_{0,5}$-$Zr_{0,5}O_2$	air-700°C-4h	$Rh(NO_3)_3$	Imprégnation	600	1	200	H_2-500°C-1h	4	WHSV=22,54 h^{-1}	sans	7h	100%	YH_2=3,63 [g]	
Rh(1%),	Al_2O_3	air-500°C-4h	$Rh(NO_3)_3$	Imprégnation	600	1	40		3	GHSV= 7500 h-1	N_2 (N_2/EtOH=4)			YH_2=2,7 [g]	**172**
Rh(1%),	Al_2O_3	air-700°C-4h	$Rh(NO_3)_3$	Imprégnation	600	1	40		3	GHSV= 7500 h-1	N_2 (N_2/EtOH=4)			YH_2=2,2 [g]	
Rh(1%)	Al_2O_3	air-700°C-4h	$RhCl_3$	Imprégnation	600	1	40		3	GHSV= 7500 h-1	N_2 (N_2/EtOH=4)			YH_2=4,2 [g]	
Rh(0,5%)	Al_2O_3	air-700°C-4h	$RhCl_3$	Imprégnation	600	1	40		3	GHSV= 7500 h-1	N_2 (N_2/EtOH=4)			YH_2=1,5 [g]	
Rh(1%),	Al_2O_3	air-700°C-5h	$Rh(NO_3)_3$, $Ce(NO_3)_6(NH_4)_2$	Imprégnation	600	1	40	H_2-300°C-1h	3	D=100 ml/min	N_2 (N_2/EtOH=4)			PH_2=2,2 $g/h.g_{cat}$ [c]	**27**
Rh(1%),	Ce(12%)-Al_2O_3	air-700°C-5h	$Rh(NO_3)_3$, $Ce(NO_3)_6(NH_4)_2$	Imprégnation	600	1	40	H_2-300°C-1h	3	D=100 ml/min	N_2 (N_2/EtOH=4)			PH_2=4,3 $g/h.g_{cat}$ [c]	
Rh(1%),	CeO_2	air-700°C-5h	$Rh(NO_3)_3$, $Ce(NO_3)_6(NH_4)_2$	Imprégnation	600	1	40	H_2-300°C-1h	3	D=100 ml/min	N_2 (N_2/EtOH=4)			PH_2=4 $g/h.g_{cat}$ [c]	
Rh(1%),	Ce(0,63)-Zr(0,37)	air-700°C-5h	$Rh(NO_3)_3$, $Ce(NO_3)_6(NH_4)_2$	Imprégnation	600	1	40	H_2-300°C-1h	3	D=100 ml/min	N_2 (N_2/EtOH=4)			PH_2=5,1 $g/h.g_{cat}$ [c]	
Rh(1%),	ZrO_2	air-700°C-5h	$Rh(NO_3)_3$, $Ce(NO_3)_6(NH_4)_2$	Imprégnation	600	1	40	H_2-300°C-1h	3	D=100 ml/min	N_2 (N_2/EtOH=4)			PH_2=0,5 $g/h.g_{cat}$ [c]	

D.9. Tableau : Vaporeformage de l'éthanol sur les catalyseurs à base de cuivre, de cobalt et de nickel à hautes températures (pression atmosphérique)

Phase active	Support	Calcination	Précurseur	Préparation	T_R (°C)	M_{cat} (mg)	Réduction	H_2O/ETOH	Débit	Gaz porteur	Temps avant analyse	Conv, EtOH	H_2	Référence
Cu(10%)	ZrO_2	750°C	$Cu(NO_3)_2.3H_2O$	Imprégnation	700	100		9,6	GHSV= 76000 h^{-1}	sans	17h	28%	YH_2=0,3[g]	**35**
Cu(10%)	ZrO_2-SiO_2	750°C	$Cu(NO_3)_2.3H_2O$	Imprégnation	700	100		9,6	GHSV= 76000 h^{-1}	sans	17h	43%	YH_2=0,4[g]	
Cu(9,1%)	Al_2O_3	air-700°C-5h	$Cu(NO_3)_2.3H_2O$	Imprégnation	700	40	H_2-300°C-1h	3	D=100 ml/min	N_2 (N_2/EtOH=4)			PH_2=0,4 g/g_{cat}.hC	**27**
(50%)Ce_2-(37,5%)$Zr_{1,5}$-(12,5%)$Co_{0,5}O_{8-\sigma}$	air-500°C-6h	$Ce(CH_3CO_2)_3$, $Zr(C_5H_7O_2)_4$, $Co(CH_3CO_2)_2$	sol-gel	540	160	H_2-440°C-12h	6 (éthanol)	GHSV=26000 h^{-1}	Ar/N_2	20h	60%	P_{H2}=0,13 g/ g_{cat}.h[c]	**36**
(50%)Ce_2-(37,5%)$Zr_{1,5}$-(12,5%)$Co_{0,5}O_{8-\sigma}$	air-500°C-6h	$Ce(CH_3CO_2)_3$, $Zr(C_5H_7O_2)_4$, $Co(CH_3CO_2)_2$	sol-gel	540	160	H_2-440°C-12h	6 (bioéthanol)	GHSV=26000 h^{-1}	Ar/N_2	20h	60%	P_{H2}=0,13 g/ g_{cat}.h[c]	
Ni (17%)	La_2O_3		$Ni(NO_3)_2.6H_2O$	Imprégnation	750	100	H_2-500°C-2h	3	F=160ml/min	He (He/EtOH=7)		100%	SH_2=96%[n-p]	**38**
Ni	La_2O_3/Al_2O_3	air-900°C-30h	$Ni(NO_3)_2$, $La(NO_3)_3$	Imprégnation	750	100	H_2-500°C-2h	3	F=87ml/min	He (He/EtOH=7)	160h	85%	SH_2=90%[n-p]	
Ni(17%)	La_2O_3	air-500°C-2h	$Ni(NO_3)_2.6H_2O$	Imprégnation	750	100	H_2-500°C-5h et H_2-750°C-2h	3	D=160 ml/min	He (He/EtOH=7)	20h	100%	SH_2= 90%[n-p]	
Ni(20%)	La_2O_3/Al_2O_3	sup:air-900°C-30h	$Ni(NO_3)_2$, $La(NO_3)_2$	Imprégnation	750	100	H_2-500°C-5h et H_2-750°C-2h	3	D=350ml/min	sans		73%	SH_2= 95%[n-p]	**40**
Ni(20%)	La_2O_3/Al_2O_3	sup:air-900°C-30h	$Ni(NO_3)_2$, $La(NO_3)_2$	Imprégnation	750	100	H_2-500°C-5h et H_2-750°C-2h	3	0.23 g.s.ml	sans		100%	SH_2= 95%[n-p]	
Ni(10%)	Al_2O_3	600°C-6h	$Ni(NO_3)_2$	Imprégnation	650		H_2(20%)/N_2-650°C-2h	8	LHSV:5 h^{-1}			100%	SH_2=78%[n-p]	**37**
Ni(10%)	MgO	600°C-6h	$Ni(NO_3)_2$	Imprégnation	650		H_2(20%)/N_2-650°C-2h	8	LHSV:5 h^{-1}			100%	SH_2=82%[n-p]	
Ni(10%)	La_2O_3	600°C-6h	$Ni(NO_3)_2$	Imprégnation	650		H_2(20%)/N_2-650°C-2h	8	LHSV:5 h^{-1}			100%	SH_2= 89%[n-p]	
Ni(10%)	ZnO	600°C-6h	$Ni(NO_3)_2$, $ZnCO_3$	Imprégnation	650		H_2(20%)/N_2-650°C-2h	8	LHSV:5 h^{-1}			100%	SH_2= 89%[n-p]	
Ni(19%)	MgO	vapeur -650°C-24h	$Ni(C_5H_7O_2)_2$, CH_3COOK	Imprégnation	650	15	H_2-727°C-1h	8,4	GHSV=80000 h^{-1}		20h	55%		**41**
Ni(19%)	MgO	air-650°C-24h	$Ni(C_5H_7O_2)_2$, CH_3COOK	Imprégnation	650	15	H_2-727°C-1h	8,4	GHSC=10000 h^{-1}		600h	100%		
K(1%)-Ni(18,7%)	MgO	400°C-12h	$Ni(C_5H_7O_2)_2$, CH_3COOK	Imprégnation	650	15	H_2-727°C-1h	8,4	GHSV=80000 h^{-1}		20h	50%		
Ni(21%)	MgO	air-400°C-24h	$Ni(NO_3)_2.6H_2O$	Imprégnation	650	10 à 60	H_2-725°C-1h	8,4	GHSV=40000 h^{-1}	N_2 (N_2/EtOH=3)	20h	48%	SH_2=95%[n-p]	**42**
K(1%)-Ni(21%)	MgO	air-400°C-12h	$Ni(NO_3)_2.6H_2O$	Imprégnation	650	10 à 60	H_2-725°C-1h	8,4	GHSV=40000 h^{-1}	N_2 (N_2/EtOH=3)	20h	60%	SH_2=95%[n-p]	

Phase active	Support	Calcination	Précurseur	Préparation	T_R (°C)	M_{cat} (mg)	Réduction	H_2O/ETOH	Débit	Gaz porteur	Temps avant analyse	Conv, EtOH	H_2	Référence
Ni21%)-Na(1%)	MgO	air-400°C-12h	$Ni(NO_3)_2.6H_2O$	Imprégnation	650	10 à 60	H_2-725°C-1h	8,4	GHSV=40000 h^{-1}	N_2 (N_2/EtOH=3)	20h	52%	SH_2=95%$^{n-p}$	**42**
Ni21%)-Li(1%)	MgO	air-400°C-12h	$Ni(NO_3)_2.6H_2O$	Imprégnation	650	10 à 60	H_2-725°C-1h	8,4	GHSV=40000 h^{-1}	N_2 (N_2/EtOH=3)	20h	85%	SH_2=91%$^{n-p}$	
Ni(20%)	MgO	air-400°C-24h	$Ni(OCOCH_3)_2$, CH_3COOK	Imprégnation	650	10 à 60	H_2-750°C-1h	8,4	GHSV=300000 h^{-1}	N_2 (N_2/EtOH=3)		10,36	YH_2=0,42^{g}	
K(1%)-Ni(20%)	MgO	air-400°C-12h	$Ni(OCOCH_3)_2$, CH_3COOK	Imprégnation	650	10 à 60	H_2-750°C-1h	8,4	GHSV=300000 h^{-1}	N_2 (N_2/EtOH=3)		10,42	YH_2=0,46^{g}	**43**
K(3%)-Ni(20%)	MgO	air-400°C-12h	$Ni(OCOCH_3)_2$, CH_3COOK	Imprégnation	650	10 à 60	H_2-750°C-1h	8,4	GHSV=300000 h^{-1}	N_2 (N_2/EtOH=3)		9,29	YH_2=0,39^{g}	
Ni(16%)	α- Al_2O_3	air-550°C-3h	$Ni(NO_3)_2.6H_2O$	Imprégnation	600	12	H_2(16%)/He-700°C-1h	3 (P_{EtOH}=0,05atm)	D=200 ml/min	He (He/EtOH=16)	5h	15%	%H_2= 0,06^{h}	
Ni(8%)	α- Al_2O_3	air-550°C-3h	$Ni(NO_3)_2.6H_2O$	Imprégnation	600	12	H_2(16%)/He-700°C-1h	3 (P_{EtOH}=0,05atm)	D=200 ml/min	He (He/EtOH=16)	5h	15%	%H_2= 0,05^{h}	**173**
Ni(16%)	γ-Al_2O_3	air-550°C-3h	$Ni(NO_3)_2.6H_2O$	Imprégnation	600	12	H_2(16%)/He-700°C-1h	3 (P_{EtOH}=0,05atm)	D=200 ml/min	He (He/EtOH=16)	5h	80%	%H_2= 0,48^{h}	
Ni(18%)	γ-Al_2O_3	air-550°C-3h	$Ni(NO_3)_2.6H_2O$	Imprégnation	600	12	H_2(16%)/He-700°C-1h	3 (P_{EtOH}=0,05atm)	D=200 ml/min	He (He/EtOH=16)	5h	80%	%H_2= 0,48^{h}	
Ni(9,7%)	Al_2O_3	air-700°C-5h	$Ni(NO_3)_2$	Imprégnation	600	40	H_2-300°C-1h	3	D=100 ml/min	N_2 (N_2/EtOH=4)			PH_2=0,6 g/h.g_{cat}^{c}	
Ni(10%)	Ce(12%)-Al_2O_3	air-700°C-5h	$Ni(NO_3)_2$, $Ce(NO_3)6(NH_4)_2$	Imprégnation	600	40	H_2-300°C-1h	3	D=100 ml/min	N_2 (N_2/EtOH=4)			PH_2=2,5 g/h.g_{cat}^{c}	
Ni(10%)	CeO_2	air-700°C-5h	$Ni(NO_3)_2$	Imprégnation	600	40	H_2-300°C-1h	3	D=100 ml/min	N_2 (N_2/EtOH=4)			PH_2=4,1 g/h.g_{cat}^{c}	**27**
Ni(10%)	Ce0,63-Zr0,37	air-700°C-5h	$Ni(NO_3)_2$	Imprégnation	600	40	H_2-300°C-1h	3	D=100 ml/min	N_2 (N_2/EtOH=4)			PH_2=4,4 g/h.g_{cat}^{c}	
Ni(10%)	ZrO_2	air-700°C-5h	$Ni(NO_3)_2$	Imprégnation	600	40	H_2-300°C-1h	3	D=100 ml/min	N_2 (N_2/EtOH=4)			PH_2=2,5 g/h.g_{cat}^{c}	
NiO(40%)-CeO_2(60%)		air-500°C-12h	$Ni(NO_3)_2.6H_2O$, $Ce(NO_3)_3$, $Zr(NO_3)_2.3H_2O$	Co-précipitation	550	677	H_2-500°C-6-7h	8	LHSV= 6 h^{-1}		5h	95%	%H_2=68%^{i}	
NiO(40%)-CeO_2(5,4%)-ZrO_2(54,6%)		air-500°C-12h	$Ni(NO_3)_2.6H_2O$, $Ce(NO_3)_3$, $Zr(NO_3)_2.3H_2O$	Co-précipitation	550	677	H_2-500°C-6-7h	8	LHSV= 6 h^{-1}		5h	95%	%H_2=68%^{i}	
NiO(40%)-CeO_2(30%)-ZrO_2(30%)		air-500°C-12h	$Ni(NO_3)_2.6H_2O$, $Ce(NO_3)_3$, $Zr(NO_3)_2.3H_2O$	Co-précipitation	550	677	H_2-500°C-6-7h	8	LHSV= 6 h^{-1}		5h	95%	%H_2=68%^{i}	**127**
NiO(30%)-CeO_2(35%)-ZrO_2(35%)		air-500°C-12h	$Ni(NO_3)_2.6H_2O$, $Ce(NO_3)_3$, $Zr(NO_3)_2.3H_2O$	Co-précipitation	550	677	H_2-500°C-6-7h	8	LHSV= 6 h^{-1}		5h	95%	%H_2=69%^{i}	
NiO(20%)-CeO_2(40%)-ZrO_2(40%)		air-500°C-12h	$Ni(NO_3)_2.6H_2O$, $Ce(NO_3)_3$, $Zr(NO_3)_2.3H_2O$	Co-précipitation	550	677	H_2-500°C-6-7h	8	LHSV= 6 h^{-1}		5h	95%	%H_2=68%^{i}	
Ni(10%)	ZrO_2	750°C	$Ni(NO_3)_2.6H_2O$	Imprégnation	700	100		6,4	GHSV= 76000 h-1	sans	16h	100%	YH_2=4,5^{g}	**35**
Ni(10%)	ZrO_2-SiO_2	750°C	$Ni(NO_3)_2.6H_2O$	Imprégnation	700	100		6,4	GHSV= 76000 h-1	sans	16h	100%	YH_2=4,5^{g}	

