

UNIVERSITE DE LIMOGES

**FRANCE CENTRE-ATLANTIQUE UNIVERSITE
PRES LIMOUSIN-POITOU-CHARENTES**

ECOLE DOCTORALE Sciences et Ingénierie en Matériaux, Mécanique, Energétique et
Aéronautique (SI-MMEA)

Laboratoire de Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface (SPCTS)

Thèse N° [xx-xxxx]

THESE DE DOCTORAT

Pour obtenir le grade de :

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES

Spécialité : Matériaux Céramiques et Traitements de Surface

Présentée et soutenue par :

Raphaël FAURE

Le 22 octobre 2010 au Centre Européen de la Céramique

**Elaboration de catalyseurs supportés à architectures multiéchelles
contrôlées pour les procédés de vaporeformage**

Thèse co-dirigée par Messieurs **Thierry CHARTIER** et **Fabrice ROSSIGNOL**

Jury :

<u>Président du Jury</u> :	Pr Angelo VACCARI	Université de Bologne, Bologne
<u>Rapporteurs</u> :	Pr Jean-Marc HEINTZ	ENSCP, Bordeaux
	Dr Philippe TAILHADES	CIRIMAT, Toulouse
<u>Examineurs</u> :	Dr Thierry CHARTIER	SPCTS, Limoges
	Dr Pascal DEL GALLO	Air Liquide, CRCD, Jouy-en-Josas
	Dr Fabrice ROSSIGNOL	SPCTS, Limoges
<u>Invités</u> :	Dr Francesco BASILE	Université de Bologne, Bologne
	Dr Grégory ETCHEGOYEN	CTTC, Limoges
	M. Daniel GARY	Air Liquide, CRCD, Jouy-en-Josas

Remerciements

Ces travaux de doctorat ont été réalisés au sein du laboratoire de Sciences des Procédés Céramiques et de Traitement de Surfaces (SPCTS), unité mixte de recherche partagée entre le CNRS, l'Université de Limoges et l'Ecole Nationale Supérieure de Céramiques Industrielles (ENSCI). Je tiens à remercier les directeurs de ces établissements respectifs, Messieurs Chartier et Fontanille, ainsi que Madame Smith, pour m'avoir accueilli au sein de leurs établissements.

Je remercie Messieurs Chartier et Rossignol, qui ont co-dirigés mes travaux, de m'avoir donné l'opportunité de m'exprimer dans mes travaux de recherche pendant ces trois ans. Leur expérience, au travers de leurs conseils avisés, m'a permis de relever le défi, et de terminer mes études de la plus belles façon qu'il soit, avec les honneurs et la satisfaction de mes chefs.

Je remercie Monsieur Vaccari, Directeur de Recherche et Professeur des Universités à l'Université de Bologne (Italie), d'avoir accepté de présider le jury de thèse. Je remercie également Monsieur Philippe Thailhades, Directeur adjoint du Centre Inter-Universitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux (CIRIMAT) à Toulouse et Monsieur Heintz, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie, de Biologie et de Physique (ENSCP) à Bordeaux, d'avoir accepté d'être rapporteurs de mon manuscrit. Enfin, je remercie Messieurs Rossignol, Chartier et Del Gallo, d'avoir accepté d'examiner mon travail de thèse au cours de la soutenance.

Je remercie Monsieur Del Gallo, Chef du groupe Génération Chimique des Gaz, au Centre de Recherche Claude-Delorme (Air Liquide), pour m'avoir donné, le premier, l'opportunité d'effectuer cette thèse. La collaboration menée pendant ces trois années avec son groupe de recherche m'ont permis de comprendre la logique de l'industrie, et d'appriivoiser la recherche appliquée à cette finalité.

Je remercie également Monsieur Etchegoyen, directeur du Centre de Transfert des Technologies Céramiques (CTTC), ainsi que Isabelle Porte, Responsable de la fabrication des mousses d'alumine, pour ces trois années de collaboration fructueuses, qui ont aboutit à un bel objet céramique, fonctionnalisé pour les besoins de l'industrie.

Je souhaite également remercier nos collègues de l'Université de Bologne, tout d'abord Messieurs Vacarri et Basile, pour leurs conseils et leur partage d'expérience sur l'élaboration et la caractérisation des catalyseurs étudiés pendant la thèse. Je remercie également Mademoiselle Bersani, avec qui j'ai pu collaborer au cours de ces trois années pour l'élaboration de catalyseurs supportés, à partir de phases actives élaborées par ses soins.

Ce travail technique a été réalisé grâce au support du personnel de l'ENSCI et de l'Université de Limoges, qui soutiennent le travail des doctorants. Je remercie tout particulièrement Bernard Soulestin et Pierre Carles pour la microscopie, Etienne Laborde pour l'XPS, Richard Mayet (DRX), Sandra Blanchet, Solange Degot et enfin Stéphane Garcia, l'homme de toutes les situations.

Je remercie mes collègues et amis, avec qui j'ai partagé trois années inoubliables. Tout d'abord, bien évidemment, les membres de la '*Dream Team*', avec à sa tête, Fabrice. Je salue tous ceux qui m'ont fait découvrir Limoges, dès mon arrivée. Mon intégration n'aurait pas été mieux faite qu'à la brasserie Michard. Les anciens (hic !) sont passés par là et je ne les oublie pas mais j'ai une pensée toute particulière pour les personnes qui ont partagé mon quotidien, ... Et les soirées chez les amis, les randos-pinard-saucisson, les anniversaires, les barbecs', et bien sur, les sorties pêches.

Je remercie ma famille, et plus particulièrement mes parents, qui m'ont toujours soutenu et guidé, dans ma scolarité comme dans ma vie. Je leur dois cette thèse, car issu de familles ouvrières et agricoles, les études ont toujours été pour nous un signe de réussite. Mes études terminées, j'espère donc continuer à progresser par mon travail, et ne jamais les décevoir.

Enfin, je tiens à saluer tout l'amour de celle qui partage ma vie, Claire, à qui je dois beaucoup. Des soirées bien arrosées aux périodes plus sombres de la rédaction, tu as toujours été présente. Je salue ta patience, à l'opposé de mon caractère, ton calme plus que bienvenu les jours d'orage, et ta clairvoyance quant à notre vie à deux. Je serai toujours à tes côtés.

Limoges m'a marqué, profondément. J'ai cru devoir compter les jours avant que la thèse ne s'achève, trois ans après ce jeudi 27 septembre 2007. Trois ans après avoir débarqué au 29, Boulevard Louis Blanc. Je me trompais.

Limoges, ç'a été, avant toute chose, une aventure humaine. J'ai trouvé là des amis. Que de souvenirs ! Entre la brasserie Michard, la rue Charles Michels (sobrement renommée 'rue de la Soif'), les soirées entre amis, sans occasions particulières. On ne compte plus les barbec', sur les berges de l'Aurence ou à l'Etang de St Paul, où plus simplement les casse-croûtes improvisés au boulot.

La thèse aura également été une partie de plaisir. Se lever le matin avec envie, pour accomplir un travail gratifiant, comme ce fut le cas pendant trois ans. Mettre en avant ses connaissances, les associer à des idées, pour créer, mettre en forme la matière, avec un objectif concret.

Limoges, c'est également une belle ville, un cadre de vie agréable, où il fait bon vivre. Des gens accueillant, quelques commerçants où l'on a tôt fait de prendre de bonnes (appétissantes) habitudes. Le marché du matin, Place des Bancs, la Maison du Fromage, que l'on sent depuis l'autre bout de la place, la rue de la Boucherie, et sa renommée Frairie des Petits Ventres, sans compter les bistrot locaux, et leurs portions gargantuesques.

Enfin, Limoges aura été pour moi mieux que le Canada, la Sibérie ou même l'Alaska réunis, le lieu magique où la Nature est partout présente. A une heure de la ville, en plein cœur du Plateau de Millevaches comme dans les Monts de Blond, à Treignac comme à Eymoutiers, à St Junien sur le site Corot, ou plus simplement sur les bords de la Vienne, en plein cœur de la ville, ... Quoi de mieux que les rivières pour mettre en valeur ces lieux magiques. La Vienne, à Nedde, Peyrelevade ou Saint Léonard de Noblat. La Gartempe, aux pieds du majestueux Viaduc de Rocherolles. La Dordogne à Beaulieu ou Argentat. Et ailleurs, plus haut sur le Plateau, la Vézère, entre Bugeat, Treignac et St Merd les Oussines. Je citerai volontiers les paroles de MacLean, tant ces lieux sont pour moi riche en souvenirs, en émotions.

Après un peu moins de trois ans passés à Limoges, ma thèse (presque) terminée, je fais le bilan de ces années, ... J'ai oublié de compter les jours.

A Claire,

Et à ceux qui me sont chers,

Merci.

Introduction générale

Aujourd'hui, les pays développés cherchent à diversifier leur approvisionnement énergétique. Cette volonté trouve son origine dans des considérations géopolitiques relatives à l'instabilité chronique de certaines régions du globe riches en énergies fossiles. De plus, depuis environ une décennie et le protocole de Kyoto, il y a une prise en compte par l'opinion publique mondiale de la nécessité d'inscrire la croissance économique dans une logique de développement durable. Un accent fort est donc mis sur les sources d'énergies dites propres et renouvelables. Cette tendance fait écho à trois problématiques de société très concrètes :

- (i) **Une démographie mondiale « galopante ».** En 2008, la terre habitait 6,8 milliards d'habitants. Vers 2200, la population mondiale devrait se stabiliser autour de 10 milliards d'individus.[1] Une faible part de cette population a aujourd'hui accès à l'énergie. La demande énergétique va donc s'accroître en liaison directe avec l'évolution démographique, mais aussi de part la mise à niveau des pays en voie de développement.
- (ii) **Une pénurie probable, à l'échelle de quelques décennies, en ressources fossiles telles que le pétrole et le gaz naturel.** Nous avons déjà consommé une grande partie des réserves fossiles disponibles. [1, 2] Les perspectives d'épuisement des ressources fossiles, le « Peak-oil », moment où la production pétrolière mondiale commencera à décliner, approchent inexorablement.
- (iii) **L'émission des gaz à effet de serre.** La production et l'utilisation d'énergies fossiles provoquent, depuis le début de l'ère industrielle, des pollutions massives (CO₂, NO_x, CFC...). Leur impact environnemental à l'échelle de la planète toute entière est désormais prouvé scientifiquement. Le CO₂ est par exemple un puissant gaz à effet de serre. Il augmente l'adsorption par l'atmosphère du rayonnement infrarouge, ce qui perturbe l'équilibre thermique de la surface terrestre, et donc les climats.[2]

De nouvelles sources d'énergies, encore plus ou moins développées, permettraient d'anticiper la pénurie en énergies fossiles et de diminuer l'impact environnemental. Le nucléaire, par fission aujourd'hui et probablement par fusion demain, est la principale source énergétique en France. A l'échelle mondiale, il représente 16% de l'électricité produite. Cette ressource énergétique est considérée comme propre au sens où elle ne rejette pas de polluants dans l'atmosphère. Mais son utilisation est toujours controversée, de part les risques encourus et les problèmes relatifs au stockage des déchets radioactifs. De plus, le nucléaire reste une énergie de stock, donc non-renouvelable et sujette à pénurie.

Par opposition aux énergies dites de stock (pétrole, charbon, gaz, uranium...), on considère les énergies dites de flux qui sont elles renouvelables. Cette option a été développée dès le début du XX^{ème} siècle avec la construction des premiers grands barrages hydroélectriques. Ces derniers constituent aujourd'hui en France la deuxième source d'électricité. Mais ils ne peuvent être implantés que sur des sites spécifiques, ces sites étant déjà équipés en Europe et aux États-Unis. D'autres énergies renouvelables tendent donc à se développer : les plus importantes sont l'éolien et le solaire, mais il faut également tenir compte de la géothermie et de l'énergie des océans (marées, vagues). Mis à part l'énergie hydroélectrique, ces sources renouvelables sont très diffuses, leur intensité est rythmée par l'alternance jour/nuit, par les aléas météorologique, ... A l'échelle mondiale, elles ne représentent que 0,5% de l'énergie primaire consommée.[2] Elles sont majoritairement utilisées aujourd'hui pour fournir un appoint en énergie dans des zones ne bénéficiant pas de réseaux de distributions alimentés par les sources conventionnelles.

Un autre vecteur d'énergie revient aujourd'hui sur le devant de la scène. Il s'agit de l'hydrogène. Ce dernier était utilisé aux débuts de l'ère industrielle, associé au monoxyde de carbone dans le gaz de ville. La mise en valeur des gisements de gaz naturel, avec en France le gaz de Lacq, a réduit son utilisation comme vecteur d'énergie au cours du XX^{ème} siècle. Toutefois aujourd'hui l'hydrogène connaît un regain d'intérêt. En effet, sa combustion ne produit que de la vapeur d'eau car la molécule H₂ ne contient pas d'atomes de carbone. Son impact brut sur l'environnement est donc limité. Mais l'hydrogène n'existe pas sous forme gazeuse sur Terre et doit être produit à partir d'une source d'énergie primaire. L'hydrogène est majoritairement produit par vaporeformage d'hydrocarbures, principalement de gaz naturel. Ce procédé présente l'inconvénient de rejeter de grandes quantités de CO₂. Quand bien même le CO₂ émis serait séquestré, ce procédé serait encore limité par l'utilisation de combustibles fossiles épuisables. Afin de tirer parti des qualités écologiques de l'hydrogène, il faudrait le fabriquer à partir d'une source d'énergie qui n'émette pas de gaz à effet de serre et qui soit, de préférence, renouvelable.[2] La voie la plus intéressante d'un point de vue écologique utiliserait des énergies renouvelables issues de la biomasse, comme par exemple le bioéthanol.[3-6]. Le bilan carbone obtenu en reformant des biocarburants est limité aux seules consommations énergétiques du procédé, puisque le CO₂ rejeté a été métabolisé par les végétaux pendant leur croissance. Plusieurs études ont déjà été réalisées à ce sujet. Elles présentent les avantages et les inconvénients liés à l'utilisation de bio-ressources dans des procédés de production d'hydrogène.[3-12]

Les travaux réalisés au SPCTS pendant la durée de cette thèse s'inscrivent dans le cadre du projet BioH2Gen (Bio-Génération d'Hydrogène). Ce projet, porté par le groupe Air Liquide, vise à développer, dans un délai de trois ans, une technologie semi-industrielle de reformage catalytique à la vapeur de bioéthanol dégradé pour produire de l'hydrogène. Il est co-labellisé par le Pôle de Compétitivité Céramique et le Pôle Industrie Agro-Ressources et co-financé par le Ministère de l'Industrie et par la Région Limousin. L'application visée nécessite la mise au point de catalyseurs spécifiques qui doivent aussi permettre d'améliorer les performances des procédés traditionnels de vaporeformage du gaz naturel.

Pendant ces trois années, les objectifs du laboratoire ont été de développer des phases actives, d'élaborer des supports de catalyseurs à architectures contrôlées et de déposer les phases actives sur ces supports afin de fabriquer des catalyseurs dits supportés. Une introduction générale, chapitre 1, présente tout d'abord le contexte technologique de l'étude, le procédé de vaporeformage et les contraintes associées à ce procédé, ainsi que les solutions apportées dans le cadre de la thèse par l'élaboration de catalyseurs supportés à architectures multiéchelles contrôlées. Le chapitre 2 décrit ensuite la préparation et la caractérisation des phases actives. Le chapitre 3 analyse la stabilité thermique de ces phases actives par des tests de vieillissement en température, en présence de vapeur d'eau. Le chapitre 4 présente l'élaboration et la caractérisation des architectures supports des phases actives, les mousses d'alumine. Enfin, le chapitre 5 décrit le dépôt des phases actives sur les mousses d'alumine pour fabriquer des catalyseurs supportés à architectures multiéchelles contrôlées.

Table des matières

CHAPITRE I. INTRODUCTION DE LA THESE.....	1
I.1. Généralités sur l'hydrogène.....	3
I.2. Rappels historiques	3
I.3. Utilisations industrielles de l'hydrogène.....	4
I.4. L'hydrogène comme vecteur d'énergie propre	5
I.5. Synthèse de l'hydrogène	7
I.5.1. Les procédés conventionnels	7
I.5.2. Les procédés thermochimiques utilisant des agro-ressources	9
I.5.3. Controverses sur l'utilisation de bioéthanol	11
I.6. Le vaporeformage	12
I.6.1. Thermodynamique des réactions de vaporeformage et de la réaction du gaz à l'eau.....	12
I.6.2. Le vaporeformage du méthane.....	14
I.6.2.1. Le procédé de vaporeformage du méthane.....	15
I.6.2.2. Influence de la pression, de la température et du ratio S/C	17
I.6.2.3. Les catalyseurs utilisés.....	19
I.6.2.3.1. Formulations des catalyseurs	19
I.6.2.3.2. Fabrication des catalyseurs de vaporeformage du méthane	20
I.6.2.3.3. Le garnissage des réacteurs.....	21
I.6.3. Le vaporeformage du bio-éthanol	22
I.6.3.1. Principe de la réaction de vaporeformage du bioéthanol.....	22
I.6.3.2. Les catalyseurs utilisables.....	23
I.6.3.2.1. Les différents métaux	23
I.6.3.2.2. Les différents supports	25
I.7. Les contraintes industrielles du procédé de vaporeformage.....	26
I.7.1. Les pertes de charges.....	26
I.7.2. Les gradients de température.....	27
I.7.3. La désactivation des catalyseurs.....	29
I.8. Les solutions proposées pour optimiser le procédé de vaporeformage	35

I.8.1.	Les solutions proposées aux contraintes de fonctionnement du procédé de vaporeformage	35
I.8.1.1.	Contrôler les pertes de charges.....	35
I.8.1.2.	Contrôler les gradients de température.....	38
I.8.1.3.	Contrôler la désactivation de la charge catalytique par coalescence de la phase active.....	40
I.8.1.3.1.	Les phases actives réfractaires	41
I.8.1.3.2.	Les interactions métal/support	41
I.8.2.	Les solutions proposées dans le cadre du projet BioH2Gen.....	43
I.8.2.1.	Contrôler la microstructure de la phase active du catalyseur.....	43
I.8.2.2.	Contrôler la macrostructure du support du catalyseur.....	44
I.8.2.3.	Quantifier les avantages techniques des catalyseurs supportés sur des structures de type mousse	44
I.9.	Objectifs de la thèse	45
 CHAPITRE II. ELABORATION DES PHASES ACTIVES		47
II.1.	Introduction	49
II.1.1.	Matières premières.....	49
II.1.2.	Préparation des phases actives par imprégnation.....	50
II.1.2.1.	Imprégnation de la phase métallique.....	50
II.1.2.2.	Traitements thermiques et activation des phases actives	51
II.2.	Les phases actives supportées sur spinelle commerciale (S)	53
II.2.1.	Caractérisation de la poudre commerciale.....	53
II.2.1.1.	Caractérisation de la poudre commerciale brute.....	53
II.2.1.2.	Évolution de la texture par broyage	56
II.2.1.3.	Caractérisation de la chimie de surface de la poudre	58
II.2.2.	Comportement des supports oxydes sous air.....	60
II.2.3.	Caractérisation des phases actives supportées sur poudre commerciale	61
II.2.3.1.	Caractérisation des phases actives après calcination.....	62
II.2.3.2.	Caractérisation des températures de réduction	70
II.2.3.3.	Caractérisation des dispersions du rhodium.....	74
II.3.	Phases actives préparées par imprégnation du mélange de précurseurs (S')	81
II.3.1.	Caractérisation de la poudre commerciale S'	81
II.3.2.	Caractérisation des phases actives préparées à partir de la poudre commerciale S'	82
II.3.2.1.	Caractérisation structurale des phases actives calcinées.....	82
II.3.2.2.	Caractérisation des températures de réduction	85
II.3.2.3.	Caractérisation des dispersions du Rh.....	85

II.4.	Phases actives préparées par imprégnation de la poudre S lavée (S_L).....	87
II.4.1.	Élaboration des phases actives	87
II.4.2.	Caractérisation des phases actives supportées sur le spinelle lavé (S _L).....	88
II.4.2.1.	Caractérisation des températures de réduction	88
II.4.2.2.	Caractérisation des dispersions du Rh.....	89
II.5.	Conclusion.....	91