Phase active	Support	Calcination	Précurseur	Préparation	T_R (°C)	M_{cat} (mg)	Réduction	H_2O/ETOH	Débit	Gaz porteur	Temps avant analyse	Conv, EtOH	H_2	Référence
NiO(15%)-ZnO-ZrO2(31%)		air-500°C-3h	$Ni(NO_3)_2.6H_2O$, $Zn(NO_3)_2.6H_2O$; $Zr(NO_3)_2.3H_2O$	Co-précipitation	650	1 ml		5	LHSV=4,8 h-1		60h	100%	$\%H_2$=73%[b]	**174**
Ni(13,9%)	Nb_2O_6	500°C	$Ni(NO_3)_2$	Imprégnation	600	100	H_2/He(10/90) - 500°C- 1h	1,5	D=40ml/min	He (He/EtOH=40)		90%	$\%H_2$=50%[b]	**58**
Cu(1,5%)-Ni(13,1%)	ZSM-5	air-400 °C-15 h	$Ni(NO_3)_2.6H_2O$;$Cu(NO_3)_2.3H_2O$	Imprégnation	600	315	H_2 -550 °C-4.5 h	3,7 (0.075 mL/min)	WHSV=12,7 h^{-1}	N_2	3h	100%	SH_2=67%[d]	**44**
Cu(1,5%)-Ni(13,1%)	Al2O3	air-400 °C-15 h	$Ni(NO_3)_2.6H_2O$;$Cu(NO_3)_2.3H_2O$	Imprégnation	600	315	H_2 -550 °C-4.5 h	3,7 (0.075 mL/min)	WHSV=12,7 h^{-1}	N_2	3h	99%	SH_2=50,1%[d]	
Cu(1,5%)-Ni(13,1%)	SBA-15	air-400 °C-15 h	$Ni(NO_3)_2.6H_2O$;$Cu(NO_3)_2.3H_2O$	Imprégnation	600	315	H_2 -550 °C-4.5 h	3,7 (0.075 mL/min)	WHSV=12,7 h^{-1}	N_2	3h	95%	SH_2=79%[d]	
Cu(1,5%)-Ni(13,1%)	MCM-41;	air-400 °C-15 h	$Ni(NO_3)_2.6H_2O$;$Cu(NO_3)_2.3H_2O$	Imprégnation	600	315	H_2 -550 °C-4.5 h	3,7 (0.075 mL/min)	WHSV=12,7 h^{-1}	N_2	3h	100%	SH_2=71%[d]	
Cu(1,5%)-Ni(13,1%)	SiO2	air-400 °C-15 h	$Ni(NO_3)_2.6H_2O$;$Cu(NO_3)_2.3H_2O$	Imprégnation	600	315	H_2 -550 °C-4.5 h	3,7 (0.075 mL/min)	WHSV=12,7 h^{-1}	N_2	3h	100%	SH_2=72%[d]	
Ni(1,7%)	SiO2	air-400 °C-15 h	$Ni(NO_3)_2.6H_2O$;$Cu(NO_3)_2.3H_2O$	Imprégnation	600	315	H_2 -550 °C-4.5 h	3,7 (0.075 mL/min)	WHSV=12,7 h^{-1}	N_2	3h	99,90%	SH_2: 61%[d]	**45**
Cu(1,7%)-Ni(1,7%)	SBA-15	air-400 °C-15 h	$Ni(NO_3)_2.6H_2O$;$Cu(NO_3)_2.3H_2O$	Imprégnation	600	315	H_2 -550 °C-4.5 h	3,7 (0.075 mL/min)	WHSV=12,7 h^{-1}	N_2	3h	95,90%	SH_2:65%[d]	
Cu(2,3%)-Ni(2,5%)	SBA-15	air-400 °C-15 h	$Ni(NO_3)_2.6H_2O$;$Cu(NO_3)_2.3H_2O$	synthèse direct	600	315	H_2 -550 °C-4.5 h	3,7 (0.075 mL/min)	WHSV=12,7 h^{-1}	N_2	3h	87%	SH_2:53%[d]	
Cu(1,8%)-Ni(3,3%)	SBA-15	air-400 °C-15 h	$Ni(NO_3)_2.6H_2O$;$Cu(NO_3)_2.3H_2O$	Imprégnation	600	315	H_2 -550 °C-4.5 h	3,7 (0.075 mL/min)	WHSV=12,7 h^{-1}	N_2	3h	99%	SH_2:69%[d]	
Cu(2,8%)-Ni(4,2%)	SBA-15	air-400 °C-15 h	$Ni(NO_3)_2.6H_2O$;$Cu(NO_3)_2.3H_2O$	synthèse direct	600	315	H_2 -550 °C-4.5 h	3,7 (0.075 mL/min)	WHSV=12,7 h^{-1}	N_2	3h	86%	SH_2:62%[d]	
Cu(2%)-Ni(6,6%)	SBA-15	air-400 °C-15 h	$Ni(NO_3)_2.6H_2O$;$Cu(NO_3)_2.3H_2O$	Imprégnation	600	315	H_2 -550 °C-4.5 h	3,7 (0.075 mL/min)	WHSV=12,7 h^{-1}	N_2	3h	100%	SH_2:77,2%[d]	

D.10. Tableau : Vaporeformage de l'éthanol sur les catalyseurs à base de métaux nobles à basses températures (pression atmosphérique)

Phase active	Support	Calcination	Précurseur	Préparation	T_R (°C)	M_{cat} (mg)	Réduction	H_2O/ETOH	Débit	Gaz porteur	Temps avant analyse	Conv, EtOH	H_2	Référence
Ru(2,5%)	Al_2O_3	195°C-sous vide-6 h	$(PPh_4)_2Ru_5Pt(CO)_{15}$		500	50	H_2-800°C-1h	10	GHSV=360000 h^{-1}	N_2		100%	YH_2=5,3[f]	**47**
Ru(5%)	Al_2O_3		commercial	Imprégnation	500	50	H_2-800°C-1h	10	GHSV=360000 h^{-1}	N_2		2%	YH_2=0,3[f]	
Ru(2,5%)-Pt(1%)	Al_2O_3	195°C-sous vide-6 h	$[PPh_4]_2[Ru_5PtC(CO)_{15}]$		500	50	H_2-800°C-1h	10	GHSV=360000 h^{-1}	N_2		100%	YH_2=4,6[f]	
Ru(5%)-Pt(2%)	Al_2O_3	air-450°C-5h	$RuCl_3$, H_2PtCl_6	Imprégnation	500	50	H_2-800°C-1h	10	GHSV=360000 h^{-1}	N_2 (300ml/min)		62%	YH_2=0,3[f]	
Pt(1%)	Al_2O_3			Imprégnation	500	100		3	D=152,4 ml/min	N_2 (N_2/EtOH=7,8)		100%	% H_2=5%[b]	**25**
Pt(1%)	CeO_2/ZrO_2			Imprégnation	500	100		3	D=152,4 ml/min	N_2 (N_2/EtOH=7,8)		30%	% H_2=73%[b]	
Pt(1%)	Al_2O_3		H_2PtCl_6	Imprégnation	450	50		3		Ar (60ml/min)	100 min	94%	SH_2= 5,7%[j]	**48**
Pt(1%)	Al_2O_3 (25%)/ ZrO_2 (75%)		H_2PtCl_6	Imprégnation	450	50		3		Ar (60ml/min)	100 min	77,80%	SH_2=42%[j]	
Pt(1%)	ZrO_2		H_2PtCl_6	Imprégnation	450	50		3		Ar (60ml/min)	100 min	45,60%	SH_2=42,3%[j]	
Pt(1%)	Al_2O_3	O_2-200°C-20min	H_2PtCl_6	Imprégnation	450	50	H_2 -400°C-1h	3	D=60 ml/min	Ar (60ml/min)	100 min		SH_2=6%[j]	**46**
Ru(1%)	Al_2O_3	O_2-200°C-20min	$RuCl_3$	Imprégnation	450	50	H_2-400°C-1h	3	D=60 ml/min	Ar (60ml/min)	100 min		SH_2=69%[j]	
Pd(1%)	Al_2O_3	O_2-200°C-20min	$PdCl_2$	Imprégnation	450	50	H_2-400°C-1h	3	D=60 ml/min	Ar (60ml/min)	100 min		SH_2=37%[j]	
Ir(1%)	Al_2O_3	O_2-200°C-20min	H_2IrCl_6,$6H_2O$	Imprégnation	450	50	H_2-400°C-1h	3	D=60 ml/min	Ar (60ml/min)	100 min		SH_2=42%[j]	
Pd(1%)	CeO_2	O_2-200°C-20min	$PdCl_2$	Imprégnation	450	50	H_2-400°C-1h	3	D=60 ml/min	Ar (60ml/min)	100 min	16%	SH_2=18%[j]	
Ir(1%)	CeO_2	O_2-200°C-20min	H_2IrCl_6,$6H_2O$	Imprégnation	450	50	H_2-400°C-1h	3	D=60 ml/min	Ar (60ml/min)	80 min	33%	SH_2=25%[j]	
Ru(1%)	CeO_2	O_2-200°C-20min	$RuCl_3$	Imprégnation	450	50	H_2-400°C-1h	3	D=60 ml/min	Ar (60ml/min)	100 min	25%	SH_2=23%[j]	
Pt(1%)	CeO_2	O_2 -200°C-20min	H_2PtCl_6	Imprégnation	450	50	H_2-400°C-1h	3	D=60 ml/min	Ar (60ml/min)	100 min	87%	SH_2=40%[j]	
Pt(1%)	CeO_2	350°C-4h	$Ce(NO_3)_3$, $Pt(NO_3)_2$	Précipitation, imprégnation	300	33		33	D=10 ml/min	N_2 (10ml/min)		5%	-	**170**

Phase active	Support	Calcination	Précurseur	Préparation	T_R (°C)	M_{cat} (mg)	Réduction	H_2O/ETOH	Débit	Gaz porteur	Temps avant analyse	Conv, EtOH	H_2	Référence
	CeO_2	air-400°C-2h			500	20	H_2 -500°C-1h	2	W/F=0,02 g.s/ml	N_2	6h	60%	SH_2=70%[b]	**162**
Pt(1,5%)	CeO_2	air-400°C-2h	H_2PtCl_6	Imprégnation	500	20	H_2 -500°C-1h	2	W/F=0,02 g.s/ml	N_2	6h	10%	SH_2=20%[b]	
Pd(1%)	C			commercial	330	300 à 1000		8	WHSV=4000 ml/h,g	He (He/EtOH=1)		100%	%H_2vol =12,8%[k]	**51**
Ir(2%)	CeO_2	air-400°C-5h	H_2IrCl_6,6H_2O	Déposition-précipitation	400	200	5%H_2/He-400°C-3h	9	GHSV=11000 ml/ g_{cat}.h	He (He/EtOH=40)		100%	SH_2=85%[l]	**50**
Ir (2%)	CeO_2	air-400°C-5h	H_2IrCl_6,6H_2O	Déposition-précipitation	450	300	5%H_2/He-400°C-3h	3	GHSV=6000 ml/ g .h	He	27h	100%	%H2=61%[i]	**49**
Rh(2%)	Ce(0,8)-Zr(0,2)	air-500°C-6h	$ZrO(NO_3)_2$, $Ce(NO_3)_3$, $Rh(NO_3)_3$	Imprégnation, Co-précipitation (support)	450	6	H_2(10%)/N_2-350°C-1h	8	GHSV=2000000 ml/h.g_{cat}	N_2 (N_2/EtOH=9)	480 min	30%	YH_2=2[f]	**53**
Rh(1%),	Al_2O_3	O_2 -200°C-20min	$RhCl_3$	Imprégnation	450	50	H_2-400°C-1h	3	D=60 ml/min	Ar(60ml/min)	100 min		SH_2=55%[j]	**46**
Rh(1%),	CeO_2	O_2 -200°C-20min	$RhCl_3$	Imprégnation	450	50	H_2-400°C-1h	3	D=60 ml/min	Ar(60ml/min)	100min	57%	SH_2=71%[j]	
Rh(2%)	(0,8)CeO_2-(0,2)ZrO_2	air-500°C-6h	$ZrO(NO_3)_2$, $Ce(NO_3)_3$, $Rh(NO_3)_3$	Imprégnation, Co-précipitation (support)	450	50	H_2(10%)/N_2-350°C-1h	8	133000 ml/gcat.h	N_2		100%	YH_2= 4,3[g]	
Rh(2%)	(0,6)CeO_2-(0,4)ZrO_2	air-500°C-6h	$ZrO(NO_3)_2$, $Ce(NO_3)_3$, $Rh(NO_3)_3$	Imprégnation, Co-précipitation (support)	450	50	H_2(10%)/N_2-350°C-1h	8	133000 ml/gcat.h	N_2		100%	YH_2= 4[g]	
Rh(2%)	(0,4)CeO_2-(0,6)ZrO_2	air-500°C-6h	$ZrO(NO_3)_2$, $Ce(NO_3)_3$, $Rh(NO_3)_3$	Imprégnation, Co-précipitation (support)	450	50	H_2(10%)/N_2-350°C-1h	8	133000 ml/gcat.h	N_2		100%	YH_2= 3,8[g]	**55**
Rh(2%)	(0,2)CeO_2-(0,8)ZrO_2	air-500°C-6h	$ZrO(NO_3)_2$, $Ce(NO_3)_3$, $Rh(NO_3)_3$	Imprégnation, Co-précipitation (support)	450	50	H_2(10%)/N_2-350°C-1h	8	133000 ml/gcat.h	N_2		95%	YH_2= 3,6[g]	
Rh(2%)	(0,2)CeO_2-(0,8)ZrO_2	air-500°C-6h	$ZrO(NO_3)_2$, $Ce(NO_3)_3$, $Rh(NO_3)_3$	Imprégnation, Co-précipitation (support)	350	50	H_2(10%)/N_2-350°C-1h	8	480000 ml/gcat.h	N_2	300 min	8%	YH_2= 3,6[g]	
Rh(2%)	CeO_2	680°C-8h	$RhCl_3$, $ZrO(NO_3)_2$, $Ce(NO_3)_3$,	Précipitation, Imprégnation	450		H_2(10%)/Ar-320°C-1h	8	D=3,77 L/h	Ar (Ar/EtOH=34)	90 min	100%	%H_2=69,1%[b]	
Rh(2%)	ZrO_2	680°C-8h	$RhCl_3$, $ZrO(NO_3)_2$, $Ce(NO_3)_3$,	Précipitation, Imprégnation	450		H_2(10%)/Ar-320°C-1h	8	D=0,77 L/h	Ar (Ar/EtOH=34)	90 min	100%	%H_2=71,7%[b]	**52**
Rh(2%)	CeO_2(1)-ZrO_2(0,25)	680°C-8h	$RhCl_3$, $ZrO(NO_3)_2$, $Ce(NO_3)_3$,	Précipitation, Imprégnation	450		H_2(10%)/Ar-320°C-1h	8	D=0,77 L/h	Ar (Ar/EtOH=34)	90 min	100%	%H_2=70,3%[b]	
Rh(2%)	CeO_2(1)-ZrO_2(0,5)	680°C-8h	$RhCl_3$, $ZrO(NO_3)_2$, $Ce(NO_3)_3$,	Précipitation, Imprégnation	450		H_2(10%)/Ar-320°C-1h	8	D=0,77 L/h	Ar (Ar/EtOH=34)	90 min	100%	%H_2=69,2%[b]	
Rh(2%)	CeO_2(1)-ZrO_2(1)	680°C-8h	$RhCl_3$, $ZrO(NO_3)_2$, $Ce(NO_3)_3$,	Précipitation, Imprégnation	450		H_2(10%)/Ar-320°C-1h	8	F=0,77 L/h	Ar (Ar/EtOH=34)	90 min	100%	%H_2=70,3%[b]	
Rh(1%),	Al_2O_3			Imprégnation	450	100		3	D=152,4 ml/min	N_2 (N_2/EtOH=7,6)		100%	%H_2=25%[b]	**25**
Rh(1%),	CeO_2/ZrO_2			Imprégnation	450	100		3	D=152,4 ml/min	N_2 (N_2/EtOH=7,6)		60%	%H_2=65%[b]	

Phase active	Support	Calcination	Précurseur	Préparation	T_R (°C)	M_{cat} (mg)	Réduction	H_2O/ETOH	Débit	Gaz porteur	Temps avant analyse	Conv, EtOH	H_2	Référence
Rh(1%),	Ce(0,13)-Zr(0,87)		$ZrO(NO_3)_2$, $Ce(NO_3)_3$, $Rh(NO_3)_3$	Imprégnation, Co-précipitation(support)	450	50	H_2(10%)/N_2-350°C-1h	8	85320 ml/gcat.h	N_2		100%	YH_2= 3,5[g]	
Rh(1%),	ZrO_2		$Rh(NO_3)_3$	Imprégnation, Co-précipitation(support)	450	50	H_2(10%)/N_2-350°C-1h	8	85320 ml/gcat.h	N_2		42%	YH_2= 1,4[g]	
Rh(1%),	Al_2O_3		$Rh(NO_3)_3$	Imprégnation, Co-précipitation(support)	450	50	H_2(10%)/N_2-350°C-1h	8	85320 ml/gcat.h	N_2		98%	YH_2= 1,2[g]	
Rh(1%),	$MgAl_2O_4$		$Rh(NO_3)_3$	Imprégnation, Co-précipitation(support)	450	50	H_2(10%)/N_2-350°C-1h	8	85320 ml/gcat.h	N_2		74%	YH_2=1,8[g]	
Rh(3%),	Ce(0,13)-Zr(0,87)		$ZrO(NO_3)_2$, $Ce(NO_3)_3$, $Rh(NO_3)_3$	Imprégnation, Co-précipitation(support)	450	50	H_2(10%)/N_2-350°C-1h	8	85320 ml/gcat.h	N_2		100%	YH_2=2,7[g]	
Rh(1%),	Ce(0,8)-Zr(0,2)	Cat=500°C Sup=TA	$ZrO(NO_3)_2$, $Ce(NO_3)_3$, $Rh(NO_3)_3$	Imprégnation, Co-précipitation(support)	450	50	H_2(10%)/N_2-350°C-1h	8	85320 ml/gcat.h	N_2		80%	YH_2=3,6[g]	**54**
Rh(2%),	Ce(0,8)-Zr(0,2)	Cat:500°C Sup=TA	$ZrO(NO_3)_2$, $Ce(NO_3)_3$, $Rh(NO_3)_3$	Imprégnation, Co-précipitation(support)	450	50	H_2(10%)/N_2-350°C-1h	8	85320 ml/gcat.h	N_2		100%	YH_2=4,3[g]	
Rh(5%),	Ce(0,8)-Zr(0,2)	Cat=500°C Sup=TA	$ZrO(NO_3)_2$, $Ce(NO_3)_3$, $Rh(NO_3)_3$	Imprégnation, Co-précipitation(support)	450	50	H_2(10%)/N_2-350°C-1h	8	85320 ml/gcat.h	N_2		100%	YH_2=2,8[g]	
Rh(2%),	Ce(0,8)-Zr(0,2)	Cat=500°C Sup=500°C	$ZrO(NO_3)_2$, $Ce(NO_3)_3$, $Rh(NO_3)_3$	Imprégnation, Co-précipitation(support)	450	50	H_2(10%)/N_2-350°C-1h	8	85320 ml/gcat.h	N_2		100%	YH_2=3,5[g]	
Rh(2%),	Ce(0,8)-Zr(0,2)	Cat=500°C Sup=800°C	$ZrO(NO_3)_2$, $Ce(NO_3)_3$, $Rh(NO_3)_3$	Imprégnation, Co-précipitation(support)	450	50	H_2(10%)/N_2-350°C-1h	8	85320 ml/gcat.h	N_2		100%	YH_2=3,5[g]	
Rh(2%),	Ce(0,8)-Zr(0,2)	Cat=800°C Sup=800°C	$ZrO(NO_3)_2$, $Ce(NO_3)_3$, $Rh(NO_3)_3$	Imprégnation, Co-précipitation(support)	450	50	H_2(10%)/N_2-350°C-1h	8	85320 ml/gcat.h	N_2		84%	YH_2=3,5[g]	
Ni(5%)-Rh(1%)	CeO_2	450°C-3h	$Ni(NO_3)_2$, CeO_2 commercial, $RhCl_3$	Imprégnation	320	500	H_2(10%)/Ar-435°C-2h	4	GHSV= 44000 h^{-1}	Air/Ar (T_{gazs}/EtOH=10)		35%	SH_2=50%[b]	**56**

D.11. Tableau : Vaporeformage de l'éthanol sur les catalyseurs à base de cuivre et de cobalt à basses températures (pression atmosphérique)

Phase active	Support	Calcination	Précurseur	Préparation	T_R (°C)	M_{cat} (mg)	Réduction	H_2O/ETOH	Débit	Gaz porteur	Temps avant analyse	Conv, EtOH	H_2	Référence
Cu(10,4%)	ZnO	air-400°C-6h	$Cu(NO_3)_2.3H_2O$	Imprégnation	400	100	H_2-400°C-6h	13	GHSV= 5000 h^{-1}	Ar (Ar/EtOH=70)	26h	18,50%	YH_2=0,2[g]	**57**
CuO(54%-Cr_2O_3(14%)-Al_2O_3(19.5%)-ZnO(11%)			commercial	Co-précipitation	300	1000	10%H_2 /Ar-250°C-3h + 50%H_2 /Ar-250°C-1h	18,5	W/F=1.8-2.5 g.h/mol	N_2 (N_2/EtOH=17,5)		22,70%	YH_2=2[f]	**175**
CuO(48%--ZnO(22.5%)-Al_2O_3(17%)-CaO(7%)			commercial	Co-précipitation	300	1000	10%H_2 /Ar-250°C-3h + 50%H_2 /Ar-250°C-1h	18,5	W/F=1.8-2.5 g.h/mol	N_2 (N_2/EtOH=17,5)		38,90%	YH_2=2.3[f]	
Cu(20%)	CeO_2	air-250°C-3h	$Cu(NO_3)_2.3H_2O$; $Ce(NO_3)_3.6H_2O$	Co-précipitation	320	50	10%H_2/Ar-300°C-1h	0		Ar (20 ml/min)		55,90%	YH_2=1,33[f]	**59**
Cu(20%)	CeO_2	air-250°C-3h	$Cu(NO_3)_2.3H_2O$; $Ce(NO_3)_3.6H_2O$	Co-précipitation	320	50	10%H_2/Ar-300°C-1h	5		Ar (20 ml/min)		95,70%	YH_2=1,69[f]	
Cu(20%)	CeO_2	air-250°C-3h	$Cu(NO_3)_2.3H_2O$; $Ce(NO_3)_3.6H_2O$	Co-précipitation	320	50	10%H_2/Ar-300°C-1h	10		Ar (20 ml/min)		75,50%	YH_2=1,75[f]	
Cu(20%)	CeO_2	air-250°C-3h	$Cu(NO_3)_2.3H_2O$; $Ce(NO_3)_3.6H_2O$	CuO et CeO_2 séparé dans réacteur	320	50	10%H_2/Ar-300°C-1h	5		Ar (20 ml/min)		89,70%	YH_2=1,56[f]	
Cu(20%)	Al_2O_3	air-250°C-3h	$Cu(NO_3)_2.3H_2O$	Imprégnation	300	32	10%H_2/Ar-300°C-1h	5		Ar (20 ml/min)		98%	YH_2=1,2[f]	
Cu(20%)	Al_2O_3 traité avec KOH	air-250°C-3h	$Cu(NO_3)_2.3H_2O$	Imprégnation	350	32	10%H_2/Ar-300°C-1h	5		Ar (20 ml/min)		100%	YH_2=1,5[f]	
Cu(14,9%)	Nb_2O_5	air - 550°C - 2h	$Cu(NO_3)_2$, $3H_2O$;	Imprégnation	250	100	H_2/He(10/90) - 500°C-1h	3	D=90ml/min	He(He/EtOH=3,6)		%EtOH=65%	%H_2=12%[h]	**58**
Co (7,4%)	SiO_2	air-500°C-3h	$Co(NO_3)_2.6H_2O$	Imprégnation	400	300	H_2-500°C-3h	4,2 (P_{EtOH}=1,7KPa)	W/F=0,45 g.s/ ml	He(40ml/min)		100%	%H_2=63%[b]	**11**
Co (7,4%)	Al_2O_3	air-500°C-3h	$Co(NO_3)_2.6H_2O$	Imprégnation	400	300	H_2-500°C-3h	4,2 (P_{EtOH}=1,7KPa)	W/F=0,45 g.s/ ml	He(40ml/min)		100%	%H_2=67%[b]	
Co (7,4%)	MgO	air-500°C-3h	$Co(NO_3)_2.6H_2O$	Imprégnation	400	300	H_2-500°C-3h	4,2 (P_{EtOH}=1,7KPa)	W/F=0,45 g.s/ ml	He(40ml/min)		100%	%H_2=65%[b]	
Co (7,4%)	ZrO_2	air-500°C-3h	$Co(NO_3)_2.6H_2O$	Imprégnation	400	300	H_2-500°C-3h	4,2 (P_{EtOH}=1,7KPa)	W/F=0,45 g.s/ ml	He(40ml/min)		100%	%H_2=65%[b]	
Co (7,4%)	C	air-500°C-3h	$Co(NO_3)_2.6H_2O$	Imprégnation	350	300	H_2-500°C-3h	4,2 (P_{EtOH}=1,7KPa)	W/F=0,45 g.s/ ml	He(40ml/min)		100%	%H_2=58%[b]	
Co(10%)	Al_2O_3	air-500°C-3h	$Co(NO_3)_2.6H_2O$	Imprégnation	350	250	H_2(5%)/He-400°C-2h	3	GHSV=150000 h^{-1}	He (He/EtOH=6)			SH_2=0%[n]	**16**
Co(10%)	TiO_2	air-500°C-3h	$Co(NO_3)_2.6H_2O$	Imprégnation	350	250	H_2(5%)/He-400°C-2h	3	GHSV=150000 h^{-1}	He (He/EtOH=6)			SH_2=0%[n]	
Co(10%)	ZrO_2	air-500°C-3h	$Co(NO_3)_2.6H_2O$	Imprégnation	350	250	H_2(5%)/He-400°C-2h	3	GHSV=150000 h^{-1}	He (He/EtOH=6)			SH_2=5%[n]	
Co(5%)	ZrO_2	air-500°C-3h	$Co(NO_3)_2.6H_2O$	Imprégnation	350	250	H_2(5%)/He-400°C-2h	10	GHSV=250000 h^{-1}	He (He/EtOH=1,5)			SH_2=5%[n]	
Co(10%)	ZrO_2	air-500°C-3h	$Co(NO_3)_2.6H_2O$	Imprégnation	350	250	H_2(5%)/He-400°C-2h	10	GHSV=250000 h^{-1}	He (He/EtOH=1,5)			SH_2=16%[n]	

Phase active	Support	Calcination	Précurseur	Préparation	T_R (°C)	M_{cat} (mg)	Réduction	H_2O/ETOH	Débit	Gaz porteur	Temps avant analyse	Conv, EtOH	H_2	Référence
Co(5%)	ZrO_2	air-500°C-3h	$Co(NO_3)_2.6H_2O$	Imprégnation	350	250	H_2(5%)/He-400°C-2h	10	GHSV=250000 h^{-1}	He (He/EtOH=1,5)			SH_2=16%[n]	**16**
Co(10%)	ZrO_2	air-500°C-3h	$Co(NO_3)_2.6H_2O$	Imprégnation	350	250	H_2(5%)/He-400°C-2h	10	GHSV=5000 h^{-1}	He (He/EtOH=75)		100%	SH_2=32%[n]	
Co(8,6%)	Al_2O_3	air-600°C-6h	$Co(NO_3)_2.6H_2O$	Imprégnation	400	80-167	H_2(40ml/min)-650°C-2h	3		N_2 (N_2/EtOH+H_2O=1)	400min	>90%	%H_2=67%[i]	
Co(7,8%)	SiO_2	air-600°C-6h	$Co(NO_3)_2.6H_2O$	Imprégnation	400	80-167	H_2(40ml/min)-650°C-2h	3		N_2 (N_2/EtOH+H_2O=1)	400min	>90%	% H_2=75%[i]	**63**
Co(18%)	MgO	air-600°C-6h	$Co(NO_3)_2.6H_2O$	Imprégnation	400	80-167	H_2(40ml/min)-650°C-2h	3		N_2 (N_2/EtOH+H_2O=1)	400min	>90%	% H_2=80%[i]	
Co(18%)	Al_2O_3	air-550°C-5h	$Co(NO_3)_2$	Imprégnation	400	150	H_2 (30mL/min)-600°C-1 h	3	2,5 ml/h	N_2	6h	70%	%H_2=56%[b]	
Co(20%)-Pt(0,3%)	Al_2O_3	air-550°C-4h	$Co(NO_3)_2$, H_2PtCl_6	Imprégnation	400	150	H_2 (30mL/min)-600°C-1 h	3	2,5 ml/h	N_2	6h	70%	%H_2=56%[b]	
Co(22%)-Pd(0,3%)	Al_2O_3	air-550°C-4h	$Co(NO_3)_2$, $PdCl_2$	Imprégnation	400	150	H_2 (30mL/min)-600°C-1 h	3	2,5 ml/h	N_2	6h	70%	%H_2=67%[b]	**65**
Co(19%)-Ir(0,3%)	Al_2O_3	air-550°C-4h	$Co(NO_3)_2$, $IrCl_4$	Imprégnation	400	150	H_2 (30mL/min)-600°C-1 h	3	2,5 ml/h	N_2	6h	70%	%H_2=67%[b]	
Co(18%)-Ru(0,3%)	Al_2O_3	air-550°C-4h	$Co(NO_3)_2$, $RuCl_3$	Imprégnation	400	150	H_2 (30mL/min)-600°C-1 h	3	2,5 ml/h	N_2	6h	70%	%H_2=69%[b]	
Co(8,6%)	Al_2O_3	air-600°C-6h	$Co(NO_3)_2.6H_2O$	Imprégnation	400	150	H_2(40ml/min)-650°C-1h	3		N_2 (N_2/EtOH+H_2O=1)	6h	74%	% H_2=67%[i]	
Co(18,7%)	Al_2O_3	air-600°C-6h	$Co(NO_3)_2.6H_2O$	Imprégnation	400	150	H_2(40ml/min)-650°C-1h	3		N_2 (N_2/EtOH+H_2O=1)	6h	99%	% H_2=70%[i]	
Co(7,8%)	SiO_2	air-600°C-6h	$Co(NO_3)_2.6H_2O$	Imprégnation	400	150	H_2(40ml/min)-650°C-1h	3		N_2 (N_2/EtOH+H_2O=1)	6h	89%	% H_2=67%[i]	**64**
Co(18,2%)	SiO_2	air-600°C-6h	$Co(NO_3)_2.6H_2O$	Imprégnation	400	150	H_2(40ml/min)-650°C-1h	3		N_2 (N_2/EtOH+H_2O=1)	6h	97%	% H_2=70%[i]	
Co(8%)	Al_2O_3	air-550°C-6h	$Co(NO_3)_2.6H_2O$	Imprégnation	480	500	H_2(20%)/Ar-500°C-6h	4	D=40ml/min	Ar(40ml/min)		100%	%H_2=67,3%[b]	
Co(8%)	Al_2O_3	air-550°C-6h	$Co(CH_3CH_2CO_2)_2$	Imprégnation sol-gel	480	500	H_2(20%)/Ar-500°C-6h	4	D=40ml/min	Ar(40ml/min)		100%	%H_2=50,7%[b]	
Co(8%)	SiO_2	air-550°C-6h	$Co(CH_3CH_2CO_2)_2$	sol-gel	480	500	H_2(20%)/Ar-500°C-6h	4	D=40ml/min	Ar(40ml/min)		100%	%H_2=57,9%[b]	**66**
Co(8%)	SiO_2	air-550°C-6h	$Co(NO_3)_2.6H_2O$	Imprégnation	480	500	H_2(20%)/Ar-500°C-6h	4	D=40ml/min	Ar(40ml/min)		100%	%H_2=53,7%[b]	
Co(8%)	SiO_2	air-550°C-6h	$Co(CH_3CH_2CO_2)_2$	Imprégnation sol-gel	480	500	H_2(20%)/Ar-500°C-6h	4	D=40ml/min	Ar(40ml/min)		100%	%H_2=62,1%[b]	
Co(1%)	MgO		$MgCl_2$,$Co_2(CO)_8$	Imprégnation	450	100		13	GHSV=5000 h^{-1}	Ar (Ar/EtOH=70)	20h	29,30%	%H_2=55%[b]	
Co(1%)	Al_2O_3		$Co_2(CO)_8$	Imprégnation	450	100		13	GHSV=5000 h^{-1}	Ar (Ar/EtOH=70)	20h	100%	%H_2=0,8%[b]	**61**
Co(1%)	SiO_2		$Co_2(CO)_8$	Imprégnation	450	100		13	GHSV=5000 h^{-1}	Ar (Ar/EtOH=70)	20h	87%	%H_2=49,8%[b]	

Phase active	Support	Calcination	Précurseur	Préparation	T_R (°C)	M_{cat} (mg)	Réduction	H_2O/ETOH	Débit	Gaz porteur	Temps avant analyse	Conv, EtOH	H_2	Référence
Co(1%)	TiO_2		$Co_2(CO)_8$	Imprégnation	450	100		13	GHSV=5000 h^{-1}	Ar (Ar/EtOH=70)	20h	16,40%	$\%H_2$=47,4%[b]	
Co(1%)	V_2O_5		$Co_2(CO)_8$	Imprégnation	450	100		13	GHSV=5000 h^{-1}	Ar (Ar/EtOH=70)	20h	100%	$\%H_2$=53,5%[b]	
Co(1%)	La_2O_3		$Co_2(CO)_8$	Imprégnation	450	100		13	GHSV=5000 h^{-1}	Ar (Ar/EtOH=70)	20h	85%	$\%H_2$=63,1%[b]	
Co(1%)	CeO_2		$Co_2(CO)_8$	Imprégnation	450	100		13	GHSV=5000 h^{-1}	Ar (Ar/EtOH=70)	20h	93,70%	$\%H_2$=69,6%[b]	**61**
Co(1%)	Sm_2O_3		$Co_2(CO)_8$	Imprégnation	450	100		13	GHSV=5000 h^{-1}	Ar (Ar/EtOH=70)	20h	85,90%	$\%H_2$=64,7%[b]	
Co(1%)	ZnO		$Co_2(CO)_8$	Imprégnation	450	100		13	GHSV=5000 h^{-1}	Ar (Ar/EtOH=70)	20h	100%	$\%H_2$=66%[b]	
Co(1%)	ZnO		ZnO,$ZnCO_3$, $Co_2(CO)_8$	Imprégnation	450	100		13	GHSV=5000 h^{-1}	Ar (Ar/EtOH=70)	20h	100%	$\%H_2$=71,3%[b]	
Co(10%)	ZnO	400°C-6h	$Co(NO_3)_2.6H_2O$	Imprégnation	350	100	sans reduction	13	GHSV=5000 h^{-1}	Ar (Ar/EtOH=70)	24h	4,10%	YH_2=0,33[g]	
Co(10%)	ZnO	400°C-6h	$Co(NO_3)_2.6H_2O$	Imprégnation	350	100	H_2-400°C-12h	13	GHSV=5000 h^{-1}	Ar (Ar/EtOH=70)	24h	100%	YH_2=5,41[g]	**68**
Co(10%)	ZnO	sans calcination	$Co_2(CO)_8$	Imprégnation	350	100	sans reduction	13	GHSV=5000 h^{-1}	Ar (Ar/EtOH=70)	75h	100%	YH_2=5,20[g]	
Na(0,23%)Co(11,1%)-Zn		air-400°C-12h	$Co(NO_3)_2.6H_2O$, $Zn(NO_3)_2$, Na_2CO_3	Co-précipitation	400	100	H_2-400°C-12h	13	GHSV=5000 h^{-1}	Ar (Ar/EtOH=70)	30h	100%	YH_2=5,51[g]	
Na(0,06%)Co(10,8%)-Zn		air-400°C-12h	$Co(NO_3)_2.6H_2O$, $Zn(NO_3)_2$, Na_2CO_3	Co-précipitation	400	100	H_2-400°C-12h	13	GHSV=5000 h^{-1}	Ar (Ar/EtOH=70)	30h	100%	YH_2=5,17[g]	
Na(0,78%)Co(10,8%)-Zn		air-400°C-12h	$Co(NO_3)_2.6H_2O$, $Zn(NO_3)_2$, Na_2CO_3	Co-précipitation	400	100	H_2-400°C-12h	13	GHSV=5000 h^{-1}	Ar (Ar/EtOH=70)	30h	100%	YH_2=5,75[g]	**69**
Na(0,98%)Co(10,5%)-Zn		air-400°C-12h	$Co(NO_3)_2.6H_2O$, $Zn(NO_3)_2$, Na_2CO_3	Co-précipitation	400	100	H_2-400°C-12h	13	GHSV=5000 h^{-1}	Ar (Ar/EtOH=70)	30h	100%	YH_2=5,5[g]	
Co(10%)-Cu(1%)-Na(0.7%)-ZnO		air-400°C-12h	$Co(NO_3)_2$. $Zn(NO_3)_2$,	Co-précipitation	300	100	H_2-400°C-12h	13	GHSV=5000 h^{-1}	Ar (Ar/EtOH=70)	24h	74,30%	YH_2= 3,35[g]	
Co(10%)-Ni(1%)-Na(0.7%)-ZnO		air-400°C-12h	$Co(NO_3)_2$. $Zn(NO_3)_2$, Na_2CO_3,	Co-précipitation	300	100	H_2-400°C-12h	13	GHSV=5000 h^{-1}	Ar (Ar/EtOH=70)	24h	91%	YH_2= 3,93[g]	**57**
Co(10%)-Na(0.7%)-ZnO		air-400°C-12h	$Co(NO_3)_2.6H_2O$, $Zn(NO_3)_2$, Na_2CO_3	Co-précipitation	300	100	H_2-400°C-12h	13	GHSV=5000 h^{-1}	Ar (Ar/EtOH=70)	24h	66,50%	YH_2= 3.41[g]	
Co_3O_4		air-700°C-16h	$Co(NO_3)_2.6H_2O$	méthode citrique	400	100		13	GHSV=5000 h^{-1}	Ar (Ar/EtOH=70)	30h	100%	YH_2=5,3[g]	**62**
Co_3O_4		air-700°C-16h	$Co(NO_3)_2.6H_2O$	méthode citrique	400	215		13	GHSV=10000 h^{-1}	Ar (Ar/EtOH=70)			YH_2=5,5[g]	
Co(1%)-CeO_2		650°C-6h	$Co(NO_3)_2.6H_2O$, $Ce(NO_3)_3$	Co-précipitation	400	150	H_2/Ar-650°C-40min	3	GHSV=1000000 h^{-1}	N_2 (80%vol du total)		80%	YH_2=2,3[f]	
Co(5%)-CeO_2		650°C-6h	$Co(NO_3)_2.6H_2O$, $Ce(NO_3)_3$	Co-précipitation	400	150	H_2/Ar-650°C-40min	3	GHSV=1000000 h^{-1}	N_2 (80%vol du total)		98%	YH_2=2,8[f]	**67**
Co(10%)-CeO_2		650°C-6h	$Co(NO_3)_2.6H_2O$, $Ce(NO_3)_3$	Co-précipitation	400	150	H_2/Ar-650°C-40min	3	GHSV=1000000 h^{-1}	N_2 (80%vol du total)		100%	YH_2=2,9[f]	