CHAPITRE III. COMPORTEMENT DES PHASES ACTIVES SOUS ATMOSPHERE

HYDROTHERMALE 93

III.1.	Introduction	95
III.2.	Comportement du spinelle sous atmosphère hydrothermale.....	96
III.3.	Comportement des phases actives RhS sous atmosphère hydrothermale	98
III.3.1.	Généralités sur les évolutions possibles en présence d'eau	98
III.3.2.	Comportement des phases actives 20RhS et 1 RhS sous atmosphère hydrothermale	99
III.3.2.1.	Évolution des microstructures des phases actives 20RhS	99
III.3.2.2.	Évolution des microstructures des phases actives 1RhS	103
III.3.2.3.	Évolutions de composition des phases actives vieilles.....	105
III.3.3.	Influence du vieillissement sur l'évolution des microstructures.....	111
III.4.	Comportement des phases actives RhS' sous atmosphère hydrothermale	113
III.5.	Comportement des phases actives RhS_L sous atmosphère hydrothermale	115
III.6.	Conclusion.....	118

CHAPITRE IV. ELABORATION DES MOUSSES D'ALUMINE..... 121

IV.1.	Introduction	123
IV.1.1.	Introduction à la fabrication des mousses céramiques.....	123
IV.1.2.	Fabrication et caractérisation des mousses d'alumine	126
IV.1.2.1.	Grandeurs caractéristiques des mousses d'alumine	126
IV.1.2.2.	Choix du support d'imprégnation.....	127
IV.1.2.3.	Formulation de la suspension d'alumine pour l'imprégnation	129
IV.1.2.4.	Méthodologie d'imprégnation	134
IV.1.2.5.	Pyrolyse des organiques et densification de l'alumine	137
IV.1.3.	Optimisation de la résistance en compression des mousses d'alumine	143
IV.1.3.1.	La résistance mécanique minimale	143

IV.1.3.2.	L'impact du procédé de fabrication sur la résistance mécanique.....	144
IV.1.3.3.	L'influence de la taille des pores sur la résistance mécanique.....	146
IV.2.	Évolution de l'alumine sous atmosphère hydrothermale	147
IV.2.1.	Stabilité thermodynamique de l'alumine en présence de vapeur d'eau	147
IV.2.2.	Corrosion de surface de l'alumine en présence de vapeur d'eau	150
IV.3.	Les mousses d'alumine à gradients de porosité.....	153
IV.4.	Conclusion.....	156
 CHAPITRE V. ELABORATION DES CATALYSEURS SUPPORTES		157
V.1.	Introduction	159
V.2.	Fabrication des catalyseurs supportés.....	162
V.2.1.	Fabrication des catalyseurs supportés par dépôt de phases actives.....	162
V.2.1.1.	Formulation des suspensions.....	162
V.2.1.2.	Optimisation des dépôts de suspension (<i>washcoat</i>).....	164
V.2.2.	Fabrication des catalyseurs supportés par imprégnation d'un dépôt de spinelle.....	168
V.2.2.1.	Propriétés électrocinétiques du spinelle commercial	170
V.2.2.2.	Dépôt du support des phases actives.....	173
V.2.2.3.	Modification des charges de surface du dépôt de spinelle lavée	174
V.2.2.4.	Imprégnation des précurseurs métalliques.....	176
V.2.2.5.	Caractérisation des catalyseurs supportés.....	179
V.3.	Caractérisation de l'adhérence du dépôt des catalyseurs supportés	184
V.3.1.	Technique de caractérisation de l'adhérence du dépôt	184
V.3.2.	Choix de la température de calcination.....	184
V.3.3.	Caractérisation des dépôts	186
V.4.	Conclusion.....	190
 CONCLUSION GENERALE		193
 ANNEXES.....		199
 Annexe 1 : Outils de caractérisation et conditions d'analyses		201
 Annexe 2 : Interactions métal/support		209
 Annexe 3 : Analyse d'images.....		221

TABLE DES ILLUSTRATIONS	225
BIBLIOGRAPHIE	235

Chapitre I. Introduction de la thèse

I.1. Généralités sur l'hydrogène

Le dihydrogène (H_2), plus communément appelé hydrogène, est une molécule diatomique représentant près de 75% de la masse de l'Univers. Principal constituant des étoiles, des nébuleuses et des planètes géantes gazeuses, il est présent en très faibles quantités sous forme gazeuse sur Terre car sa masse volumique, plus faible que celle de l'air, ne permet pas de retenir le gaz dans l'atmosphère. Associé à d'autres éléments comme le carbone ou l'oxygène, l'hydrogène est néanmoins présent en abondance sur Terre. La principale source d'hydrogène sur Terre est l'eau (H_2O). Plus généralement, toute matière organique contient de l'hydrogène, à différentes concentrations. Les sources d'hydrogène les plus utilisées aujourd'hui sont les hydrocarbures, principalement le méthane (CH_4) et les dérivés du pétrole comme le naphta lourd.[13-17]

I.2. Rappels historiques

L'eau a été la première source historique d'hydrogène. L'hydrogène a été mis en évidence en 1766 par Cavendish, par décomposition de l'eau sur un fer chauffé à blanc. C'est Lavoisier qui lui donnera son nom définitif, l'hydrogène, composé par le préfixe « hydro », du grec ὕδωρ (*hudôr*) signifiant « eau », et par le suffixe « gène », du grec γεννᾶν (*gennen*), « engendrer ». L'hydrogène a tout d'abord été mis en valeur comme vecteur d'énergie. Le craquage thermique du bois, suivant le procédé développé par Lebon, permettait de produire un gaz riche en hydrogène et contenant entre autres du monoxyde (CO), du dioxyde de carbone (CO_2) et du méthane. Ce mélange gazeux, communément appelé gaz de ville, était utilisé à Paris dès le début du XIX^{ème} siècle pour l'éclairage public. Face à la demande croissante en énergie aux débuts de l'ère industrielle, de nouveaux moyens de production ont vu le jour. En France, jusqu'au milieu du XX^{ème} siècle, le gaz de ville produit à partir de charbon, dans les fameuses usines à gaz, servait à l'éclairage urbain et domestique ainsi que pour la cuisine. La première application industrielle de l'hydrogène comme matière première en chimie intervient dans le procédé Haber-Bosch pour la synthèse de l'ammoniac, au début du XX^{ème} siècle. L'hydrogène est aujourd'hui utilisé en industrie chimique dans de nombreux procédés, comme matière première ou plus récemment pour désulfurer les émissions des raffineries ou encore pour purifier les carburants automobiles.

Il est de plus en passe de devenir un vecteur énergétique incontournable. De nouveaux procédés industriels faisant intervenir l'hydrogène ont été inventés au cours du XXème siècle, et sont toujours utilisés aujourd'hui.[2, 13-17]

I.3. Utilisations industrielles de l'hydrogène

L'hydrogène produit industriellement trouve directement sa place dans notre quotidien (Figure I.4-1). Il est un intermédiaire indispensable pour la préparation des monomères utilisés dans la fabrication des plastiques. Il permet de produire l'ammoniac, principal composant des engrais utilisés dans l'agriculture moderne. Des hydrocarbures liquides peuvent être synthétisés grâce à l'hydrogène, par le procédé Fisher-Tropsch, sans avoir recours au pétrole.

Trois grands procédés utilisant l'hydrogène permettent de produire les composés à la base de l'industrie chimique [18] :

- ✓ la synthèse de l'ammoniac,
- ✓ la synthèse du méthanol,
- ✓ et le procédé Fisher-Tropsch (FT).

D'autre part, l'hydrogène est également utilisé en pétrochimie dans les procédés d'hydrotraitement de type HDS (*hydrodesulfurisation*), HDN (*hydrodenitrogenation*), HDO (*hydrodeoxygenation*) et HDM (*hydrodemetallation*). Ces réactions d'hydrotraitement permettent par exemple, dans le cas de l'HDS, de diminuer significativement les teneurs en soufre dans les dérivés pétroliers. Ainsi le soufre présent dans les essences et les gasoils est éliminé en amont sous forme d'hydrogène sulfuré H_2S et n'est pas rejeté dans l'atmosphère après combustion du carburant par les moteurs. Le soufre est de plus un poison des catalyseurs contenu dans les pots catalytiques utilisés sur les véhicules essences et la désulfurisation des essences permet donc d'augmenter la durée de vie des catalyseurs.

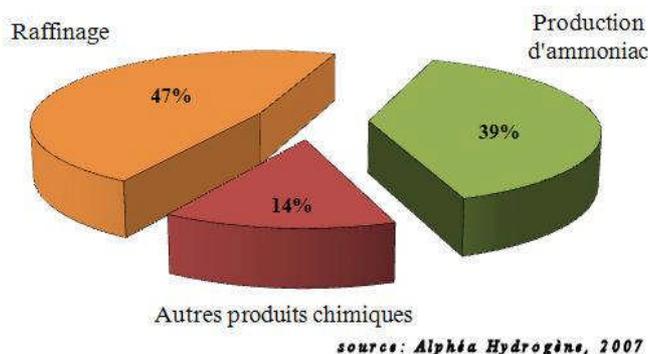


Figure I.3-1 : Répartition de la consommation d'hydrogène en Europe.

L'utilisation de l'hydrogène à des fins environnementales devrait considérablement augmenter dans les prochaines années. Les restrictions imposées par la législation Européenne aux rejets émis par les moteurs diesel et essences sont de plus en plus sévères. Ces restrictions sont matérialisées pour les rejets de CO/CO₂, de NO_x et d'hydrocarbures par les normes « Euro » telles que définies dans le règlement CE n°715/2007. D'autres directives visent à limiter la teneur en soufre des combustibles (directives 93/12/CE, 1999/32/CE, 2005/33/CE et 98/70/CE).

De nouvelles applications émergent aujourd'hui pour l'hydrogène. Ce dernier est en passe de devenir le vecteur d'énergie du futur dans un contexte de développement durable.[14, 17]

I.4. L'hydrogène comme vecteur d'énergie propre

Aujourd'hui, près de 80% de la demande mondiale en énergie est satisfaite par l'utilisation directe de ressources fossiles comme le pétrole (35%), le gaz naturel (25%) ou le charbon (21%).[19] La production d'énergie à l'échelle mondiale se chiffrait en 2007 à 12 Gtep. L'Agence Internationale de l'Énergie (AIE) prévoit une augmentation de près de 40% de la demande énergétique pour atteindre une production de près de 16,8 Gtep en 2030. Les principaux acteurs de cette croissance sont l'Asie et le Moyen-Orient, aujourd'hui en plein développement. Les énergies renouvelables comme le bois (10%) et l'hydraulique (2%), mais aussi le nucléaire (6%), représentent une part non-négligeable de l'énergie produite à l'échelle mondiale. Leur présence est très contrastée et marque le développement des pays. Le bois est en effet la principale source d'énergie dans les pays n'ayant pas accès aux sources d'énergies fossiles, alors que le nucléaire est l'apanage des pays riches, dont la France. Il est sage de prévoir dès aujourd'hui des solutions face à la croissance de la demande en énergies. Ces solutions doivent être à la fois efficaces et respectueuses de l'environnement. Le nucléaire en est une : il permet de ne pas rejeter de gaz à effet de serre. En revanche les déchets produits sont potentiellement dangereux et ne peuvent pas être éliminés. Ils nécessitent un stockage spécifique, de très longue durée, ce qui pose problème aujourd'hui. D'autres solutions existent, comme par exemple l'hydrogène.

Le bouquet énergétique de la France n'est pas représentatif de la moyenne mondiale (Figure I.4-1). La principale source énergétique en France est le nucléaire.

C'est également la principale source d'électricité, l'énergie secondaire la plus utilisée. De ce fait, la production énergétique française présente un bon bilan carbone.

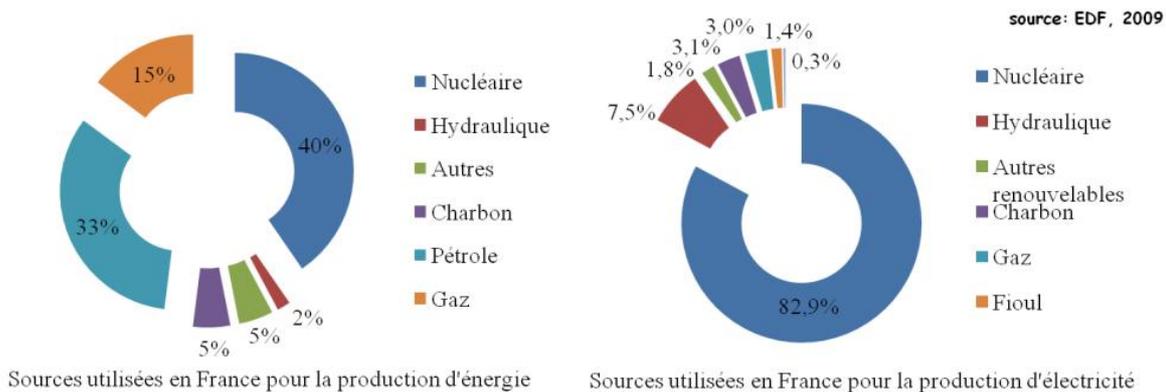
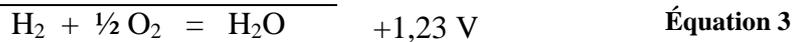
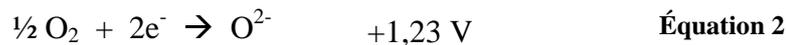
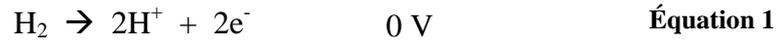


Figure I.4-1 : Origines de l'énergie et de l'électricité produite en France.

Néanmoins nous utilisons des ressources fossiles pour produire 53% de notre énergie consommée. La France a part ailleurs une forte dépendance vis-à-vis de sa consommation en gaz naturel et en pétrole, qui ne sont pas produits sur le territoire mais importés. Là encore, sur le plan national comme sur le plan international, il existe une place évidente pour de nouveaux vecteurs d'énergie propre tels que l'hydrogène.

L'utilisation de l'hydrogène en tant que vecteur énergétique est aujourd'hui *quasi* inexistante. Pourtant, la molécule de dihydrogène a un fort potentiel : elle possède la plus forte densité d'énergie par unité de masse (140 kJ.g^{-1}), en comparaison des autres combustibles utilisés aujourd'hui (méthane : 58 kJ.mol^{-1} ; essence : 50 kJ.mol^{-1} ; diesel : 48 kJ.mol^{-1} ; éthanol : 31 kJ.mol^{-1}).[20] De plus, sa combustion ne génère aucune pollution : l'hydrogène réagit avec l'oxygène de l'air pour former de l'eau. Cette réaction peut être contrôlée, l'hydrogène peut alors être utilisé pour produire directement de l'énergie mécanique ou de l'énergie électrique.[21] L'énergie mécanique peut être produite à partir de moteurs thermiques ou de turbines, mais dans ce cas les performances restent les mêmes qu'avec des combustibles traditionnels. Les piles à combustibles (PAC) permettent d'obtenir de bien meilleurs rendements énergétiques.

Il existe différents types de PAC. Elles ont toutes en commun la réaction inverse de l'électrolyse de l'eau (Équation 16).



Les principales différences résident dans la composition de l'anode et de la cathode, ainsi que dans la manière de transporter les réactifs comburants et combustibles, respectivement O₂ et H₂, jusqu'aux sites catalytiques où la réaction électrochimique se produit (Équation 3).[22, 23]

Les PACs possèdent un vaste domaine d'applications. Elles concernent dans un premier temps les applications portables, pour alimenter des véhicules par exemple. Les PACs s'orienteront par la suite vers des applications stationnaires, pour desservir le résidentiel et le tertiaire.[21] Pour le moment, les utilisations sont limitées par la puissance des PACs. Mais les différentes technologies de PAC font des progrès constants. Le principal problème qui limite encore aujourd'hui une application grand public est le stockage de l'hydrogène. Cependant, des entreprises comme Axane [24], développent et commercialisent déjà de telles technologies. Ces développements ne sont sans doute que les prémises d'une future application de l'hydrogène comme vecteur énergétique à grande échelle.

I.5. Synthèse de l'hydrogène

L'hydrogène n'étant pas naturellement présent sous forme gazeuse sur Terre, il convient de le synthétiser. Les différentes méthodes connues à ce jour consistent à extraire l'hydrogène atomique des composés dans lesquels il est naturellement présent avant de le recombiner pour former le dihydrogène.

I.5.1. Les procédés conventionnels

Les méthodes dites thermochimiques sont globalement les plus utilisées (Figure I.5-1) : elles sont économiques et offrent des rendements importants en hydrogène.[14, 16, 18, 25-27] D'autres méthodes de production d'hydrogène existent, basées sur la séparation des composés de l'eau (en anglais, *water splitting*). Cette séparation se produit artificiellement, à l'aide d'un courant électrique (l'électrolyse de l'eau), par un procédé photolytique ou thermochimique.[28-31]

Toutes ces méthodes basées sur la séparation des composés de l'eau restent aujourd'hui très minoritaires. Les techniques de production d'hydrogène les plus utilisées sont citées ci-après (Figure I.5-1).

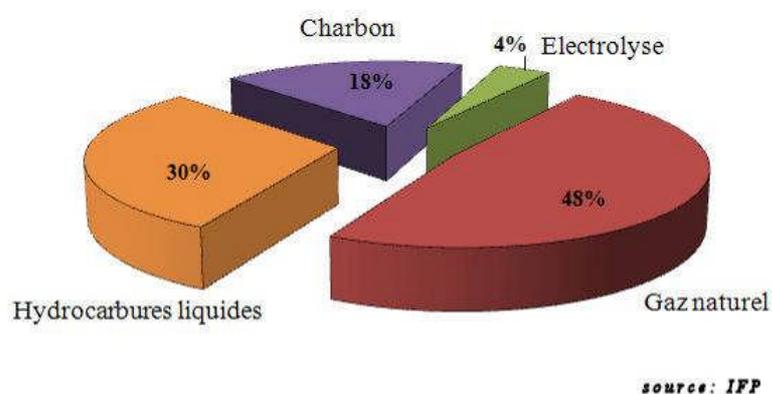


Figure I.5-1 : Principales origines de l'hydrogène produit aujourd'hui dans le monde.

La production d'hydrogène à partir de carburants fossiles est aujourd'hui la plus répandue. On distingue principalement quatre procédés thermochimiques destinés à produire de l'hydrogène par décomposition thermique et catalytique d'hydrocarbures (Figure I.5-2) : le vaporeformage [18, 27, 32], l'oxydation partielle [26, 28], le reformage autotherme [26] et la gazéification du charbon [33]. Ces procédés permettent d'obtenir un mélange appelé gaz de synthèse, composé d'hydrogène, de monoxyde de carbone et de dioxyde de carbone. Les ratios $H_2/CO/CO_2$ dépendent directement des procédés utilisés. Le choix du procédé thermochimique est principalement déterminé par l'application.[18] L'hydrogène peut également être récupéré en sortie de procédés pétrochimiques comme le vaporeformage de naphta.[34]

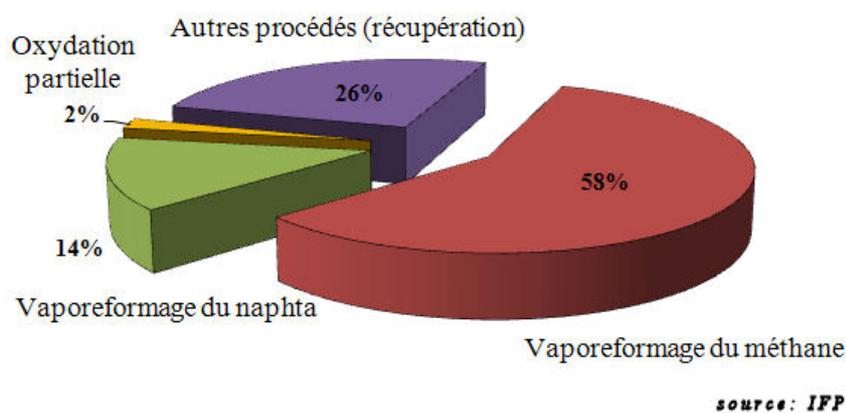


Figure I.5-2 : Les principaux procédés pétrochimiques producteurs d'hydrogène.