Phase active	Support	Calcination	Précurseur	Préparation	T_R (°C)	M_{cat} (mg)	Réduction	H_2O/ETOH	Débit	Gaz porteur	Temps avant analyse	Conv, EtOH	H_2	Référence
Co(20%)-CeO_2		650°C-6h	$Co(NO_3)_2.6H_2O$, $Ce(NO_3)_3$	Co-précipitation	400	150	H_2/Ar-650°C-40min	3	GHSV=1000000 h^{-1}	N_2 (80%vol du total)		98%	YH_2=2,4[f]	
Co(30%)-CeO_2		650°C-6h	$Co(NO_3)_2.6H_2O$, $Ce(NO_3)_3$	Co-précipitation	400	150	H_2/Ar-650°C-40min	3	GHSV=1000000 h^{-1}	N_2 (80%vol du total)		98%	YH_2=2,6[f]	**67**
Co(10%)	CeO_2	650°C-6h	$Co(NO_3)_2.6H_2O$	Imprégnation	400	150	H_2/Ar-650°C-40min	3	GHSV=1000000 h^{-1}	N_2 (80%vol du total)		67%	YH_2=2,4[f]	
Co(15%)	CeO_2	air-400°C-5h	$Co(OAc)_2.4H_2O$	Déposition-précipitation	400	200	H_2(5%)/He(30ml/min)-400°C-3h	9	11000 ml/ g_{cat}.h	He (He/EtOH=40)	800min	100%	SH_2=65%[l]	**176**

D.12. Tableau : Vaporeformage de l'éthanol sur les catalyseurs à base de nickel à basses températures (pression atmosphérique)

Phase active	Support	Calcination	Précurseur	Préparation	T_R (°C)	M_{cat} (mg)	Réduction	H_2O/ETOH	Débit	Gaz porteur	Temps avant analyse	Conv, EtOH	H_2	Référence
Ni(10%)	La_2O_3(8%)/Al_2O_3	sup: air-900°C-30h; 550°C-2h	$Ni(NO_3)_2$, $La(NO_3)_2$	Imprégnation	500	100 à 2000	H_2(50%)/N_2-550°C-5h	8	W/F=9 min,g/mol				YH_2= 3,3[f]	**73**
Ni(15%)	La_2O_3(8%)/Al_2O_3	sup:air-900°C-30h; 550°C-2h	$Ni(NO_3)_2$, $La(NO_3)_2$	Imprégnation	500	100 à 2000	H_2(50%)/N_2-550°C-5h	8	W/F=9 min,g/mol				YH_2= 3[f]	
Ni(16%)	Al_2O_3	air-500°C-4h	$La(NO_3)_3$,6H_2O; $Ni(NO_3)_2$,6H_2O	Imprégnation	500	100	H_2(10%)/N_2-650°C-2h	3	GHSV= 24487 h-1	N_2 (N_2/EtOH=2,7)	20h	100%	SH_2=53%[b]	**74**
Ni(15,9%)	La(2,9%)-Al_2O_3	air-500°C-4h	$La(NO_3)_3$,6H_2O; $Ni(NO_3)_2$,6H_2O	Imprégnation	500	100	H_2(10%)/N_2-650°C-2h	3	GHSV= 24487 h-1	N_2 (N_2/EtOH=2,7)	20h	100%	SH_2=57%[b]	
Ni(16%)	La(5,8%)-Al_2O_3	air-500°C-4h	$La(NO_3)_3$,6H_2O; $Ni(NO_3)_2$,6H_2O	Imprégnation	500	100	H_2(10%)/N_2-650°C-2h	3	GHSV= 24487 h-1	N_2 (N_2/EtOH=2,7)	20h	80%	SH_2=58%[b]	
Ni(16,2%)	La(14,6%)-Al_2O_3	air-500°C-4h	$La(NO_3)_3$,6H_2O; $Ni(NO_3)_2$,6H_2O	Imprégnation	500	100	H_2(10%)/N_2-650°C-2h	3	GHSV= 24487 h-1	N_2 (N_2/EtOH=2,7)	20h	98%	SH_2=55%[b]	
Ni(20%)	ZnO	600°C-6h	$Ni(NO_3)_2$, $ZnCO_3$	Imprégnation	450		H_2(20%)/N_2-650°C-2h	8	LHSV:5 h^{-1}			100%	SH_2= 86%[n-p]	**177**
NiZnAl : 1%Ni et Zn/Al=0,6		N_2-450°C-2h; O_2(10%)/N_2-500°C-5h;	$Ni(NO_3)_2$.6H_2O;$Zn(NO_3)_2$.6H_2O; $Al(NO_3)_3$.9H_2O	Méthode citrique	500	300	pas de réduction	3,7(P_{EtOH}=3Kpa)	D=70 ml/min	He	240 min	100%	YH_2=2,9[g]	**145**
NiZnAl : 8%Ni et Zn/Al=0,6		N_2-450°C-2h; O_2(10%)/N_2-500°C-5h;	$Ni(NO_3)_2$.6H_2O;$Zn(NO_3)_2$.6H_2O; $Al(NO_3)_3$.9H_2O	Méthode citrique	500	300	pas de réduction	3,7(P_{EtOH}=3Kpa)	D=70 ml/min	He	250 min	100%	YH_2=3,9[g]	
NiZnAl : 18%Ni et Zn/Al=0,6		N_2-450°C-2h; O_2(10%)/N_2-500°C-5h;	$Ni(NO_3)_2$.6H_2O;$Zn(NO_3)_2$.6H_2O; $Al(NO_3)_3$.9H_2O	Méthode citrique	500	300	pas de réduction	3,7(P_{EtOH}=3Kpa)	D=70 ml/min	He	250 min	100%	YH_2=4,3[g]	
NiZnAl : 25%Ni et Zn/Al=0,6		N_2-450°C-2h; O_2(10%)/N_2-500°C-5h;	$Ni(NO_3)_2$.6H_2O;$Zn(NO_3)_2$.6H_2O; $Al(NO_3)_3$.9H_2O	Méthode citrique	500	300	pas de réduction	3,7(P_{EtOH}=3Kpa)	D=70 ml/min	He	220 min	100%	YH_2=4,2[g]	
Ni(5%)	Al_2O_3			Imprégnation	450	100		3	D=152,4 ml/min	N_2 (N_2/EtOH=7,6)		50%	%H_2=7%[b]	**25**
Ni(10%)-Al_2O_3		600°C	$Ni(NO_3)_2$.6H_2O, $Al(NO_3)_3$.9H_2O	Co-précipitation	400	1000	H_2(5%)/N_2 - 600°C-2h	Bioéthanol (H_2O/EtOH:86%/12% vol)	WHSV=1,68 h-1			32%	SH_2= 91%[o]	**70**
Ni(15%)-Al_2O_3		600°C	$Ni(NO_3)_2$.6H_2O, $Al(NO_3)_3$.9H_2O	Co-précipitation	400	1000	H_2(5%)/N_2 - 600°C-2h	Bioéthanol (H_2O/EtOH:86%/12% vol)	WHSV=1,68 h-1			79%	SH_2= 90%[o]	
Ni(20%)-Al_2O_3		600°C	$Ni(NO_3)_2$.6H_2O, $Al(NO_3)_3$.9H_2O	Co-précipitation	400	1000	H_2(5%)/N_2 - 600°C-2h	Bioéthanol (H_2O/EtOH:86%/12% vol)	WHSV=1,68 h-1			54%	SH_2=90%[o]	
Ni(25%)-Al_2O_3		600°C	$Ni(NO_3)_2$.6H_2O, $Al(NO_3)_3$.9H_2O	Co-précipitation	400	1000	H_2(5%)/N_2 - 600°C-2h	Bioéthanol (H_2O/EtOH:86%/12% vol)	WHSV=1,68 h-1			59%	SH_2= 87%[o]	
Ni(10%)/Al_2O_3		600°C	$Ni(NO_3)_2$.6H_2O	Précipitation	400	1000	H_2(5%)/N_2 - 600°C-2h	Bioéthanol (H_2O/EtOH:86%/12% vol)	WHSV=1,68 h-1			44%	SH_2= 87%[o]	

Phase active	Support	Calcination	Précurseur	Préparation	T_R (°C)	M_{cat} (mg)	Réduction	H_2O/ETOH	Débit	Gaz porteur	Temps avant analyse	Conv, EtOH	H_2	Référence
Ni(15%)/Al_2O_3		600°C	$Ni(NO_3)_2.6H_2O$	Précipitation	400	1000	H_2(5%)/N_2 - 600°C-2h	Bioéthanol (H_2O/EtOH:86%/12% vol)	WHSV=1,68 h^{-1}			85%	SH_2= 82%[o]	**70**
Ni(20%)/Al_2O_3		600°C	$Ni(NO_3)_2.6H_2O$	Précipitation	400	1000	H_2(5%)/N_2 - 600°C-2h	Bioéthanol (H_2O/EtOH:86%/12% vol)	WHSV=1,68 h^{-1}			83%	SH_2= 82%[o]	
Ni(10%)	Al_2O_3	600°C	$Ni(NO_3)_2.6H_2O$	Imprégnation	400	1000	H_2(5%)/N_2 - 600°C-2h	Bioéthanol (H_2O/EtOH:86%/12% vol)	WHSV=1,68 h^{-1}			44%	SH_2= 85%[o]	
Ni(15%)	Al_2O_3	600°C	$Ni(NO_3)_2.6H_2O$	Imprégnation	400	1000	H_2(5%)/N_2 - 600°C-2h	Bioéthanol (H_2O/EtOH:86%/12% vol)	WHSV=1,68 h^{-1}			47%	SH_2= 88%[o]	
Ni(20%)	Al_2O_3	600°C	$Ni(NO_3)_2.6H_2O$	Imprégnation	400	1000	H_2(5%)/N_2 - 600°C-2h	Bioéthanol (H_2O/EtOH:86%/12% vol)	WHSV=1,68 h^{-1}			47%	SH_2= 86%[o]	
Ni(3,8%)	Al_2O_3	air-550°C-1h	$Ni(NO_3)_2.6H_2O$, chitosan, $Al(NO_3)_3.9H_2O$	Imprégnation	450	100	H_2-650°C-1h	3	D=30 ml/min	N_2(30ml/min)		100%	$\%H_2$=0[b]	**71**
Ni(3,8%)	Al_2O_3	air-700°C-1h	$Ni(NO_3)_2.6H_2O$, chitosan, $Al(NO_3)_3.9H_2O$	Imprégnation	450	100	H_2-650°C-1h	3	D=30 ml/min	N_2(30ml/min)		96,60%	$\%H_2$=61,5[b]	
Ni(16%)	Al_2O_3	air-500°C-4h	$Ni(NO_3)_2.6H_2O$	Imprégnation	500	100	H_2(10%)/N_2-650°C-2h	3	GHSV=24500 h^{-1}	N_2 (N_2/EtOH=2,7)	20h	100%	$\%H_2$=58%[b]	**72**
Ni(17%)	Al_2O_3-Zr(7%)	air-500°C-4h	$Ni(NO_3)_2.6H_2O$	Imprégnation	500	100	H_2(10%)/N_2-650°C-2h	3	GHSV=24500 h^{-1}	N_2 (N_2/EtOH=2,7)	20h	100%	$\%H_2$=50%[b]	
Ni(16%)	Al_2O_3-Ce(8,4%)	air-500°C-4h	$Ni(NO_3)_2.6H_2O$	Imprégnation	500	100	H_2(10%)/N_2-650°C-2h	3	GHSV=24500 h^{-1}	N_2 (N_2/EtOH=2,7)	20h	98%	$\%H_2$=58%[b]	
Ni(16,2%)	Al_2O_3-Mg(2,5%)	air-500°C-4h	$Ni(NO_3)_2.6H_2O$	Imprégnation	500	100	H_2(10%)/N_2-650°C-2h	3	GHSV=24500 h^{-1}	N_2 (N_2/EtOH=2,7)	20h	100%	$\%H_2$=58%[b]	
Ni(17%)	Al_2O_3-La(5%)	air-500°C-4h	$Ni(NO_3)_2.6H_2O$	Imprégnation	500	100	H_2(10%)/N_2-650°C-2h	3	GHSV=24500 h^{-1}	N_2 (N_2/EtOH=2,7)	20h	85%	$\%H_2$=58%[b]	
Ni(15%)	CeO_2	air-400°C-5h	$Ni(OAc)_2$	Déposition-précipitation	450	300	H_2(5%)/He-400°C-3h	3	GHSV=6000 ml/ g .h			100%	$\%H_2$=65%[i]	**49**
Ni(10%)	ZnO	400°C-6h	$3ZnO.2ZnCO_3.3H_2O$, $Ni(NO_3)_2.6H_2O$,	Décomposition, Imprégnation	400	100	H_2-400°C	13	GHSV= 5000 h^{-1}	Ar(Ar/EtOH=70)	26h	100%	YH_2= 3,73[g]	**57**
Ni(30%)	CeO_2	air-500°C-5h	$Ni(NO_3)_2$, $Ce(NO_3)_2$,$6H_2O$, $ZrOCl_2$	Co-précipitation, Imprégnation	400	100	H_2-700°C-1h	8	W/F=4,06 $g_{cat.}$h/mol	N_2 (50ml/min)		40,60%	YH_2= 0,8[f]	**77**
Ni(30%)	CeO_2(0,74)-ZrO_2(0,26)	air-500°C-5h	$Ni(NO_3)_2$, $Ce(NO_3)_2$,$6H_2O$, $ZrOCl_2$	Co-précipitation, Imprégnation	400	100	H_2-700°C-1h	8	W/F=4,06 $g_{cat.}$h/mol	N_2 (50ml/min)		42,60%	YH_2= 3[f]	
Ni(30%)	CeO_2(0,41)-ZrO_2(0,59)	air-500°C-5h	$Ni(NO_3)_2$, $Ce(NO_3)_2$,$6H_2O$, $ZrOCl_2$	Co-précipitation, Imprégnation	400	100	H_2-700°C-1h	8	W/F=4,06 $g_{cat.}$h/mol	N_2 (50ml/min)		24,80%	YH_2= 0,92[f]	
Ni(30%)	CeO_2(0,16)-ZrO_2(0,84)	air-500°C-5h	$Ni(NO_3)_2$, $Ce(NO_3)_2$,$6H_2O$, $ZrOCl_2$	Co-précipitation, Imprégnation	400	100	H_2-700°C-1h	8	W/F=4,06 $g_{cat.}$h/mol	N_2 (50ml/min)		32,80%	YH_2=0,91[f]	
Ni(30%)	ZrO_2	air-500°C-5h	$Ni(NO_3)_2$, $Ce(NO_3)_2$,$6H_2O$, $ZrOCl_2$	Co-précipitation, Imprégnation	400	100	H_2-700°C-1h	8	W/F=4,06 $g_{cat.}$h/mol	N_2 (50ml/min)		85%	YH_2= 2,1[f]	
Ni(10 %)	CeO_2(0,74)-ZrO_2(0,26)	air-500°C-5h	$Ni(NO_3)_2$, $Ce(NO_3)_2$,$6H_2O$, $ZrOCl_2$	Co-précipitation, Imprégnation	400	100	H_2-700°C-1h	8	W/F=4,06 $g_{cat.}$h/mol	N_2 (50ml/min)		38%	YH_2= 1,6[f]	
Ni(20 %)	CeO_2(0,74)-ZrO_2(0,26)	air-500°C-5h	$Ni(NO_3)_2$, $Ce(NO_3)_2$,$6H_2O$, $ZrOCl_2$	Co-précipitation, Imprégnation	400	100	H_2-700°C-1h	8	W/F=4,06 $g_{cat.}$h/mol	N_2 (50ml/min)		40%	YH_2= 2,7[f]	

Phase active	Support	Calcination	Précurseur	Préparation	T_R (°C)	M_{cat} (mg)	Réduction	H_2O/ETOH	Débit	Gaz porteur	Temps avant analyse	Conv, EtOH	H_2	Référence
Ni(40 %)	CeO_2(0,74)-ZrO_2(0,26)	air-500°C-5h	$Ni(NO_3)_2$, $Ce(NO_3)_2$,$6H_2O$, $ZrOCl_2$	Co-précipitation, Imprégnation	400	100	H_2-700°C-1h	8	W/F=4,06 $g_{cat.}$h/mol	N_2 50ml/min)		40%	YH_2= 2,7[f]	**77**
Ni(30%)-Co(5%)	CeO_2(0,74)-ZrO_2(0,26)	air-500°C-5h	$Co(NO_3)_2$, $Ce(NO_3)_2$,$6H_2O$, $ZrOCl_2$	Co-précipitation, Imprégnation	400	100	H_2 -650°C-1h	8 (0,08mlmin)	W/F=4,06 $g_{cat.}$h/mol	N_2	4h	30%	YH_2= 0,3[f]	
Ni(30%)-Cu(5%)	CeO_2(0,74)-ZrO_2(0,26)	air-500°C-5h	$Cu(NO_3)_2$, $Ce(NO_3)_2$,$6H_2O$, $ZrOCl_2$	Co-précipitation, Imprégnation	400	100	H_2 -650°C-1h	8 (0,08mlmin)	W/F=4,06 $g_{cat.}$h/mol	N_2	4h	91%	YH_2= 2,43[f]	**81**
Ni(30%)-Ca(15%)	CeO_2(0,74)-ZrO_2(0,26)	air-500°C-5h	$CaNO_3$, $Ce(NO_3)_2$,$6H_2O$, $ZrOCl_2$	Co-précipitation, Imprégnation	400	100	H_2 -650°C-1h	8 (0,08mlmin)	W/F=4,06 $g_{cat.}$h/mol	N_2	4h	61%	YH_2= 1,85[f]	
Ce-Ni-polymère		pyrolyse: N_2-500°C-1h	chitosan, $Ce(NO_3)_2$,$6H_2O$, $Ni(NO_3)_2$,$6H_2O$	Polymérique	400	100	H_2-500°C-2h	3	D=30 ml/min	N_2 (30ml/min)	250 min	100%	$\%H_2$=70%[b]	
Ce-Ni-polymère		pyrolyse: N_2-700°C-1h	chitosan, $Ce(NO_3)_2$,$6H_2O$, $Ni(NO_3)_2$,$6H_2O$	Polymérique	400	100	H_2-500°C-2h	3	D=30 ml/min	N_2 (30ml/min)	250 min	90%	$\%H_2$=72%[b]	**71**
Ni	CeO_2	air-650°C-2h	$Ni(NO_3)_2$,$6H_2O$,	Imprégnation	400	100	H_2-500°C-2h	3	D=30 ml/min	N_2 (30ml/min)	250 min	19%	$\%H_2$=75%[b]	
Ni (2%),	CeO_2	air-400°C-5h	$Ni(OAc)_2$	Déposition-précipitation	350	200	H_2(5%)/He-400°C-3h	9	GHSV=11000 ml/ $g_{cat.}$h	He (He/EtOH=40)		100%	$\%H_2$=68%[i]	**50**
Cu(6%)-Ni(6%)	K/Al_2O_3	550°C-5h	$Ni(NO_3)_2.6H_2O$;$Cu(NO_3)_2.3H_2O$,KOH	Co-Imprégnation	300	2500	H_2/N_2-300◦C.	2,5	Tr=1 g.min/ml		5h		YH_2=1,36[f]	**82**
Cu(6%)-Ni(6%)	K/Al_2O_3	800°C-5h	$Ni(NO_3)_2.6H_2O$;$Cu(NO_3)_2.3H_2O$,KOH	Co-Imprégnation	300	2500	H_2/N_2-300◦C.	2,5	Tr=1 g.min/ml		5h		YH_2=1,31[f]	**83**
Cu(6%)-Ni(4%)	K/Al_2O_3	550°C-5h	$Ni(NO_3)_2.6H_2O$;$Cu(NO_3)_2.3H_2O$	Co-Imprégnation	300	2500	H_2/N_2-300◦C.	9	Tr=2 g.min/ml		5h		YH_2=1[f]	**85**

D.13. Tableau : Vaporeformage oxydant de l'éthanol sur les différents catalyseurs recensés à hautes températures (pression atmosphérique)

Phase active	Support	Calcination	Précurseur	Méthode de préparation	T_R (°C)	M_{cat} (mg)	Réduction	O_2/ETOH	H_2O/ETOH	Débit	Gaz vecteur (Inerte/EtOH)	Temps avant analyse	Conv, EtOH	H_2	Référence
Ni(20%)	Al_2O_3	900°C-8h	$Ni(NO_3)_2.6H_2O$	Imprégnation	550	50	H_2/N_2-700°C-3h	0,8	2	W/F= 175 $g_{cat.}$.min/ mol $_{EtOH}$	O_2/N_2		100%	$\%H_2$=45%[m]	
Ni(20%)-Cu(3%)	Al_2O_3	900°C-8h	$Ni(NO_3)_2.6H_2O$; $Cu(NO_3)_2$, $6H_2O$	Co-imprégnation	550	50	H_2/N_2-700°C-3h	0,8	2	W/F= 175 $g_{cat.}$.min/ mol $_{EtOH}$	O_2/N_2		100%	$\%H_2$=55%[m]	
Ni(20%)-Cu(7%)	Al_2O_3	900°C-8h	$Ni(NO_3)_2.6H_2O$; $Cu(NO_3)_2$, $6H_2O$	Co-imprégnation	550	50	H_2/N_2-700°C-3h	0,8	2	W/F= 175 $g_{cat.}$.min/ mol $_{EtOH}$	O_2/N_2		100%	$\%H_2$=44%[m]	
Ni(20%)-Co(3%)	Al_2O_3	900°C-8h	$Ni(NO_3)_2.6H_2O$; $Co(NO_3)_2$, $6H_2O$	Co-imprégnation	550	50	H_2/N_2-700°C-3h	0,8	2	W/F= 175 $g_{cat.}$.min/ mol $_{EtOH}$	O_2/N_2		100%	$\%H_2$=47%[m]	**93**
Ni(20%)-Zn(3%)	Al_2O_3	900°C-8h	$Ni(NO_3)_2.6H_2O$; $Zn(NO_3)_2$, $6H_2O$	Co-imprégnation	550	50	H_2/N_2-700°C-3h	0,8	2	W/F= 175 $g_{cat.}$.min/ mol $_{EtOH}$	O_2/N_2		100%	$\%H_2$=38%[m]	
Ni(20%)-Ce(3%)	Al_2O_3	900°C-8h	$Ni(NO_3)_2.6H_2O$; $Ce(NO_3)_2$, $6H_2O$	Co-imprégnation	550	50	H_2/N_2-700°C-3h	0,8	2	W/F= 175 $g_{cat.}$.min/ mol $_{EtOH}$	O_2/N_2		100%	$\%H_2$=39%[m]	
Ni(20%)-Mg(3%)	Al_2O_3	900°C-8h	$Ni(NO_3)_2.6H_2O$; $Mg(NO_3)_2$, $6H_2O$	Co-imprégnation	550	50	H_2/N_2-700°C-3h	0,8	2	W/F= 175 $g_{cat.}$.min/ mol $_{EtOH}$	O_2/N_2		100%	$\%H_2$=25%[m]	
Ni(20%)	Al_2O_3	900°C-8h	$Ni(NO_3)_2.6H_2O$	Imprégnation	550	50	H_2/N_2-700°C-3h	0,8	2	W/F= 175 $g_{cat.}$.min/ mol $_{EtOH}$	O_2/N_2	600min	100%	$\%H_2$=18%[m]	
Ni(20%)-Mo(3%)	Al_2O_3	900°C-8h	$Ni(NO_3)_2.6H_2O$ $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$, $4H_2O$	Co-imprégnation	550	50	H_2/N_2-700°C-3h	0,8	2	W/F= 175 $g_{cat.}$.min/ mol $_{EtOH}$	O_2/N_2		100%	$\%H_2$=50%[m]	
Ni(20%)-Mo(5%)	Al_2O_3	900°C-8h	$Ni(NO_3)_2.6H_2O$ $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$, $4H_2O$	Co-imprégnation	550	50	H_2/N_2-700°C-3h	0,8	2	W/F= 175 $g_{cat.}$.min/ mol $_{EtOH}$	O_2/N_2		100%	$\%H_2$=56%[m]	**94**
Ni(20%)-Mo(7%)	Al_2O_3	900°C-8h	$Ni(NO_3)_2.6H_2O$ $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$, $4H_2O$	Co-imprégnation	550	50	H_2/N_2-700°C-3h	0,8	2	W/F= 175 $g_{cat.}$.min/ mol $_{EtOH}$	O_2/N_2		100%	$\%H_2$=54%[m]	
Ni(20%)-Mo(9%)	Al_2O_3	900°C-8h	$Ni(NO_3)_2.6H_2O$ $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$, $4H_2O$	Co-imprégnation	550	50	H_2/N_2-700°C-3h	0,8	2	W/F= 175 $g_{cat.}$.min/ mol $_{EtOH}$	O_2/N_2		100%	$\%H_2$=3%[m]	
Cu-Ni	SiO_2		$Ni(NO_3)_2.6H_2O$;$Cu(NO_3)_2.3H_2O$	Imprégnation	700	500	H_2 -650°C-8 h	0,5	1,6 (P_{EtOH}= 5085 Pa)	D=50ml/min	air		100%	SH_2=96,8%[d]	**95**
Ni (19,4%), Cu-Ni	SiO_2	650°C-15h	$Ni(NO_3)_2.6H_2O$;$Cu(NO_3)_2.3H_2O$	Imprégnation	700	50	H_2 -650°C-8 h	0,68	1,6	D=80 ml/min	79% He/ 21% O_2		100%	SH_2=96,8%[d]	
Ni(20%)-Cu(**0,6**-3,1%)	Al_2O_3	650°C-15h	$Ni(NO_3)_2.6H_2O$;$Cu(NO_3)_2.3H_2O$	Imprégnation	650	50	H_2 -650°C-8 h	0,68	1,6	D=80 ml/min	79% He/ 21% O_2		100%	SH_2= 92%[d]	
Ni(20%)-Cr((0,65%)	Al_2O_3	650°C-15h	$Ni(NO_3)_2.6H_2O$;$Cr(NO_3)_2$	Imprégnation	650	50	H_2 -650°C-8 h	0,68	1,6	D=80 ml/min	79% He/ 21% O_2		100%	SH_2=40%[d]	**96**
Ni(20%)-Zn(0,7%)	Al_2O_3	650°C-15h	$Ni(NO_3)_2.6H_2O$;$Zn(NO_3)_2$	Imprégnation	650	50	H_2 -650°C-8 h	0,68	1,6	D=80 ml/min	79% He/ 21% O_2		100%	SH_2=55%[d]	
Ni(20%)-Fe(0,6%)	Al_2O_3	650°C-15h	$Ni(NO_3)_2.6H_2O$;$Fe(NO_3)_2$	Imprégnation	650	50	H_2 -650°C-8 h	0,68	1,6	D=80 ml/min	79% He/ 21% O_2		100%	SH_2=45%[d]	
Ni(11%)	Al_2O_3	650°C-15h	commercial	Imprégnation	650	50	H_2 -650°C-8 h	0,68	1,6	D=80 ml/min	79% He/ 21% O_2		100%	SH_2=53%[d]	

Phase active	Support	Calcination	Précurseur	Méthode de préparation	T_R (°C)	M_{cat} (mg)	Réduction	O_2/ETOH	H_2O/ETOH	Débit	Gaz vecteur (Inerte/EtOH)	Temps avant	Conv, EtOH	H_2	Référence
Ni(20%)	Al_2O_3	650°C-15h	commercial	Imprégnation	650	50	H_2 -650°C-8 h	0,68	1,6	D=80 ml/min	79% He/ 21% O_2		100%	SH_2=80%[d]	**96**
Ni(21%)	MgO	air-400°C-12h	$Ni(OCOCH_3)_2$	Imprégnation	650	10 à 60	H_2-725°C-1h	0,4	8,4	GHSV=40000h-1	O_2/N_2 (N_2/EtOH=3)	15h	75%	SH_2=85%[d]	**97**
Ni(30%)	CeO_2	air-400°C-12h	$Ni(NO_3)_2.6H_2O$	Imprégnation	650	10 à 60	H_2-725°C-1h	0,4	8,4	GHSV=40000h-1	O_2/N_2 (N_2/EtOH=3)	15h	70%	SH_2=80%[d]	
Ni(15%)	Al_2O_3	700°C-2h	$Ni(NO_3)_2$., $Ce(NO_3)_2$; $Zr(NO_3)_2$	Imprégnation	700	100	H_2-500°C-3h	0,36	3	GHSV= 100000 h^{-1}	O_2/He	2h	100%	YH_2=3,18[g]	**178**
Ni(15%)	CeO_2(8%)/Al_2O_3	700°C-2h	$Ni(NO_3)_2$., $Ce(NO_3)_2$; $Zr(NO_3)_2$	Imprégnation	700	100	H_2-500°C-3h	0,36	3	GHSV= 100000 h^{-1}	O_2/He	2h	100%	YH_2=3,64[g]	
Ni(15%)	ZrO_2(8%)/Al_2O_3	700°C-2h	$Ni(NO_3)_2$., $Ce(NO_3)_2$; $Zr(NO_3)_2$	Imprégnation	700	100	H_2-500°C-3h	0,36	3	GHSV= 100000 h^{-1}	O_2/He	2h	100%	YH_2=3,38[g]	
Ni(15%)	CeO_2(4%)-ZrO_2(4%)/Al_2O_3	700°C-2h	$Ni(NO_3)_2$., $Ce(NO_3)_2$; $Zr(NO_3)_2$	Imprégnation	700	100	H_2-500°C-3h	0,36	3	GHSV= 100000 h^{-1}	O_2/He	2h	100%	YH_2=3,6[g]	
Ni(15%)	Al_2O_3	air-650°C-6h	$Ni(NO_3)_2$., $Fe(NO_3)_2$;	Imprégnation	600		H_2/N_2-650°C-6h	0,5	3	GHSV= 10000 h^{-1}	N_2/O_2	25	100%	SH_2=20%[p]	**92**
Ni(15%)-Fe(10%)	Al_2O_3	air-650°C-6h	$Ni(NO_3)_2$., $Fe(NO_3)_2$;	Imprégnation	600		H_2/N_2-650°C-6h	0,5	3	GHSV= 10000 h^{-1}	N_2/O_2	25	100%	SH_2=120%[p]	
Ni(16,7%)-Cu(2,1%)	SiO_2	air-650°C-8h	$Ni(NO_3)_2$, $Cu(NO_3)_2$	Précipitation	700	50	H_2 -650°C-8h	0,68	1,6	D= 50ml/min	He/O_2 (He/EtOH=3,2)	60h	100%	SH_2=85%[d]	
Rh(5%)	Al_2O_3	air-650°C-8h		Précipitation	700	50	H_2 -650°C-8h	0,68	1,6	D= 50ml/min	He/O_2 (He/EtOH=3,2)	60h	100%	SH_2=88%[d]	**87**
Ir(2%)	CeO_2	air-650°C-8h		Précipitation	700	50	H_2 -650°C-8h	0,68	1,6	D= 50ml/min	He/O_2 (He/EtOH=3,2)	60h	100%	SH_2=91%[d]	
Pt (5%)	Al_2O_3			Imprégnation	700	50	H_2 -650°C-8h	0,68	1,6	D=80 ml/min	He/O_2 (79%/21%))		87%	SH_2=20%[d]	**88**
Pd (5%)	Al_2O_3			Imprégnation	700	50	H_2 -650°C-8h	0,68	1,6	D=80 ml/min	He/O_2 (79%/21%))		92%	SH_2=23%[d]	
Ru (5%)	Al_2O_3			Imprégnation	700	50	H_2 -650°C-8h	0,68	1,6	D=80 ml/min	He/O_2 (79%/21%))		100%	SH_2=75%[d]	
Rh (5%)	Al_2O_3			Imprégnation	700	50	H_2 -650°C-8h	0,68	1,6	D=80 ml/min	He/O_2 (79%/21%))		100%	SH2=85%[d]	
Rh(5%)	Al_2O_3	650°C-16h	$RhCl_2$	Imprégnation	650	16	H_2(100ml/min)-300°C-1 h	0,6	6,3	GHSV=150000 h^{-1}	N_2/O_2 (N_2/EtOH=1,5)		100%	YH_2=4,2[g]	**89**
Rh(5%)	Al_2O_3	air-400°C-24h	$[CH_3COCH=C(O-)CH_3]_3Rh$	Imprégnation	650	10 à 60	H_2=725°C-1h	0,4	8,4	GHSV= 10000h^{-1}	N_2/O_2 (N_2/EtOH=1)		100%	YH_2=5,5[g]	**90**
Ir (2,1%)	CeO_2	air-400°C-5h	$Ce(NH_4)_2(NO_3)_6$; $IrH_2Cl_6.6H_2O$	Déposition-précipitation	650	300	5%H_2/He(30ml/min)-400°C-1h	0,6	1,8	GHSV=6000ml/gcat.h	O_2	60h	100%	%H_2=65%[b]	**91**

D.14. Tableau : Vaporeformage oxydant de l'éthanol sur les différents catalyseurs recensés à basses températures (pression atmosphérique)