Les procédés pétrochimiques évoqués présentent tous l'inconvénient de produire de grandes quantités de gaz carbonique liées à l'utilisation de réactifs issus de ressources fossiles. Or ce gaz est un puissant acteur du dérèglement climatique provoqué par l'effet de serre. Une solution contre les émissions de CO₂ réside dans l'utilisation de bio-ressources.

I.5.2. Les procédés thermochimiques utilisant des agro-ressources

Les procédés thermochimiques sont très efficaces pour la production d'hydrogène. Ils peuvent être couplés à l'utilisation de bio-ressources, ce qui permet de limiter les émissions de CO₂. [1, 2] Les bio-ressources sont renouvelables car elles sont produites à partir de végétaux. Ainsi, on peut produire aujourd'hui du bioéthanol à partir du maïs (États-Unis), de la canne-à-sucre (Brésil), de betteraves ou de cellulose extraite de la tige des plantes et du bois. [6, 11, 35] Dans ce domaine, le Brésil fait figure de bon élève. La production brésilienne de bioéthanol est utilisée pour le transport, en remplacement de carburants fossiles à hauteur de 22%. [1] Les principaux producteurs de bioéthanol sont le Brésil et les États-Unis (Figure I.5-3). En Europe, la place du bioéthanol est faible, même si le potentiel est important. L'accent est principalement mis sur le biodiésel (Figure I.5-3), qui est lui aussi utilisé dans les transports.

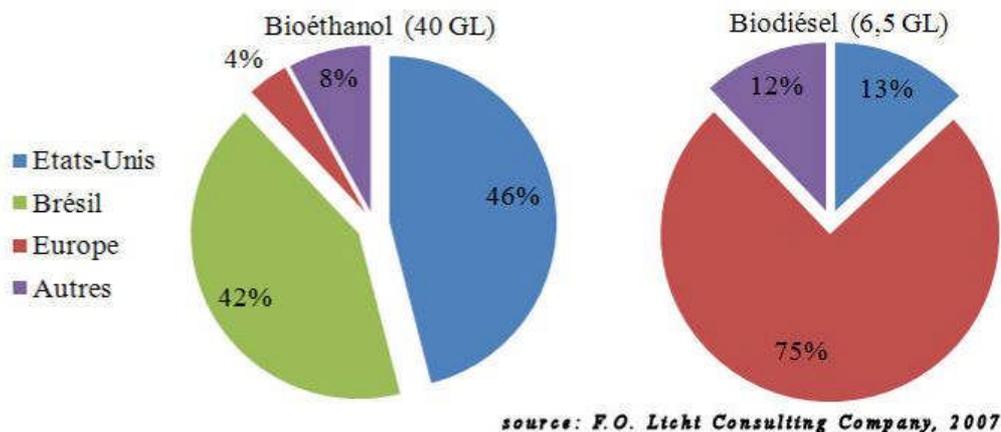


Figure I.5-3 : La production d'agroc carburants : les grands producteurs.

Ces dernières années, de nombreuses études amont ont montré l'intérêt de produire de l'hydrogène à partir de ressources renouvelables. [7, 8, 10, 31, 36] De nombreux projets ont été initiés à l'échelle mondiale, qui ont vus l'application concrète de ces études théoriques.

En Europe, la Finlande, le Danemark et l'Autriche se sont illustrés il y a plus de vingt ans, en appliquant le procédé de transformation thermochimique de la biomasse pour la cogénération et le chauffage. En Suède, le projet CHRISGAS, financé par l'Union Européenne et le Département Suédois pour l'Énergie, représente un exemple concret.[37] Il vise à montrer la faisabilité du développement industriel de la production de gaz de synthèse à partir de biomasse de type cellulosique. Les gaz de synthèse produits, dont la composition est proche du gaz de ville, peuvent être également utilisés comme source d'hydrogène.

Parmi toutes les méthodes connues à ce jour, le vaporeformage de biocarburants, comme par exemple le bioéthanol, est très prometteur. Le vaporeformage de bioéthanol est principalement développé aujourd'hui à l'échelle du laboratoire.[38-42] L'intérêt pour cette thématique de recherche est assez récent, avec un accroissement du nombre de publications sur le sujet depuis les années 2000 (Figure I.5-4). Ces publications concernent principalement le développement de nouveaux catalyseurs, pour des applications à l'échelle du laboratoire. Quelques programmes de recherche ont par ailleurs déjà été lancés sur ce sujet prometteur, pour des unités de production à l'échelle semi-industrielle ou industrielle. Aux États-Unis, le DOE (*Department of Energy*), finance depuis quelques années des programmes de recherche pour développer la production d'hydrogène par reformage de biocarburants, au travers du pôle « *DOE Hydrogen Program* ».[43] Au Brésil, Petrobras (Petróleo Brasileiro S.A.) met à profit le bioéthanol produit par fermentation alcoolique d'extrait de canne à sucre, pour produire de l'hydrogène.[44] Au Japon, Nissan développe des outils de production d'hydrogène à partir d'éthanol pour fournir des PACs destinés aux véhicules.[45-48] En France, le projet BioH2Gen a été précédé des projets OPALE et BIOPAC I et II. Le projet OPALE visait à développer un procédé de production d'hydrogène par oxydation partielle d'hydrocarbures liquides, dont l'éthanol. Les projets BIOPAC I et II concernaient plus spécifiquement le développement de petites unités de production d'hydrogène par vaporeformage de bioéthanol pour des piles à combustible de type PEM. Cependant, aucun de ces projets ne revendiquait clairement l'ambition de développer un outil de production d'hydrogène à l'échelle industrielle. Dans le cadre du projet BioH2Gen, il est proposé d'étendre cette application à l'échelle semi-industrielle. Un réacteur et des charges catalytiques spécifiques seront développés pour produire de l'hydrogène à partir d'éthanol pur dans un premier temps, puis à partir de bioéthanol dégradé.

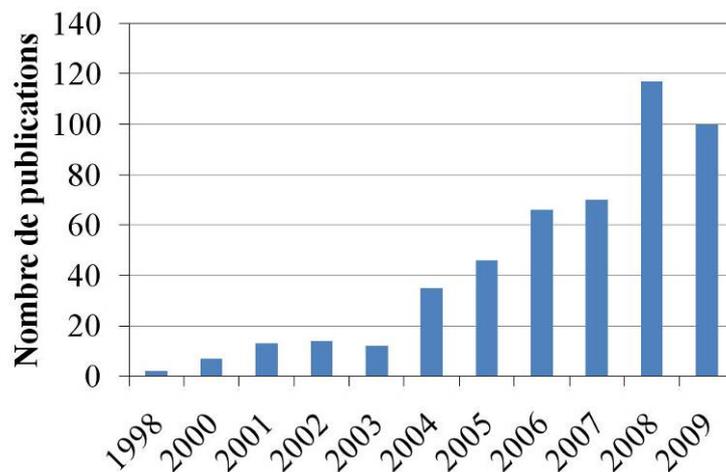


Figure I.5-4 : Publications scientifiques sur le thème du vaporeformage de l'éthanol.

I.5.3. Controverses sur l'utilisation de bioéthanol

Le bioéthanol permettrait de réduire notre impact sur l'environnement, en réduisant nos émissions de gaz à effet de serre, principalement le CO₂. Mais beaucoup pensent aujourd'hui que cette solution n'est pas envisageable à long terme. Il convient ici de présenter avec objectivité l'ensemble des paramètres afin de comprendre la controverse liée à l'utilisation du bioéthanol comme source d'hydrogène.

Considérons tout d'abord les rejets de CO₂ évités par l'utilisation de bioéthanol. Le bioéthanol dit de première génération est produit aujourd'hui à partir d'agro-ressources. Les différentes technologies qui peuvent être utilisées pour produire le bioéthanol ont un bilan carbone différent. Par exemple, l'éthanol issu du maïs, aux États-Unis, permet d'économiser 15% des émissions de CO₂. L'éthanol produit à partir de canne à sucre, au Brésil, permet quant à lui d'économiser jusqu'à 90% d'émissions de CO₂, car le procédé utilise couramment la combustion de la bagasse (résidu obtenu après extraction du sucre) pour fournir l'énergie nécessaire à la transformation de la canne à sucre.[2] De plus, la production d'éthanol a un coût. Ce coût dépend directement de la ressource naturelle employée et du procédé utilisé. Une étude interne a montré la rentabilité effective du procédé de vaporeformage du bioéthanol en comparaison du procédé de vaporeformage du méthane aux conditions suivantes : des prix élevés du gaz naturel (environ de 280€/m³), des faibles coûts de production de bioéthanol similaires à ceux rencontrés aujourd'hui au Brésil (environ 210€/t) et une réglementation contraignante visant à taxer les émissions de CO₂ (à la hauteur de 50€/t).[49]

Le bioéthanol de première génération immobilise pour sa production une part importante de la surface agricole utile, nécessaire à la production de denrées alimentaires. On peut également considérer que le développement des biocarburants se fera au détriment de l'alimentation.[2] Dans certaines régions, comme en Indonésie, les cultures de palme, pour produire de l'huile, poussent les agriculteurs à la déforestation. Au Brésil, le même constat est fait concernant les plantations de canne à sucre qui font reculer la forêt amazonienne. De plus, l'utilisation d'agro-ressources à des fins industrielles a une conséquence économique. L'année 2006 a vu l'envolée des prix des céréales, due à l'utilisation du maïs américain dans la production de bioéthanol utilisé comme additif au pool essence.

On parle de plus en plus aujourd'hui du développement du bioéthanol de seconde génération, produit à partir de biomasse jusqu'à présent non valorisée. La production d'éthanol à partir de matières ligneuses comme les copeaux de bois, les résidus de coupe de procédés industriels, permettrait de générer des revenus intéressants pour le secteur forestier tout en représentant un gain appréciable sur le plan environnemental. Dans le cadre de l'utilisation de bioéthanol de seconde génération, le projet BioH2Gen pourrait représenter une alternative intéressante aux moyens actuels de production d'hydrogène par vaporeformage de gaz naturel.

I.6. Le vaporeformage

Le vaporeformage est le principal procédé utilisé aujourd'hui pour produire l'hydrogène utilisé industriellement (Figure I.5-2). Ce procédé utilise dans la plupart des cas du méthane, composant majoritaire du gaz naturel. Mais il peut être adapté afin de supporter l'utilisation de bioéthanol. Les conditions opératoires du procédé dépendent néanmoins des réactifs utilisés.