Phase active	Support	Calcination	Précurseur	Méthode de préparation	T_R (°C)	M_{cat} (mg)	Réduction	O_2/ETOH	H_2O/ETOH	Débit	Gaz vecteur (Inerte/EtOH)	Temps avant analyse	Conv, EtOH	H_2	Référence
Ni(4,26)-Zn(0,8)-Al(1)		450°C-5h		Co-précipitation	300	100	H_2 -500°C-3 h	0,4	3	WHSV=107 mol/h.kg_{cat}	N_2/O_2 (79%/21%)		87,30%	YH_2=2,9[f]	**105**
Cu(0,93)-Ni(2,99)-Zn(0,8)-Al(1)		450°C-5h		Co-précipitation	300	100	H_2 -500°C-3 h	0,4	3	WHSV=107 mol/h.kg_{cat}	N_2/O_2 (79%/21%)		94,90%	YH_2=2,8[f]	
Cu(0,93)-Co(2,99)-Zn(0,8)-Al(1)		450°C-5h		Co-précipitation	300	100	H_2 -500°C-3 h	0,4	3	WHSV=107 mol/h.kg_{cat}	N_2/O_2 (79%/21%)		65,50%	YH_2=3,7[f]	
Co(0,93)-Ni(2,99)-Zn(0,8)-Al(1)		450°C-5h		Co-précipitation	300	100	H_2 -500°C-3 h	0,4	3	WHSV=107 mol/h.kg_{cat}	N_2/O_2 (79%/21%)		90,80%	YH_2=2,5[f]	
Ni(5%)-Rh(1%)	CeO_2 (I)		$Ni(NO_3)_2$., $Rh(NO_3)_2$, $Ce(NO_3)_2$	Imprégnation	300	100	H_2(10%)/Ar)-435°C- 2 h.	0,4	4	GHSV= 244000 h^{-1}	Ar/air (T_{gas}/EtOH=10)		42%	SH_2=43%[b]	**106**
Ni(5%)-Rh(1%)	CeO_2 (II)		$Ni(NO_3)_2$., $Rh(NO_3)_2$, CeO_2 commercial	Imprégnation	300	100	H_2(10%)/Ar)-435°C- 2 h.	0,4	4	GHSV= 244000 h^{-1}	Ar/air (T_{gas}/EtOH=10)		40%	SH_2=35%[b]	
Ni(5%)-Rh(1%)	CeO_2 (III)		$Ni(NO_3)_2$., $Rh(NO_3)_2$, CeO_2 commercial	Imprégnation	300	100	H_2(10%)/Ar)-435°C- 2 h.	0,4	4	GHSV= 244000 h^{-1}	Ar/air (T_{gas}/EtOH=10)		58%	SH_2=52%[b]	
Ni(20%)	Zr	500°C-5h (support)/500°C-5h	$Ni(NO_3)_2$., $Ce(NO_3)_2$; $Zr(Obu)_4$	sol-gel (support), Imprégnation	500	50	H_2 /N_2 -500°C-3 h	0,5	3	W/F=175 g_{cat}.min/mol_{EtOH}	N_2/O_2	15h	100%	SH_2=52%[d]	**104**
Ni(20%)	Zr-Ce(0,1)	500°C-5h (support)/500°C-5h	$Ni(NO_3)_2$., $Ce(NO_3)_2$; $Zr(Obu)_4$	sol-gel (support), Imprégnation	500	50	H_2 /N_2 -500°C-3 h	0,5	3	W/F=175 g_{cat}.min/mol_{EtOH}	N_2/O_2	15h	100%	SH_2=54%[d]	
Ni(20%)	Zr-Ce(0,3)	500°C-5h (support)/500°C-5h	$Ni(NO_3)_2$., $Ce(NO_3)_2$; $Zr(Obu)_4$	sol-gel (support), Imprégnation	500	50	H_2 /N_2 -500°C-3 h	0,5	3	W/F=175 g_{cat}.min/mol_{EtOH}	N_2/O_2	15h	100%	SH_2=57%[d]	
Ni(20%)	Zr-Ce(0,5)	500°C-5h (support)/500°C-5h	$Ni(NO_3)_2$., $Ce(NO_3)_2$; $Zr(Obu)_4$	sol-gel (support), Imprégnation	500	50	H_2 /N_2 -500°C-3 h	0,5	3	W/F=175 g_{cat}.min/mol_{EtOH}	N_2/O_2	15h	100%	SH_2=59%[d]	
Ni(20%)	Zr-Ce(0,7)	500°C-5h (support)/500°C-5h	$Ni(NO_3)_2$., $Ce(NO_3)_2$; $Zr(Obu)_4$	sol-gel (support), Imprégnation	500	50	H_2 /N_2 -500°C-3 h	0,5	3	W/F=175 g_{cat}.min/mol_{EtOH}	N_2/O_2	15h	100%	SH_2=60%[d]	
Ni(20%)	Zr-Ce(0,9)	500°C-5h (support)/500°C-5h	$Ni(NO_3)_2$., $Ce(NO_3)_2$; $Zr(Obu)_4$	sol-gel (support), Imprégnation	500	50	H_2 /N_2 -500°C-3 h	0,5	3	W/F=175 g_{cat}.min/mol_{EtOH}	N_2/O_2	15h	100%	SH_2=53%[d]	
Ni (30%)	Ce0,74-Zr0,26O2	air-750°C-5h (support); air-500°C-5h	$Ce(NO_3)_2$; $ZrOCl_2$	Co-précipitation (support), imprégnation	400		H_2-700°C-1h	0,5	8	W/F=0,8 gcat. h/ mol	N_2/O_2	15h	90%	YH_2=2,8[g]	**98**
Ni(30%)-Co(5%)	CeO_2(0,74)-ZrO_2(0,26)	air-500°C-5h	$Co(NO_3)_2$, $Ce(NO_3)_2$,6H_2O, $ZrOCl_2$	Co-précipitation, Imprégnation	400	100	H_2 -650°C-1h	8 (0,08ml/min)	0,5	W/F=4,06 gcat.h/mol	N_2/O_2	4h	30%	YH_2=0,3[g]	**81**
Ni(30%)-Cu(5%)	CeO_2(0,74)-ZrO_2(0,26)	air-500°C-5h	$Cu(NO_3)_2$, $Ce(NO_3)_2$,6H_2O, $ZrOCl_2$	Co-précipitation, Imprégnation	400	100	H_2 -650°C-1h	8 (0,08ml/min)	0,5	W/F=4,06 gcat.h/mol	N_2/O_2	4h	91%	YH_2=2,43[g]	

Phase active	Support	Calcination	Précurseur	Méthode de préparation	T_R (°C)	M_{cat} (mg)	Réduction	O_2/ETOH	H_2O/ETOH	Débit	Gaz vecteur (Inerte/EtOH)	Temps avant analyse	Conv, EtOH	H_2	Référence
Ni(30%)-Ca(15%)	CeO_2(0,74)-ZrO_2(0,26)	air-500°C-5h	$CaNO_3$, $Ce(NO_3)_2$,6H_2O, $ZrOCl_2$	Co-précipitation, Imprégnation	400	100	H_2 -650°C-1h	8 (0,08ml/min)	0,5	W/F=4,06 gcat.h/mol	N_2/O_2	4h	61%	YH_2=1,85[g]	**81**
Rh(1%)	CeO_2	450°C-3h	$Ni(NO_3)_2$, CeO_2 commercial, $RhCl_3$	Imprégnation	300	500	H_2(10%)/Ar-435°C-2h	0,4	4	GHSV= 44000 h^{-1}	Ar/air (T_{gas}/EtOH=10)		80%	SH_2=48%[b]	**56**
Ni(5%)-Rh(1%)	CeO_2	450°C-3h	$Ni(NO_3)_2$, CeO_2 commercial, $RhCl_3$	Imprégnation	300	500	H_2(10%)/Ar-435°C-2h	0,4	4	GHSV= 44000 h^{-1}	Ar/air (T_{gas}/EtOH=10)		85%	SH_2=50%[b]	
Ni(10%)-Rh(1%)	CeO_2	450°C-3h	$Ni(NO_3)_2$, CeO_2 commercial, $RhCl_3$	Imprégnation	300	500	H_2(10%)/Ar-435°C-2h	0,4	4	GHSV= 44000 h^{-1}	Ar/air (T_{gas}/EtOH=10)		92%	SH_2=42%[b]	
Ni(10%)	CeO_2	450°C-3h	$Ni(NO_3)_2$, CeO_2 commercial, $RhCl_3$	Imprégnation	300	500	H_2(10%)/Ar-435°C-2h	0,4	4	GHSV= 44000 h^{-1}	Ar/air (T_{gas}/EtOH=10)		40%	SH_2=44%[b]	
Co(8,3%)	SiO_2	400°C	$Co(NO_3)_2$	Imprégnation	400	100	H_2-400°C	0,5	6	GHSV= 5000 h^{-1}	He/O_2 (EtOH/He=22)	15h	78%	SH_2=45%[b]	**148**
Co(4,5%)-Ru(2,4%)	SiO_2	400°C	$Co(NO_3)_2$, $RuCl_3$,	Imprégnation	400	100	H_2-400°C	0,5	6	GHSV= 5000 h^{-1}	He/O_2 (EtOH/He=22)	15h	65%	SH_2=45%[b]	
Co(4,8%)-Rh(3,3%)	SiO_2	400°C	$Co(NO_3)_2$, $RhCl_2$	Imprégnation	400	100	H_2-400°C	0,5	6	GHSV= 5000 h^{-1}	He/O_2 (EtOH/He=22)	15h	70%	SH_2=38%[b]	
Ni(3,6%)	Y_2O_3		$Ni(NO_3)_2$.,$Y(NO_3)_3$ (PH=7)	Imprégnation	500	100	H_2-450°C-30min	0,5	3	GHSV= 44170 h^{-1}	N_2/O_2			SH_2=42,3%[b]	**103**
Ni(3,6%)	Y_2O_3		$Ni(NO_3)_2$.,$Y(NO_3)_3$ (PH=9)	Imprégnation	500	100	H_2-450°C-30min	0,5	3	GHSV= 44170 h^{-1}	N_2/O_2			SH_2=44,6%[b]	
Ni(3,6%)	Y_2O_3		$Ni(NO_3)_2$.,$Y(NO_3)_3$ (PH=11)	Imprégnation	500	100	H_2-450°C-30min	0,5	3	GHSV= 44170 h^{-1}	N_2/O_2			SH_2=46%[b]	
Ni(3,6%)	Y_2O_3		$Ni(NO_3)_2$.,$Y(NO_3)_3$ (PH=12)	Imprégnation	500	100	H_2-450°C-30min	0,5	3	GHSV= 44170 h^{-1}	N_2/O_2			SH_2=47,2%[b]	
Ir(1%)	Al_2O_3	air-500°C-2h	$IrCl_3$	Imprégnation	410	55	H_2 -500°C-40min	0,83	3	GHSV=150000 h^{-1}	air		71%	SH_2= 0%[q]	**99**
Ir(1%)	CeO_2	air-500°C-2h	$IrCl_3$	Imprégnation	410	55	H_2 -500°C-40min	0,83	3	GHSV=150000 h^{-1}	air		80%	SH2= 0%[q]	
Ir(1%)	ZrO_2	air-500°C-2h	$IrCl_3$	Imprégnation	440	55	H_2 -500°C-40min	0,83	3	GHSV=150000 h^{-1}	air		61%	SH_2= 27%[q]	
Ir(1%)	La_2O_3	air-500°C-2h	$IrCl_3$	Imprégnation	410	55	H_2 -500°C-40min	0,83	3	GHSV=150000 h^{-1}	air		89%	SH_2= 36%[q]	
Ir(3%)	La_2O_3	air-500°C-2h	$IrCl_3$	Imprégnation	420	55	H_2 -500°C-40min	0,83	3	GHSV=150000 h^{-1}	air		74%	SH_2= 19%[q]	
Ru(3%)	La_2O_3	air-500°C-2h	$RuCl_3$	Imprégnation	460	55	H_2 -500°C-40min	0,83	3	GHSV=150000 h^{-1}	air		92%	SH_2= 35%[q]	
Rh(3%)	La_2O_3	air-500°C-2h	$RhCl_3$	Imprégnation	410	55	H_2 -500°C-40min	0,83	3	GHSV=150000 h^{-1}	air		86%	SH_2= 35%[q]	
Pd(3%)	La_2O_3	air-500°C-2h	$PdCl_2$	Imprégnation	470	55	H_2 -500°C-40min	0,83	3	GHSV=150000 h^{-1}	air		99%	SH_2= 22%[q]	
Ir(4,8%)	Al_2O_3	air-500°C-2h	$IrCl_3$	Imprégnation	450	100-200	H_2 -500°C-40min	0,83	3	GHSV=50000 h^{-1}		3h	82%	SH_2= 18%[q]	**100**

Phase active	Support	Calcination	Précurseur	Méthode de préparation	T_R (°C)	M_{cat} (mg)	Réduction	O_2/ETOH	H_2O/ETOH	Débit	Gaz vecteur (Inerte/EtOH)	Temps avant analyse	Conv, EtOH	H_2	Référence
Ir(4,8%)	La_2O_3	air-500°C-2h	$IrCl_3$	Imprégnation	450	100-200	H_2 -500°C-40min	0,83	3	GHSV=50000 h^{-1}		3h	100	SH_2= 60%[q]	**100**
Pd(2,8%)	SiO_2	400°C	$Pd(NO_3)_2$	Imprégnation	400	100	H_2-250°C	0,5	13	GHSV=5200 h^{-2}	Ar/O_2 ($Ar/(EtOH+H_2O)$=4)		24,90%	SH_2=26,5%[b]	
Pd(2,8%)	ZnO	400°C	$Pd(NO_3)_2$	Imprégnation	400	100	H_2-225°C	0,5	13	GHSV=5200 h^{-4}	Ar/O_2 ($Ar/(EtOH+H_2O)$=4)		89,80%	SH_2=56%[b]	**102**
Pd(2,8%)	ZnO	400°C	$Pd(NO_3)_2$	Imprégnation	400	100	H_2-450°C	0,5	13	GHSV=5200 h^{-6}	Ar/O_2 ($Ar/(EtOH+H_2O)$=4)		83,70%	SH_2=47,7%[b]	
Ir (2,1%)	CeO_2	air-400°C-5h	$Ce(NH_4)_2(NO_3)_6$; IrH_2Cl_6.6H2O	Déposition-précipitation	650	300	5%H_2/He-400°C-1h	0,6	1,8	6000ml/gcat.h	O_2	60h	100%	%H_2=65%[b]	**91**
Pt(2,52%)	ZrO_2	400°C	H_2PtCl_6, $Zr[O(CH_2)_3CH_3]_4$	Imprégnation	300	100	H_2-200°C-3h	0,44	4,9	GHSV=66000 h^{-1}	Ar/O_2 (Ar/EtOH=10)	5h	100%	YH_2=3,2[f]	
Ru(1,64%)	ZrO_2	400°C	$RuCl_3$, $Zr[O(CH_2)_3CH_3]_4$	Imprégnation	300	100	H_2-200°C-3h	0,44	4,9	GHSV=66000 h^{-1}	Ar/O_2 (Ar/EtOH=10)	5h	100%	YH_2=3,2[f]	**101**
Pt(1,36%)-Ru(1,18%)	ZrO_2	400°C	H_2PtCl_6, $RuCl_3$, $Zr[O(CH_2)_3CH_3]_4$	Imprégnation	300	100	H_2-200°C-3h	0,44	4,9	GHSV=66000 h^{-1}	Ar/O_2 (Ar/EtOH=10)	5h	100%	YH_2=3,6[f]	
Rh(1%)	CeO_2	air-400°C-5h	$RhCl_3$, $Ce(NO_3)_2$;	déposition-précipitation	400	300	5vol% H_2/He - 400°C-3h	0,6	1,8	W/F=0,6s,g/ml	N_2/O_2	70h	100%	%H_2= 30%[b]	**179**

D.15. Tableau- Oxydation partielle de l'éthanol sur les différents catalyseurs recensés à basses températures (pression atmosphérique)

Phase active	Support	Calcination	Précurseur	Méthode de préparation	T_R (°C)	M_{cat} (mg)	Réduction	O_2/ETOH	Débit	Gaz vecteur (Inerte/EtOH)	Temps avant analyse	Conv, EtOH	H_2	Référence
Pt(1,2%)	Al_2O_3	400°C	H_2PtCl_6	Imprégnation	100	100	H_2-400°C-1h	1	D=100 ml/min	Ar (Ar/EtOH=10)		60%	SH_2=90%[r]	
Pt(1,5%)	ZnO	400°C	H_2PtCl_6	Imprégnation	100	100	H_2-400°C-1h	1	D=100 ml/min	Ar (Ar/EtOH=10)		50%	SH_2=0%[r]	**114**
Pt(1,9%)	ZrO_2	400°C	H_2PtCl_6, $Zr(O(CH_2)_3CH_3)_4$	Sol-gel	100	100	H_2-400°C-1h	1	D=100 ml/min	Ar (Ar/EtOH=10)		50%	SH_2=95%[r]	
Pt(1,2%)	Al_2O_3	400°C	H_2PtCl_6	Imprégnation	100	100	H_2-400°C-1h	0,75	D=100 ml/min	Ar (Ar/EtOH=10)		61%	SH_2=90%[r]	
Pt(1,9%)	ZrO_2	400°C	H_2PtCl_6, $Zr(O(CH_2)_3CH_3)_4$	Sol-gel	100	100	H_2-400°C-1h	0,75	D=100ml/min	Ar (Ar/EtOH=10)		50%	SH_2=97%[r]	**115**
Pt(1,5%)	CeO_2	air(50ml/min)-400°C-2h	H_2PtCl_6	Imprégnation	300	160	H_2-500°C-1h	0,5	W/F=0,16 g.s/ml	air(30ml/min) , N_2(30ml/min)	300min	75%	-	
Pd(1%)	CeO_2	air(50ml/min)-400°C-2h	$Pd(NO_3)_2$	Imprégnation	300	160	H_2-500°C-1h	0,6	W/F=0,16 g.s/ml	air(30ml/min) , N_2(30ml/min)	300min	32%	-	**110**
Co(1%)	CeO_2	air(50ml/min)-400°C-2h	$Co(NO_3)_2.6H_2O$	Imprégnation	300	160	H_2-500°C-1h	0,5	W/F=0,16 g.s/ml	air(30ml/min) , N_2(30ml/min)	300min	28%	-	
Pt(1,5%)	Al_2O_3	air(50ml/min)-400°C-2h		Imprégnation	300	160	H_2-500°C-1h	0,5	W/F=0,16 g.s/ml	air(30ml/min) , N_2(30ml/min)	300min	80%	YH_2=0[f]	
Pt(1,5%)	ZrO_2	air(50ml/min)-400°C-2h	H_2PtCl_6, $Zr(NO_3)_2$	Imprégnation	300	160	H_2-500°C-1h	0,5	W/F=0,16 g.s/ml	air(30ml/min) , N_2(30ml/min)	300min	80%	YH_2= 0,7-0,8[f]	
Pt(1,5%)	CeO_2	air(50ml/min)-400°C-2h	H_2PtCl_6, $Ce(NH_4)_2(NO_3)_6$	Imprégnation	300	160	H_2-500°C-1h	0,5	W/F=0,16 g.s/ml	air(30ml/min) , N_2(30ml/min)	300min	75%	YH_2= 0,7-0,8[f]	**111**
Pt(1,5%)	Ce(0,5)-Zr(0,5°	air(50ml/min)-400°C-2h	H_2PtCl_6, $Zr(NO_3)_2$, $Ce(NH_4)_2(NO_3)_6$	Imprégnation	300	160	H_2-500°C-1h	0,5	W/F=0,16 g.s/ml	air(30ml/min) , N_2(30ml/min)	300min	75%	YH_2= 0,7-0,8[f]	
Pt(1,5%)	CeO_2 (décomposition)	air(50ml/min)-400°C-2h	H_2PtCl_6, $Ce(NH_4)_2(NO_3)_6$	Imprégnation	300	160	H_2-500°C-1h	0,5	W/F=0,16 g.s/ml	air(30ml/min) , N_2(30ml/min)		70%	YH_2=0,73[f]	
Pt(1,5%)	CeO_2 (précipitation)	air(50ml/min)-400°C-2h	H_2PtCl_6, $Ce(NH_4)_2(NO_3)_6$	Imprégnation	300°	160	H_2-500°C-1h	0,5	W/F=0,16 g.s/ml	air(30ml/min) , N_2(30ml/min)		33%	-	**107**
	Y_2O_3	air(50ml/min)-400°C-2h		Imprégnation	450	160	H_2-500°C-1h	0,5	W/F=0,16 g.s/ml	air(30ml/min) , N_2(30ml/min)		80%	SH_2=1%[s]	
Pd(0,93)	Y_2O_3	air(50ml/min)-400°C-2h	$Pd(NO_3)_2$	Imprégnation	450	160	H_2-500°C-1h	0,5	W/F=0,16 g.s/ml	air(30ml/min) , N_2(30ml/min)		65%	SH_2=2%[s]	**108**
Ru(1,52%)	Y_2O_3	air(50ml/min)-400°C-2h	$Ru(NO_3)_3$	Imprégnation	450	160	H_2-500°C-1h	0,5	W/F=0,16 g.s/ml	air(30ml/min) , N_2(30ml/min)		80%	SH_2=15%[s]	
Rh(1,1%)	CeO_2	air(30 ml/min)-400°C-2h.	$Ce(NH_4)_2(NO_3)_6$; $RhCl_3$	Imprégnation	300	160	H_2-460°C-1h	0,5	W/F=0,16 g.s/ml	air(30ml/min) , N_2(30ml/min)		100%	SH_2=18%[s]	**112**
Pd(1%)	Y_2O_3	400°C	$PdCl_2$	Imprégnation	400		H_2 - 650°C - 1h	0,5	W/F=0,16 g.s/ml			65%	SH_2= 8%[s]	
Pd(1%)	CeO_2	400°C	$PdCl_2$	Imprégnation	400		H_2 - 650°C - 1h	0,5	W/F=0,16 g.s/ml			60%	SH_2= 12%[s]	**113**

Phase active	Support	Calcination	Précurseur	Méthode de préparation	T_R (°C)	M_{cat} (mg)	Réduction	O_2/ETOH	Débit	Gaz vecteur (Inerte/EtOH)	Temps avant analyse	Conv, EtOH	H_2	Référence
Ni(70)-Fe(30)		air-400°C-3h.	$Ni(NO_3)_2$; $Fe(NO_3)_3$	co-précipitation	300	200	H_2/N_2(10/90) - 300°C - 3h	1,5	D=35 ml/min	N_2/O_2 (Tgaz/EtOH=7)	20 min	90%	SH_2=40%[g]	
Ni(60)-Fe(40)		air-400°C-3h.	$Ni(NO_3)_2$; $Fe(NO_3)_3$	co-précipitation	300	200	H_2/N_2(10/90) - 300°C - 3h	1,5	D=35 ml/min	N_2/O_2 (Tgaz/EtOH=7)	20 min	65%	SH_2=39%[g]	**180**
Ni(50)-Fe(50)		air-400°C-3h.	$Ni(NO_3)_2$; $Fe(NO_3)_3$	co-précipitation	300	200	H_2/N_2(10/90) - 300°C - 3h	1,5	D=35 ml/min	N_2/O_2 (Tgaz/EtOH=7)	20 min	85%	SH_2=44%[g]	
Cu(14,9%)	Nb_2O_5	air - 550°C - 2h	$Cu(NO_3)_2$, $3H_2O$;	Imprégnation	200	100	H_2/He(10/90) - 500°C- 1h	1,5		He (He/EtOH=3,6)		73%	SH_2= 5%[h]	**58**

D.16. Index des tableaux bibliographiques

-Les phases actives sont reportées en pourcentage massique ou en rapport de métal

-Formule utilisé pour calculer la conversion en éthanol

Int : introduit ; sort : sortie

Conv.EtOH= $(n_{EtOHint} - n_{EtOHsort})/ n_{EtOHint}$

-Formule utilisé pour calculer la sélectivité, la productivité en H_2

a : $SH_2 = nH_2 / (6*(n_{EtOHint} - n_{EtOHsort}))$

b : $\%H_2 = nH_2 / (\sum n_{produits})$

c : Productivité H_2 (mol_{H2}/gact.h ou en g_{H2}/gcart.h)

d : $SH_2 = nH_2 / ((3*(n_{EtOHint} - n_{EtOHsort}) + (n_{H2Oint} - n_{H2Osort}))$

e: $SH_2 = nH_2 / (6*(n_{EtOHint} - n_{EtOHsort}))$

f : $YH_2 = nH_2 / (n_{EtOHint} - n_{EtOHsort})$

g : $YH_2 = nH_2 / n_{EtOHint}$

h : $\%H_2 = nH_2 / ((\sum n_{produits}) + (n_{EtOH\ restant}))$

i : $\%H_2 = nH_2 / (nCH_4+nH_2+ nCO_2 +nCO)$

j : $SH_2= x*nH_2 / \sum xi * n_{produits}$ (Sélectivité en H_2 par rapport au produits composés d'hydrogène)

k : Concentration des produits en volume (inerte inclus)

l : $SH_2 = 3*nH_2 / (\sum$ mol de composé carbonés en sortie de réacteur)

m : $\%H_2 = nH_2 / (nCH_4+nH_2+ nCO_2 +nCO)$

n : $SH_2 = nH_2 / (6*n_{EtOHint})$

o : $SH_2 = nH_2 / (6{,}07*n_{organique\ int}*conversion)$

p: $SH_2 = nH_2 / (3*(n_{EtOHint} - n_{EtOHsort})$

q: $SH_2 = nH_2 / ((6*2x) * (n_{EtOHint} * conversion))$ (x=0,83)

r: $S_{H2} = n_{H2} / (n_{H2} + n_{H2O})$

s: $\%H_2= n_{H2} / \sum n_{produits}$ (H_2O produit inclue)

Calcul des débits.

- D: Débit (ml/min)
- (gas hourly space velocity) GHSV (h^{-1}) = débit de gaz (ml/h) / volume de catalyseur (ml)
- (weight hourly space velocity) WHSV (h^{-1}) = poids de réactif (mol.h)/ volume de catalyseur (g)
- (liquid hourly spave velocity) LHSV (h^{-1}) = débit liquid (ml/h)/ volume de catalyseur (ml)
- W/F= Masse catalyseur (g)/ débit (ml/min, L.h, mol/min)

[1] 4ème Rapport du GIEC sur l'évolution du climat (2007)

[2] V. A. Goltsov, T. N. Veziroglu. / International Jouranl of Hydrogen Energy 31 (2006) 153-159

[3] Rapport de la commission européenne : Synthèse de l'économie de l'hydrogène

[4] Rapport sur l'énergie pour l'assemblée national (2005)

[5] Meng Ni, Dennis Y.C. Leung, Michael K.H. Leung, K. Sumathy. / Fuel Processing Technology, 81 (2006) 461-472

[6] Ye Sun, Jiayang Cheng. / Bioressource Technology 83 (2002) 1-11

[7] B. S. Dien . M. A. Cotta . T. W. Jeffries. / Appl Microbiol Biotechnol 63 (2003) 258-266

[8] ML. Rabinovich. / Appl Biochem Microbiol 42 (2006) 1-26

[9] J.L. Silveira et coll./ Renewable and Sustainable Energy Reviews 13 (2009) 2525–2534

[10] J. Rass-Hansen, C. H. Christensen, J. Sehested, S. Helveg, J. R. Rostrup. / Green Chem 9 (2007) 1016-1021

[11] F. Haga, T. Nakajima, H. Miya, S. Mishima./ Catal. Lett. 48 (1997) 223

[12] F. Aupretre et coll./ Ann. Chim. ScI- Mater. 26 (4) (2001) 93

[13] F. Aupretre, C. Descorme, D. Duprez./ Top. Catal. 30/31 (2004) 487-491

[14] H. Song, L. Zhang, R. B. Watson, D. Braden, U. S. Ozkan. / Catalysis Today 129 (2007) 346–354

[15] L. Hernández et coll./ Journal of Power Sources 192 (2009) 195-199

[16] H. Song, L. Zhang, R. B. Watson, D. Braden, U. S. Ozkan. / Catalysis Today 129 (2007) 346–354

[17] E.Y. Garcia, M. A. Laborde. / Int. J. Hydrogen Energy 16 (5) (1991) 307.

[18] K. Vasudeva, N. Mitra, P. Umasankar, S. C. Dhingra. / Int. J. Hydrogen Energy 21 (1) (1996) 13

[19] I. Fishtik, A. Alexander, R. Datta, D. Geana. / International Journal of Hydrogen Energy 25 (2000) 31

[20] S. Freni, G. Maggio, S. Cavallaro. / J. Power Sources 62 (1996) 67.

[21] V. Mas, R. Kipreos, N. Amadeo, M. Laborde. / International Journal of Hydrogen Energy 31 (1) (2006) 21.

[22] G. Rabenstein, V. Hacker. / Journal of Power Sources 185 (2008) 1293–1304

[23] A. Haryanto, S. Fernando, N. Murali, S. Adhikari./ Energy and fuels 19 (2005) 2098-2106

[24] M. Ni, D. Y.C. Leung, M.K.H. Leung./ International Journal of Hydrogen Energy 32 (2007) 3238-3247

[25] J.P. Breen, R. Burch, H.M. Coleman. / Applied Catalysis B: Environmental 39 (2002) 65-74

[26] D. K. Liguras, D. I. Kondarides, X. E. Verykios. / Applied Calalysis B: Environmental 43 (2003) 345-354

[27] F. Aupretre, C. Descorme, D. Duprez. / Catalysis Communications 3 (2002) 263-267

[28] Prakash D. Vaidya, Alirio E. Rodrigues./ Ind. Eng. Chem. Res 45 (2006) 6614-6618

[29] F. Frusteri, S. Freni, L. Spadaro, V. Chiodo, G. Bonura, S. Donato, S. Cavallaro. / Catalysis Communications 5 (2004) 611-615

[30] N. Palmeri, S. Cavallaro, V. Chiodo, S. Freni, F. Frusteri, J.C.J. Bart. / International Jounal of Hydrogen Energy 32 (2007) 3335-3342

[31] F. Aupretre, C. Descorme, D. Duprez. / Catalysis Communications 3 (2002) 263-267

[32] A. Birot, F. Epron, C. Descorme, D. Duprez. / Applied Catalysis B: Environmental 79 (2008) 17–25

[33] F. Aupretre, C. Descorme, D. Duprez, D. Casanave, D. Uzio./ Journal of Catalysis 233 (2005) 464-477

[34] A. Le Valant, A. Garron, N. Bion, F. Epron, D. Duprez. / Catalysis Today 138 (2008) 169–174

[35] M. Benito, R. Padilla, L. Rodriguez, J.L. Sanz, L. Daza. / Journal of Power Sources 169 (2007) 167-176

[36] J.C. Vargas, S. Libs, A-C. Roger, A. Kiennemann. / Catalysis Today 107-108 (2005) 417-425

[37] Y. Yang, J. Ma, F. Wua. / International Jounal of Hydrogen Energy 31 (2006) 877-882

[38] A. N .Fatsikostas D. I. Kondarides, X. E. Verykios. / Chem. Comm (2001) 851-852

[39] A. N. Fatsikostas, X. E. Verykios. / Journal of Catalysis 225 (2004) 439-452

[40] A. N .Fatsikostas D. I. Kondarides, X. E. Verykios. / Catalysis Today 75 (2002) 145-155

[41] S. Freni, S. Cavallaro, N. Mondello, L. Spadaro, F. Frusteri. / Journal of Power Sources 108 (2002) 53-57

[42] F. Frusteri, S. Freni, V. Chiodo, L. Spadaro, O. Di Blasi, G. Bonura, S. Cavallaro. / Applied Calalysis A: General 270 (2004) 1-7

[43] F. Frusteri, S. Freni, V. Chiodo, L. Spadaro, G. Bonura, S. Cavallaro. / Journal of Power Sources 132 (2004) 139-144

[44] A.J. Vizcaino, A. Carrero, J.A. Calles. / International Journal of Hydrogen Energy 32 (2007) 1450-1461

[45] A. Carrero, J.A. Calles, A.J. Vizcaino./ Applied catalysis A: General 327 (2007) 82-94

[46] A. Erdohelyi, J. Rasko, T. Kecskes , M. Toth, M. Domok, K. Baan. / Catalysis Today (2006) 367-376

[47] A. C.W. Koh, W.K. Leong, L. Chen, T. P. Ang, J. Lin, B. F.G. Johnson, T. Khimyak. / Catalysis Communications 9 (2008) 170-175

[48] M. Domok, A. Oszko, K. Baan, I. Sarusi, A. Erdohelyi. / Applied Catalysis A: General 383 (2010) 33-42

[49] B. Zhang, X. Tang, Y. Li, W. Cai, Y. Xu, W. Shen. / Catalysts Communications 7 (2006) 367-372

[50] B. Zhang, X. Tang,Y. Li, Y. Xu, W. Shen. / International Jounal of Hydrogen Energy 32 (2007) 2367-2373

[51] V.V. Galvita, V.D. Belyaev, V.A. Semikolenov, P. Tsiakaras, A. Frumin, V.A. Sobyanin. / React. Kinet. Catal. Lett 76 (2002) 343-351

[52] C. Diagne, H. Idriss, A. Kiennemann. / Catalysis Communications 3 (2002) 565-571

[53] A. Platon, H-S. Roh, D. L. King, Y. Wang. / Top Catal 46 (2007) 374-379

[54] H-S. Roh, Y. Wang, D. L. King, A. Platon, and Y-H. Chin. / Catalysis Letters 108 (2006) 15-19

[55] H-S. Roh, A. Platon, Y. Wang, D.L. King. / Catalysis Letters, 110 (2006) 1-6

[56] J. Kugai, S. Velu, C. Song. / Catalysis Letters 101 (2005) 255-264

[57] N. Homs, J. Llorca, P.R.de la Piscina. / Catalysis Today 116 (2006) 361-366

[58] C.E.M. Guarido, D. V. Cesar, M. M.V.M. Souza, M. Schmal. / Catalysis Today 142 (2009) 252–257

[59] T. Nishigushi, T. Matsumoto, H. Kanai, K. Utani,Y. Matsumura, W-J. Shen, S. Imamura. / Applied Calalysis A: General 279 (2005) 273-277

[60] J. Llorca, P. R. de la Piscina, J. Sales, N. Homs. / Chem. Comm (2001) 641-642

[61] J. Llorca, N. Homs, J. Sales, P. R.de la Piscina. / Journal of catalysis 209 (2002) 306-317

[62] J. Llorca, P. R. de la Piscina, J-A. Dalmon, N.Homs . / Chem Mater 16 (2004) 3573-3578

[63] M. S. Batista, R. K.S. Santos, E. M. Assaf, J. M. Assaf, E. A. Ticianelli. / Journal of Power Sources 124 (2003) 99-103

[64] M. S. Batista, R. K.S. Santos, E. M. Assaf, J. M. Assaf, E. A. Ticianelli./ Journal of Power Sources 134 (2004) 27-32

[65] L. P. R. Profeti, E. A. Ticianelli, E. M. Assaf. / Journal of Power Sources 175 (2008) 482-489

[66] A. Kaddouri, C. Mazzocchia./ Catalysis Communications 5 (2004) 339-345

[67] H. Wang, J.L. Ye, Y. Liu, Y.D. Li, Y.N. Qin. / Catalysis Today 129 (2007) 305-312

[68] J. Llorca, P. R.de la Piscina, J.-A. Dalmon, J. Sales, N. Homs. / Applied Catalysis B: Environmental 43 (2003) 355-369

[69] J. Llorca, N. Homs, J. Sales, J-L G. Fierro, P. R. de la Piscina. / Journal of catalysis 222 (2004) 470-480

[70] A. J. Akande, R. O. Idem, A. K. Dalai. / Applied Catalysis A: General 287 (2005) 159-175

[71] H. V. Fajardo, L. F. Dias Probst. / Applied Calalysis A: General 306 (2006) 134-141

[72] M. C. Sanchez-Sanchez, R.M. Navarro, J.L.G. Fierro. / International Journal of Hydrogen Energy 32 (2007) 1462-1471

[73] J. A. Torres, J. Llorca, A. Casanovas, M. Domınguez, J. Salvado, D. Montané. / Journal of Power Sources 169 (2007) 158-166

[74]M. C. Sanchez-Sanchez, R.M. Navarro, J.L.G. Fierro. / Catalysis Today 129 (2007) 336-345

[75] E. Mamontov. / J. Phys. Chem. B 104 (2000) 11110.