I.6.1. Thermodynamique des réactions de vaporeformage et de la réaction du gaz à l'eau

La réaction de vaporeformage fait réagir des hydrocarbures et de l'eau à température et à pression élevées afin de rompre les liaisons C-C et C-H des réactifs et de produire un gaz de synthèse riche en hydrogène (Équation 4).[18, 27, 32]. On considère dans un premier temps les équilibres thermodynamiques associés aux réactions de vaporeformage du méthane (SMR pour *Steam Methane Reforming*) et de vaporeformage de l'éthanol (ESR pour *Ethanol Steam Reforming*) ainsi qu'à la réaction du gaz à l'eau (WGS pour *Water Gas Shift*).

Les réactions SMR, WGS et ESR considérées pour établir les grandeurs thermodynamiques des réactions à l'équilibre sont respectivement représentées par les Équations 5, 6 et 7.

Vaporeformage	Équation 4
$C_nH_mO + nH_2O = nCO + (n+\frac{1}{2}m)H_2$	
Vaporeformage du méthane	Équation 5
$CH_4 + H_2O = CO + 3H_2$	
Réaction du gaz à l'eau	Équation 6
$CO + H_2O = CO_2 + H_2$	
Vaporeformage de l'éthanol	Équation 7
$C_2H_5OH + H_2O = 2CO + 4H_2$	

Les données thermodynamiques ont été établies à partir du logiciel Vali® (Belsim, Belgique). Le logiciel permet notamment de déterminer la composition du système à l'équilibre, aux différentes températures considérées. Les valeurs des enthalpies et des enthalpies libres de réactions sont présentées Tableau I.6-1. Afin de simplifier les calculs et dans le but de comparer les grandeurs thermodynamiques des différentes réactions, on considère uniquement ici les réactions élémentaires. En réalité, au cours du procédé, les réactions de vaporeformage sont indissociables de la réaction du gaz à l'eau.

Les équilibres réactionnels sont déplacés vers la formation des produits lorsque la valeur de l'enthalpie libre de réaction (Δ_rG) à la température considérée est négative. Ainsi, on remarque que les réactions ESR et SMR ne sont pas thermodynamiquement réalisables à 50°C. La réaction SMR devient possible à partir de 650°C. Cette température est beaucoup plus faible dans le cas de la réaction ESR (300°C). La réaction du gaz à l'eau est quant à elle défavorisée par chauffage : il est possible de réaliser cette réaction jusqu'à une température de 750°C. Ainsi, les réactions de vaporeformage et la réaction du gaz à l'eau évoluent différemment avec l'augmentation de la température.

On remarque également que les réactions de vaporeformage sont très endothermiques. À l'inverse, la réaction du gaz à l'eau est exothermique. Une fois de plus, on remarque que l'évolution des équilibres pour ces deux réactions est antagoniste.

Dans le but de convertir le méthane ou l'éthanol pour produire de l'hydrogène et éventuellement du monoxyde de carbone, les réactions de vaporeformage nécessitent un apport de chaleur conséquent. Il faut donc adapter le procédé aux réactions. D'autre part, les équilibres thermodynamiques présentés ci-dessous ne peuvent être atteints sans l'utilisation de catalyseurs, qui permettent d'augmenter la vitesse des réactions.

Température (°C)	$\Delta_r G$ (T) (kJ.mol ⁻¹)			$\Delta_r H$ (T) (kJ.mol ⁻¹)		
	ESR	SMR	WGS	ESR	SMR	WGS
50	-	-	-	257	207	-41
100	88	-	-	260	209	-41
150	64	-	-23	263	212	-40
200	41	-	-21	266	213	-40
250	17	91	-19	268	215	-40
300	-7	79	-17	270	217	-39
350	-32	67	-16	272	218	-39
400	-56	54	-14	274	220	-38
450	-81	42	-12	275	221	-38
500	-105	30	-10	276	222	-37
550	-	17	-8	277	223	-37
600	-	5	-7	277	224	-36
650	-	-8	-5	278	225	-36
700	-	-20	-3	278	225	-35
750	-	-33	-2	279	226	-35
800	-	-46	0	279	226	-34
850	-	-59	1	279	227	-34
900	-	-71	3	280	228	-33
950	-	-84	4	280	228	-33

Tableau I.6-1 : Évolution du $\Delta_r G$ et du $\Delta_r H$ des réactions ESR, SMR et WGS en fonction de la température.[50]

I.6.2. Le vaporeformage du méthane

Nous considérons ici le cas de la réaction de reformage à la vapeur du méthane. Les réactions de vaporeformage sont généralement très endothermiques (Tableau I.6-1). Le procédé est donc énergivore. Afin d'abaisser la température à laquelle la réaction se produit, des catalyseurs à base de nickel (Ni) sont couramment utilisés.[51] La réaction de vaporeformage est complétée par la réaction du gaz à l'eau (Équation 6), qui permet de produire une mole de H₂ supplémentaire par mole de CO consommée. Cette réaction étant exothermique, elle vient nuancer le bilan enthalpique global de la réaction.

I.6.2.1. Le procédé de vaporeformage du méthane

Dans le principe, la réaction entre le méthane présent dans le gaz naturel et l'eau se fait à partir de 600°C, sous 25 à 30 atm, en présence de catalyseurs à base de nickel, dans des réacteurs tubulaires placés en série.

Le procédé industriel de vaporeformage du gaz naturel peut être schématisé comme suit (Figure I.6-1, [18]). Le gaz naturel est une matière première qui contient des éléments soufrés, du méthane (CH₄) et d'autres hydrocarbures gazeux (éthane, butane, propane) en faibles quantités. Le soufre étant un poison pour les catalyseurs utilisés, le gaz naturel est tout d'abord admis dans une unité de désulfuration. Les catalyseurs utilisés sont majoritairement à base d'oxyde de zinc (ZnO). Le soufre est piégé par réaction avec l'oxyde de zinc pour former un sulfure de zinc (ZnS).[18]

Avant d'entrer dans le reformeur principal (*Primary Reformer*, Figure I.6-1), le gaz naturel purifié du soufre est mélangé à la vapeur d'eau et passe en général à travers un pré-reformeur (non-schématisé ici), afin de commencer la réaction de vaporeformage en convertissant les hydrocarbures possédant plus de deux atomes de carbone. Le pré-reformeur est également un réacteur tampon, rempli d'une charge catalytique souvent considérée comme sacrificielle. Ce catalyseur est volontairement chargé en nickel afin de piéger tout résidu soufré ayant échappé à l'unité de désulfuration.

Le mélange gazeux réactif contient 2,5 à 4 moles d'eau par mole de méthane. Il est préchauffé à 450°C-650°C avant d'entrer dans le reformeur principal (*Primary Reformer*, Figure I.6-1) qui convertit une grande partie des hydrocarbures en hydrogène. Le système de chauffe est optimisé pour limiter les pertes thermiques : le procédé présente un rendement énergétique de près de 80%.[27] Les réacteurs se présentent sous la forme de tubes métalliques, composés d'un alliage réfractaire, d'une hauteur moyenne de 12 m pour un diamètre moyen de 10 cm. Ces tubes sont placés en parallèle et sont regroupés par dizaines dans des fours généralement chauffés par combustion de gaz naturel. Des échangeurs thermiques sont utilisés pour récupérer la chaleur du gaz en sortie des réacteurs. Cette chaleur sert en partie à la production de vapeur et à la préchauffe du mélange gazeux réactif.

L'endothermicité de la réaction fait chuter à 600°C la température du lit catalytique en tête de réacteur. Le gradient de température doit être amorti en sortie de réacteur, le lit catalytique devant présenter une température supérieure ou égale à 800°C pour atteindre un taux de conversion suffisant. Ainsi la longueur des réacteurs tubulaires sert principalement pour l'échange thermique.

Il est possible de diminuer la taille des installations en augmentant la température d'entrée du mélange réactif, mais on prend alors le risque de craquer thermiquement les réactifs hydrocarbonés et ainsi de produire du coke dans le préchauffeur. Si, comme schématisé Figure I.6-1, le mélange présente encore une forte teneur en méthane en sortie du premier reformeur, il convient de terminer la réaction dans un reformeur secondaire (*Secondary Reformer*, Figure I.6-1).

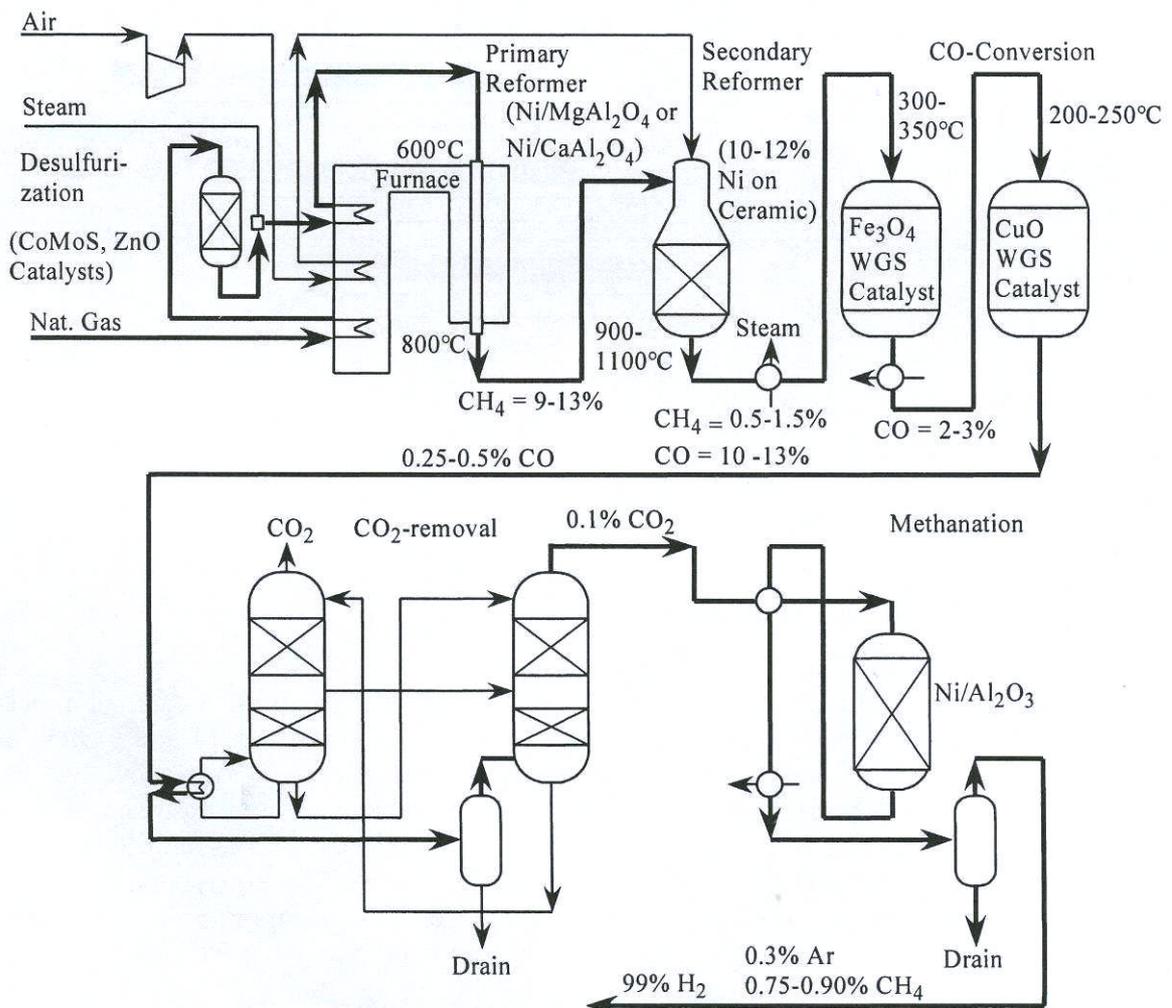


Figure I.6-1 : Diagramme du procédé de vaporeformage du gaz naturel. Conditions opératoires admises pour le reformeur : $P_{H_2O}/P_{CH_4} = 2,5-4,0$, $T_{sortie} = 900-1100^\circ C$, $P_{sortie} = 20-30 atm.$ [18]

En sortie du reformeur secondaire, le mélange gazeux en provenance des différents réacteurs tubulaires est rassemblé dans un collecteur en béton réfractaire. Il est ensuite refroidi brutalement aux environs de 350°C, car le mélange H₂/CO est très corrosif pour les métaux. Le produit de la réaction contient alors majoritairement de l'hydrogène (85%), du méthane (0,5-1,5%) et un mélange de monoxyde de carbone (10-13%) et de dioxyde de carbone (5%). Afin d'abattre la teneur en CO, ce mélange gazeux passe par deux unités de réaction du gaz à l'eau (unités *CO-Conversion WGS*, Figure I.6-1). La réaction de gaz à l'eau permet de convertir CO en CO₂ (Équation 6).

Afin de purifier d'avantage l'hydrogène, il faut encore le débarrasser du dioxyde de carbone (*CO₂ removal unit*, Figure I.6-1) par des procédés d'adsorption physique (de type *Pressure Swing Adsorption*, PSA) ou chimique (sur charbons). Enfin, le gaz riche en hydrogène peut être débarrassé des dernières traces de CO par une unité de méthanation (*Methanation*, Figure I.6-1). En sortie du procédé, un gaz contenant plus de 99% d'hydrogène est produit à des pressions entre 20 et 30 atm. Le gaz est alors généralement comprimé à 100 bars avant d'être acheminé aux unités clientes par gazoducs.

I.6.2.2. Influence de la pression, de la température et du ratio S/C

La composition du mélange gazeux à l'équilibre thermodynamique pour la seule réaction de vaporeformage (Équation 5) est représentée Figure I.6-2. Le méthane est converti selon l'Équation 5 en hydrogène et monoxyde de carbone. On remarque que la composition du mélange en hydrogène augmente lorsque la température et la quantité d'eau augmente et diminue lorsque la pression totale augmente. Il en est de même pour l'évolution de la composition en monoxyde de carbone, également produit de la réaction de vaporeformage du méthane (Équation 5).

Les hautes pressions sont défavorables à la conversion du méthane. En effet, le volume des produits de la réaction (Équation 5) est supérieur à celui des réactifs. En conséquence, la réaction est limitée, dans le sens de la formation des produits, à des pressions élevées. Il faut alors chauffer d'avantage pour convertir les mêmes proportions de méthane qu'à des pressions moindres (Figure I.6-2). La pression élevée à laquelle est contraint l'ensemble du procédé est imposée par l'application en aval. Les unités de production d'hydrogène sont en effet situées à portée des unités clientes. Il convient donc d'ajuster le procédé à la demande.

D'autre part, la quantité d'eau généralement utilisée dans le procédé dépasse largement la stœchiométrie de la réaction (Équation 5). La forte teneur en eau du mélange gazeux réactif est imposée par les différents équilibres réactionnels. La principale utilité d'un ratio S/C (*ratio Steam/Carbon*, ici H_2O/CH_4) élevé est de limiter la formation de coke. La formation de carbone, appelé *coke*, intervient selon deux réactions, par décomposition du méthane (Équation 8) ou par décomposition du monoxyde de carbone selon la réaction de Boudouard (Équation 9). Ces réactions sont défavorisées à températures élevées et en présence de vapeur d'eau.

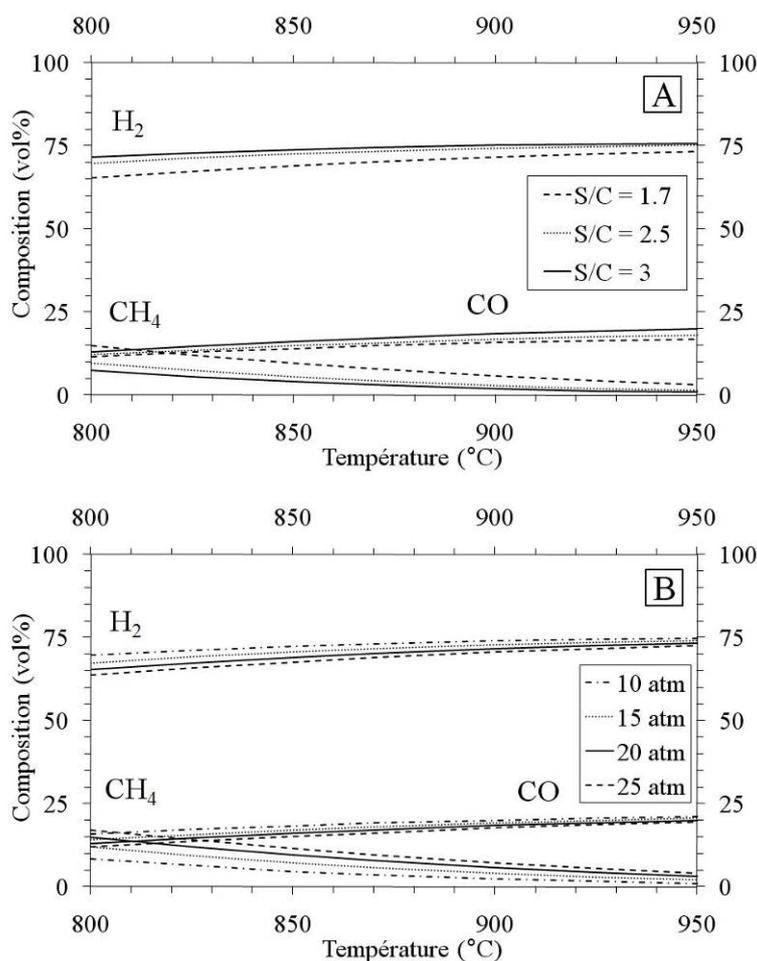


Figure I.6-2 : Équilibres thermodynamiques de la réaction de vaporeformage du méthane selon la pression totale (A) et le ratio H_2O/CH_4 (S/C) (B). Paramètres utilisés : A ($P = 20$ atm) et B ($H_2O/CH_4 = 1,7$ mol/mol).[52]

En effet, en présence d'eau, le méthane et le monoxyde de carbone réagissent plus volontiers avec l'eau dans la réaction de vaporeformage du méthane (Équation 5) et la réaction du gaz à l'eau (Équation 6).

D'autre part, le carbone formé (Équation 8 et 9) peut réagir avec l'eau (Équation 6). Cependant, la réaction du gaz à l'eau étant légèrement exothermique, elle est défavorisée par chauffage. Dans les unités WGS (Figure I.6-1), on remarque que cette réaction se produit à des températures modérées (200°C-350°C). L'influence de la pression, de la température et du ratio S/C sur l'évolution de la composition du mélange gazeux à l'équilibre est assez proche pour les réactions SMR et ESR.

I.6.2.3. Les catalyseurs utilisés

La cinétique de la réaction de vaporeformage étant limitée, des catalyseurs sont utilisés afin d'atteindre plus rapidement l'équilibre thermodynamique. Ne sont décrits ici que les catalyseurs utilisés industriellement pour le SMR.

I.6.2.3.1. Formulations des catalyseurs

Les catalyseurs les plus utilisés (exemple Figure I.6-3) sont produits par Johnson Matthey (Londres, Royaume-Uni), Haldor Topsoe (Kgs. Lyngby, Danemark) et Süd-Chemie (Munich, Allemagne). Ils sont composés de Ni à hauteur de 10-15 %_{m/m} dispersé sur un support réfractaire à base d'alumine dopée par du calcium (CaAl_4O_7 , $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$) ou du magnésium (MgAl_2O_4). Le rôle des catalyseurs est double.[18]



Figure I.6-3 : Un catalyseur type pour le vaporeformage du gaz naturel, le catalyseur Süd Chemie G90B.

Les molécules d'hydrocarbures sont adsorbées et dissociées sur les sites métalliques, alors que l'eau est adsorbée sur les sites oxydes métalliques.[53] L'eau adsorbée peut alors migrer jusqu'aux sites actifs métalliques pour réagir avec les hydrocarbures dissociés.[54] Le nickel n'est pas le métal le plus actif pour la réaction de vaporeformage, mais il possède une activité satisfaisante tout en présentant un coût relativement limité.