[76] H. V. Fajardo, L. F. D. Probst, N.L.V. Carreno, I. T. S. Garcia, A. Valentini. / Catalysis Letters 119 (2007) 228-236

[77] P. Biswas, D. Kunzru. / International Journal of Hydrogen Energy 32 (2007) 969-980

[78] V.Trovarelli. / Catal 169 (1997) 490–502.

[79] M. Daturi. / J Phys Chem B 2000;104:9186–94.

[80] H.S. Roh, A. Platon. / Appl Catal A : Gen 276 (2004) 231–239

[81] P. Biswas, D. Kunzru./ Catalysis Letters, Vol. 118 (2007) 36-49

[82] F. Mariño, M. Boveri, G. Baronetti,M. Laborde. / International Journal of Hydrogen Enegy 26 (2001) 665-668

[83] F. Mariño, G. Baronetti, M. Jobbagy, M. Laborde./ Applied catalysis A: General 238 (2003) 41-54

[84] F. Mariño, M. Jobbagy, M. Laborde ./ International Journal of Hydrogen Enegy 23 (1998) 1095-1101

[85] F. Mariño, M. Boveri, G. Baronetti, M. Laborde. / International Journal of Hydrogen Enegy 29 (2004) 67-71

[86] S.S.-Y. Lin, L. Diamond, M. MacDonald, B. G. McMillan, J. Morrow, M. D. Spicer, L. E.A. Berlouis, M. Weston. / Applied Catalysis A: General 366 (2009) 252–261

[87] O. Akdim. W. Cai, V. Fierro, A. van Veen, W. Shen , C. Mirodatos./ Top Catal (2008) 51:22–38

[88] V. Fierro, O. Akdim, C. Mirodatos. / Green Chemistry 5 (2003) 20-24

[89] S. Cavallaro, V. Chiodo, A. Vita, S. Freni. / Journal of Power Sources 123 (2003) 10-16

[90] S. Cavallaro, V. Chiodo, S. Freni, N. Mondello, F. Frusteri. / Applied Calalysis A: General 249 (2003) 119-128

[91] W.Cai, B. Zhang, Y. Li, Y. Xu, W. Shen. / Catalysis Communications 8 (2007) 1588-1594

[92] L, Huang, J. Xie, R. Chen, D. Chu, W. Chu, A. T. Hsu. / International Jounal of Hydrogen Energy 33 (2008) 7448 – 7456

[93] Min Hye Youn, Jeong Gil Seo, Pil Kim, Jae Jeong Kim, Ho-In Lee, In Kyu Song. / Journal of Power Sources 162 (2006) 1270-1274

[94] Min Hye Youn, Jeong Gil Seo, Pil Kim, In Kyu Song. / Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 261 (2007) 276-281

[95] V. Fierro, V. Klouz, O. Akdim, C. Mirodatos./ Catalysis Today 75 (2002) 141-144

[96] V. Fierro, O. Akdim, H. Provendier, C. Mirodatos. / Journal of Power Sources 145 (2005) 659-666

[97] F. Frusteri, S. Freni, V. Chiodo, S. Donato, G. Bonura, S. Cavallaro. / International Journal of Hydrogen Energy 31 (2006) 2193-2199

[98] P, Biswas, Deepak Kunzru. / Chemical Engineering Journal 136 (2008) 41-49

[99] Hongqing Chen, HaoYu, Yong Tang, Minqiang Pan, Guangxing Yang, Feng Peng, Hongjuan Wang, JianYang. / Journal of Natural Gas Chemistry 18 (2009) 191–198

[100] Hongqing Chen, Hao Yu, Feng Peng, Hongjuan Wang, Jian Yang, Minqiang Pan. / Journal of Catalysis 269 (2010) 281–290

[101] Jia-Lin Bi, Yeh-Yeau Hong, Chia-Chan Lee, Chuin-Tih Yeh, Chen-Bin Wang. / Catalysis Today 129 (2007) 322-329

[102] A. Casanovas, J. Llorca, N.Homs, J.L. G. Fierro, P. R.de la Piscina. / Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 250 (2006) 44-49

[103] G.B. Sun, K. Hidajat, X.S. Wu, S. Kawi./ Applied Catalysis B: Environmental 81 (2008) 303–312

[104] Min Hye Youn, Jeong Gil Seo, Kyung Min Cho, Sunyoung Park, Dong Ryul Park, Ji Chul Jung, In Kyu Song./ International Journal of Hydrogen Energy 33 (2008) 5052-5059

[105] S. Velu . / Catalysis Letters 82 (2002) 145-152

[106] J. Kugai, S. Velu, S. Chunshan, M. H. Engelhard, Y-H. Chin. / Journal of Catalysis 238 (2006) 430-440

[107] L.V. Mattos F.B. Noronha. / Journal of Catalysis 233 (2005) 453-463

[108] A. M Silva, A.P.M.G. Barandas, L.O.O. Costa, L.E.P. Borges, L.V. Mattos, F.B. Noronha. / Catalysis Today 129 (2007) 297-304

[109] W. Wang. / Catalysis Letters 81 (2002) 63-68

[110] L.V. Mattos, F. B. Noronha. / Journal of Power Sources 152 (2005) 50-59

[111] L.V. Mattos, F. B. Noronha. / Journal of Power Sources 145 (2005) 10–15

[112] L. O. O. Costa, S. M. R. Vasconcelos, A. L. Pinto, A. M. Silva, L. V. Mattos, F. B. Noronha, L. E. P. Borges. / J Mater Sci 43 (2008) 440-449

[113] L. O. O. Costa, A.M. Silva, L.E.P. Borges, L.V. Mattos, F.B. Noronha. / Catalysis Today 138 (2008) 147–151

[114] S-N. Hsu. / International Journal of Hydrogen Enegy (in press)

[115] J.-L. Bi, Sung-Nien Hsu, Chuin-Tih Yeh, Chen-Bin Wang. / Catalysis Today 129 (2007) 330–335

[116] H. Idriss. / Platinum Metals Rev, 2004, 48, 105-115

[117] L. Jalowiecki-Duhamel, S. Debeusscher, H. Zarrou, A. D'Huysser, H. Jobic, E. Payen. / Catalysis Today 138 (2008) 266–271

[118] L. Jalowiecki-Duhamel, H. Zarrou, A. D'Huysser. / International Journal of Hydrogen Enegy 33 (2008) 5527-5534

[119] L. Jalowiecki-Duhamel, H. Zarrou, A. D'Huysser. / Catalysis Today 138 (2008) 124–129

[120] IUPAC Recommendation, Pure Appl. Chem. 1985, 57, 603

[121] IUPAC Recommendation, Pure Appl. Chem. 1994, 66, 1739

[122] F. Štěpánek. / Colloids and Surfaces A: Physic.l and Eng. Asp. 300 (2007) 11-20

[123] Yan-Qing. / Materials Letters, 61 (2007) 192-195

[124] M.R. Othman. / Microporous and Mesoporous Materials 91, (2006) 145-150

[125] Thèse Anne Ponchel, Université des sciences et Technologies de Lille, (2000)

[126] C. Lamonier, L. Jalowiecki-Duhamel./ Catalysis Today 50 (1999) 247

[127] D. Srinivas, C.V.V. Satyanarayana, H.S. Potdar, P. Ratnasamy./ Applied Catalysis A: General 246 (2003) 323–334

[128] T. L. Barr, Quantitative Surface Analysis of materials, ASTM STP 643, N. S. Mcityre, Ed., American Society for testing and Materials, 83, (1978).
[129] Anne Ponchel, Alain D'Huysser, Carole Lamonier, L. Jalowiecki-Duhamel. / Phys. Chem. Chem. Phys. 2 (2000) 303-312
[130] Y. Li. / Appl. Catal. B 27 (2000) 179
[131] S. Tang. / Catal. Lett. 51 (1998) 169
[132] W. Shan. / Applied Catalysis A: General 246 (2003) 1.
[133] T. Huizinga. / Applied Catalysis A: General 10 (1984) 199–213
[134] J.F. Da Costa-Serra. / Int. J. Hydrogen Energy 35 (2010) 6709-6716
[135]S.S.-Y. Lin, L. Diamond, M. MacDonald, B. G. McMillan, J. Morrow, M. D. Spicer, L. E.A. Berlouis, M. Weston. / Applied Catalysis A: General 366 (2009) 252–261
[136] L. Duhamel. FR2846648. WO2004/041724. Patent to CNRS and University Lille 1, (2004).
[137] L. Jalowiecki-Duhamel./ Int. J. Hydrogen Energy, 32 (2007) 2439-2444.
[138] Thèse Sylvanie Debeusscher, Université des sciences et Technologies de Lille, (2008)
[139] L. Jalowiecki-Duhamel, S. Debeusscher, H. Jobic, E. Payen./ Int. J. Nuclear Hydrogen Prod. and Appl. 2 (2009) 148-158
[140] C. Lamonier, L. Jalowiecki-Duhamel, E. Payen. / studies in surface Science and Catalysis 130
[141] A. J. Renouprez, H. Jobic. / JOURNAL OF CATALYSIS 113 (1988) 509-516
[142] Handbook of Heterogeneous Catalysis, Eds. G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, Wiley-VCH (1997) p. 574.
[143] F.Hochard, H.Jobic, J.Massardier,A.J. Renouprez. / J. of Molecular Catalysis A (1995) 165
[144] S. Freni, S.Cavallaro, N. Mondello, L. Spadaro, F. Frusteri. / Journal of Power Sources 108 (2002) 53-57
[145] M. N. Barroso, M. Noelia Barroso, M. F. Gomez, L. A. Arru´a, M. C. Abello. / Applied Calalysis A: General 304 (2006) 116-123
[146]A. Ponchel, A. D'Huysser, C. Lamonier, L. Jalowiecki-Duhamel. / Phys. Chem. Chem. Phys. 2 (2000) 303-312
[147] R.M. Navarro, M.C. A. lvarez-Galvan, M. Cruz Sanchez-Sanchez, F. Rosa, J.L.G. Fierro. / Applied Catalysis B: Environmental 55 (2005) 229–241
[148] E.B. Pereira, N.Homs, S. Martí, J.L.G. Fierro, P. R. de la Piscina. / Journal of Catalysis 257 (2008) 206–214
[149] V. Fierro, O. Akdim and C. Mirodatos. / Green Chemistry 5 (2003) 20-24
[150] W. Cai, F.Wang, E. Zhan, A.C. Van Veen, C. Mirodatos, W. Shen. / Journal of Catalysis 257 (2008) 96–107
[151] E.B. Pereira, N.Homs, S. Martí, J.L.G. Fierro, P. R. de la Piscina. / Journal of Catalysis 257 (2008) 206–214
[152] N. Jeong. / Journal of Catalysis 260 (2008) 217–226
[153] G. Wang. / Applied Catalysis B: Environmental xxx (2008) xxx–xxx
[154] C. Resini, S. Cavallaro, F. Frusteri, S. Freni, G. Busca./ React.Kinet.Catal.Lett. Vol. 90, No. 1, (2007) 117-126
[155] S.M. de Lima, I. O. da Cruz, G.Jacobs, B. H. Davis, L. V. Mattos, F. B. Noronha. / Journal of Catalysis 257 (2008) 356–368
[156] S.M. de Lima. / Journal of Catalysis 268 (2009) 268–281
[157] J. Llorca, J-A Dalmon, P. R. de la Piscina, N. Homs./ Applied Catalysis A: General 243 (2003) 261–269
[158] J.C Vargas, S. Libs, A-C Roger , A. Kiennemann./ Catalysis Today 107-108 (2005) 417-425
[159] G. Wrobel, C. Lamonier, A. Bennani A. D'huyssier, A. Aboukais. / J. Chem. Soc. Faraday Trans., 92, 2001, (1996)

[160] L. Jalowiecki-Duhamel. / Int., J. Hyd.,Energy, 31 (2006) 191-195

[161] H. Zarrou, thèse de doctorat, Université des sciences et Technologies de Lille, (2007)

[162] S.M. de Lima, R. C. Colman, G. Jacobs, B. H. Davis, K. R. Souza, A. F.F. de Lima, L. G. Appel, L. V. Mattos, F. B. Noronha. / Catalysis Today 146 (2009) 110–123

[163] H. Song, L. Zhang, R. B. Watson, D. Braden, U. S. Ozkan. / Catalysis Today 129 (2007) 346-354

[164] H. S. Roh, A. Platon, Y. Wang, D. L. King./ Catalysis Letters, 110 (2006) 1-6

[165] D.P. Serrano. / Fuel 89 (2010) 1241–1248

[166] F. Négrier. / Catal. Lett 124 (2008) 18-23

[167] A. Sene, L. Jalowiecki-Duhamel, G. Wrobel, J.P. Bonnelle. / J. Catal. 144 (1993) 544-555

[168] S.S.-Y. Lin. / Journal of Catalysis 273 (2010) 229–235

[169] L.P. Tang, L. Diamond, M. MacDonald, B. G. McMillan, J. Morrowa, M. D. Spicer, L.E.A. Berlouis, M. Weston. / Inter. journal of hydrogen energy 34 (2009) 7296-7305

[170] G. Jacobs, R. A. Keogh, B. H. Davis. / Journal of Catalysis 245 (2007) 326–337

[171] M. A. Goula, S. K. Kontou, P. E. Tsiakaras. / Applied Calalysis B: environmental 49 (2004) 135-144

[172] F. Auprêtre. / Science and Technology in Catalysis (2002) 303-306

[173] A. L. Alberton, M. M.V.M. Souza, M. Schmal. / Catalysis Today 123 (2007) 257-264

[174] X. Deng et coll./ International Journal of Hydrogen Energy (2007) in press

[175] L. Dolgykh, I. Stolyarchuk, I. Deynega, P. Strizhak. / International Journal of Hydogen Energy 31 (2006) 1607-1610

[176] B. Zhang, X. Tang,Y. Li,Y. Xu,W. Shen./ Inernational Jounal of Hydrogen Energy 32 (2007) 2367-2373

[177] Y.Yang, J. Ma, F. Wu. / International Jounal of Hydrogen Energy 31 (2006) 877-882

[178] N.Srisiriwata, S. Therdthianwong, A. Therdthianwong. / International Journal of Hydrogen Energy 34 (2009) 2224–2234

[179] W. Cai, F. Wang, A.C. Van Veen, H. Provendier, C. Mirodatos, Wenjie Shen./ Catalysis Today (2008) 152-156

[180] W. Wang. / Catalysis Letters 81 (2002) 63-68

Production d'hydrogène par transformation catalytique du bioéthanol à basse température sur des catalyseurs oxyhydrures à base de cérium et nickel

Résumé:

Le développement d'une économie basée sur l'H_2 provenant de ressources renouvelables crée un large consensus. Dans ce contexte, la transformation catalytique du bioéthanol (biomasse) pour produire de l'H_2 à basse température a été étudiée. Les catalyseurs $CeNi_xO_y$ et $CeNi_xZr_{0,5}O_z$ sont des oxydes mixtes qui ont la particularité d'insérer différentes espèces hydrogène et notamment des espèces hydrures, mises en évidence par diffusion de neutrons (INS). Les quatre procédés de transformation de l'éthanol ont été étudiés: le vaporeformage, le vaporeformage oxydant, la décomposition, et l'oxydation partielle. Différentes caractérisations physico-chimiques des catalyseurs à l'état oxydé et partiellement réduit permettent de proposer des sites actifs et discuter du mécanisme réactionnel. Les sites actifs présents à basses températures après traitement sous H_2, permettent de convertir 50% de l'éthanol, à 250°C en vaporeformage. L'eau présente dans le bioéthanol a un effet bénéfique puisqu'elle augmente la conversion à 250°C. L'ajout d'O_2 au mélange réactionnel, entraine un effet de chaleur qui est dû à l'exothermicité de la réaction mais aussi à la grande réactivité entre l'oxygène et les espèces hydrures déposées en surface par les molécules d'éthanol. Cette réaction dite auto-entretenue est très réactive et permet d'obtenir de très bons résultats catalytiques. Après démarrage de la réaction à 200°C, 95% de conversion d'éthanol est obtenue à 280°C (avec une température de four de 60°C) avec 45% d'H_2 dans la phase gaz en utilisant 30 mg de catalyseur sous un mélange réactionnel : $EtOH/H_2O/O_2/N_2=1/3/1.6/1.3$. La réaction est très stable même après 70h de réaction.

***Disciplines*: Catalyse hétérogène**

***Mots clés:* Hydrogène, bioéthanol, nickel, cérium, catalyse, biomasse, hydrures**

Catalytic hydrogen production from bioethanol at low temperature over oxyhydride catalysts based on cerium and nickel

Abstract:

The potential benefits of a hydrogen economy coming from renewable energy sources are creating a large consensus. In this context, hydrogen production is studied by catalytic transformation of bioethanol with the objective to produce hydrogen at low temperature. The $CeNi_xO_y$ et $CeNi_xZr_{0,5}O_z$ catalysts are mixed oxides that are able to store different hydrogen species and in particular hydride species, evidenced by inelastic neutron scattering (INS). Four processes of transformation of ethanol are studied: steam reforming, oxidative steam reforming, decomposition and partial oxidation. Different physico-chemical characterizations of the catalysts in the oxidized state and in the partially reduced state allow to propose active sites and to discuss the reaction mechanism. The active sites present at low temperature after activation in H_2, allow converting 50% of ethanol at 250°C in steam reforming conditions. The presence of water in bioethanol leads to a beneficial effect because conversion is increased at 250°C. Adding O_2 to the reaction mixture generates an increase of temperature due to the exothermicity of the reaction but also to the high reactivity between O_2 and hydride species deposited by ethanol over the surface of the solid. This reaction, called "self-sustained", is very reactive and allows obtaining very good catalytic results. Starting the reaction at 200°C, 95% of ethanol conversion, is obtained at 280°C (oven temperature at 60°C) with 45% of H_2 in the gas phase over 30 mg of catalyst in a $EtOH/H_2O/O_2/N_2=1/3/1.6/1.3$ reaction mixture. This reaction presents a very good stability during 70h.

***Fields:* Heterogeneous catalysis**

***Key words:* Hydrogen, bioethanol, nickel, cerium, catalysis, biomass, hydrides**