En effet, le nickel est en moyenne 3000 fois moins cher que le rhodium, le métal considéré comme étant le plus actif pour la réaction de vaporeformage (Tableau I.6-2).[32]

	Rh	Ru	Ni ^b	Ir	Pd	Pt
Activités comparées ^a	1,6	1,4	1	0,7	0,6	0,5

a : Activités comparées pour des catalyseurs supportés sur silice (SiO₂). Conditions opératoires : ratio molaire H₂O/CH₄ = 3, 500°C, 0,1 MPa.

b : Ni est le catalyseur de référence, *i.e.* les activités sont normalisées par rapport à celle de Ni.

Tableau I.6-2 : Activités comparées de quelques métaux dans la réaction de vaporeformage du méthane.[32]

L'ordre d'activité présenté dans le Tableau I.6-2 peut cependant être nuancé. En effet, l'activité des métaux est sujette aux changements de paramètres expérimentaux, comme la température et la pression. Dans le cas des catalyseurs supportés utilisés pour le vaporeformage du toluène, il a été montré que l'activité dépend également du support du catalyseur.[53] Le support céramique du catalyseur a un rôle clé. Il doit être inerte chimiquement et thermiquement, afin d'éviter de désactiver le catalyseur par frittage du support céramique. Le support doit de plus posséder de bonnes propriétés acido-basiques. Ainsi, dans le cadre de la réaction de vaporeformage, un support acide favorise la formation de carbone.[27] Plusieurs supports peuvent être classés par ordre d'acidité décroissante, SiO₂-Al₂O₃ > SiO₂-MgO > SiO₂ > α -Al₂O₃ > TiO₂ > ZrO₂ > MgAl₂O₄ > UO₂ > CaO, MgO, on voit ainsi que les supports céramiques à base de MgO, de CaO ou de MgAl₂O₄ sont moins acides que l'alumine α -Al₂O₃. [55] De plus, les supports à base de MgO, de CaO et de Al₂O₃ sont très stables thermiquement, y compris sous forte pression partielle de vapeur d'eau.[27] Ces supports sont donc bien adaptés pour ce procédé. Néanmoins des additifs sont fréquemment ajoutés dans la formulation du support du catalyseur ou lors de l'imprégnation des phases actives.[56-59] On utilise principalement des métaux alcalins, comme le potassium qui modifie l'acido-basicité du support et prévient la formation de coke.

I.6.2.3.2. Fabrication des catalyseurs de vaporeformage du méthane

Ces catalyseurs sont produits par extrusion et par enduction. Un mélange de poudres précurseurs du matériau désiré comme de la bohémite (Al(OH)₃) et des carbonates de magnésium (MgCO₃) pour former un aluminat de magnésium (MgAl₂O₄), est extrudé dans

la forme désirée. Différentes filières d'extrusion peuvent être utilisées pour produire des supports présentant des géométries cylindriques percées d'un à plusieurs canaux, les barillets (Figure I.6-3). Le premier rôle du canal central est d'augmenter la macroporosité de la charge catalytique afin de faciliter le passage de grands débits de gaz dans les réacteurs tubulaires et donc de limiter les pertes de charges. Le second rôle est d'augmenter le ratio S/V (Surface sur Volume), ce qui permet d'augmenter la surface active du catalyseur. Enfin, la réaction étant très endothermique, la géométrie des catalyseurs doit également permettre de favoriser le transfert thermique au sein du lit catalytique.

Les cylindres ou les barillets obtenus sont ensuite calcinés puis consolidés à température modérée (typiquement 1200°C), afin de limiter l'abatement de surface spécifique tout en conférant au support une résistance mécanique en compression. Les supports céramiques ainsi mis en forme et consolidés sont ensuite enduits par trempage dans une solution aqueuse de précurseurs de nickel, comme par exemple des nitrates de nickel. Les catalyseurs obtenus sont finalement calcinés sous air, sous atmosphère inerte ou réductrice. Les catalyseurs peuvent être commercialisés activés (*i.e.* après réduction de Ni^{II}O en Ni⁰ sous atmosphère réductrice). Dans ce cas, la réaction peut être engagée dès le catalyseur chargé dans le réacteur. Les catalyseurs peuvent également être activés *in-situ*. Le procédé comprendra alors une phase préalable de montée en température sous atmosphère réductrice. Le méthane étant réducteur, les catalyseurs sont souvent activés en température en présence de méthane, avant adjonction d'eau.

I.6.2.3.3. Le garnissage des réacteurs

Le garnissage des réacteurs tubulaires est une étape clé avant le démarrage d'une unité de vaporeformage. Habituellement, les réacteurs tubulaires sont remplis aléatoirement par les catalyseurs. La méthode la plus répandue aujourd'hui consiste à utiliser des chaussettes, longues poches de tissus qui accompagnent les catalyseurs dans leur chute lors du remplissage des tubes.[60] Le volume du réacteur tubulaire à remplir est inférieur à 0,1 m³. Il est possible de contrôler l'homogénéité d'empilement des catalyseurs d'un tube à l'autre par mesure des pertes de charges.

Cette valeur est connue, pour une géométrie de catalyseur donnée (dimensions, porosité), et doit être reproduite dans chacun des réacteurs tubulaires avec une tolérance de ±3%.[60] Nous verrons par la suite de l'exposé qu'un mauvais garnissage des réacteurs peut en effet avoir des conséquences dramatiques sur le procédé.

I.6.3. Le vaporeformage du bio-éthanol

I.6.3.1. Principe de la réaction de vaporeformage du bioéthanol

Réactions	Équilibres chimiques
Réactions de décomposition	
<u>Décomposition de l'éthanol</u>	
Déshydrogénation	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2$
Déshydratation	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$
Craquage	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \longrightarrow \text{CO} + \text{CH}_4 + \text{H}_2$
Oxydation	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{H}_2$
<u>Décomposition de l'acétaldéhyde</u>	
Formation d'acétone	$2\text{CH}_3\text{CHO} \longrightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{CO} + \text{H}_2$
Décarbonylation	$\text{CH}_3\text{CHO} \longrightarrow 1/2 \text{CO}_2 + 3/4 \text{CH}_4$
<u>Décomposition de l'acide acétique</u>	
Décarboxylation	$\text{CH}_3\text{COOH} \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{CH}_4$
<u>Décomposition de l'éthylène</u>	
Formation de coke	$\text{C}_2\text{H}_4 \longrightarrow 2\text{C} + \text{H}_2$
<u>Décomposition du méthane</u>	
Formation de coke	$\text{CH}_4 \longrightarrow \text{C} + \text{H}_2$
<u>Décomposition du monoxyde de carbone</u>	
Formation de coke (réaction de Boudouard)	$2\text{CO} \rightleftharpoons \text{C} + \text{CO}_2$
Réactions de vaporeformage	
Vaporeformage de l'éthanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{CO} + 4\text{H}_2$
Vaporeformage de l'acétaldéhyde	$\text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{CO} + 3\text{H}_2$
Vaporeformage de l'acide acétique	$\text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{CO}_2 + 4\text{H}_2$
Vaporeformage de l'acétone	$\text{CH}_3\text{COCH}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 3\text{CO}_2 + 5\text{H}_2$
Vaporeformage de l'éthylène	$\text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{CO} + 4\text{H}_2$
Vaporeformage du méthane	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3\text{H}_2$
Réaction du gaz à l'eau - 41	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$
Vaporeformage du coke	$\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$

Tableau I.6-3 : Réactions recensées dans le procédé de vaporeformage de l'éthanol.

L'éthanol peut être utilisé pour produire de l'hydrogène par vaporeformage.[4, 61, 62] Si le principe est similaire à celui décrit précédemment dans le cas du méthane, la réaction est ici un peu plus complexe. Plusieurs études ont porté sur la compréhension du mécanisme réactionnel.[42, 63, 64] Pour autant, aucune des études ne stipulent un chemin réactionnel unique. On dénombre plusieurs transformations possibles à partir de l'éthanol. Toutes les réactions recensées sont reportées dans le Tableau I.6-3. Les réactions principales sont la réaction de vaporeformage de l'éthanol, la réaction de vaporeformage du méthane et la réaction du gaz à l'eau. Néanmoins, les autres réactions ne doivent pas être négligées dans l'équilibre global.

En effet, l'éthanol se décompose thermiquement par déshydratation, déshydrogénation, craquage ou oxydation et forme ainsi des produits secondaires engagés dans d'autres réactions (Tableau I.6-3 : Réactions recensées dans le procédé de vaporeformage de l'éthanol.). Le bilan est neutre lorsque ces produits (acétaldéhyde, éthylène, acide acétique) sont engagés dans des réactions qui conduisent aux mêmes produits (*i.e.* CO, CO₂, H₂O). Cependant, ces mêmes produits peuvent aussi former des produits indésirables. Ainsi, l'éthylène se décompose en carbone par chauffage et risque d'inhiber les catalyseurs utilisés.

I.6.3.2. Les catalyseurs utilisables

On ne trouve pas encore aujourd'hui de catalyseurs commerciaux pour la réaction de vaporeformage de l'éthanol. En revanche, de nombreuses études portent sur ce sujet (Figure I.5-4). Un bref inventaire des différents catalyseurs supportés préparés et testés est présenté ci-après.

I.6.3.2.1. Les différents métaux

Plusieurs métaux ont été testés pour la réaction de vaporeformage de l'éthanol. Le plus utilisé aujourd'hui est sans conteste le nickel.[63-68] Ni présente le double avantage d'être suffisamment actif et d'être relativement peu coûteux. Son activité est généralement justifiée du fait de la formation du méthane par décomposition thermique de l'éthanol, même à basse température. Les catalyseurs ont dès lors une formulation proche de celle utilisée dans le cadre du vaporeformage du méthane.

Cependant, comme explicité précédemment, d'autres équilibres réactionnels peuvent intervenir (Tableau I.6-3). Ainsi, il a été avéré que Ni peut favoriser la formation de coke, ce qui inhibe les sites actifs et diminue les performances du catalyseur.[63]

Plusieurs solutions ont été employées afin de limiter la formation de coke à partir du Ni :

- ✓ des ajouts d'éléments appartenant à la famille des alcalins (K) ou des alcalino-terreux (Ca).[67] Cette solution est déjà utilisée dans le cas du vaporeformage du méthane.
- ✓ l'emploi de terres-rares (La, Ce). Ces composés, utilisés brut sous forme d'oxydes (La_2O_3 , CeO_2) ou associés au support des catalyseurs (Al_2O_3 dopé La), préviennent la formation de coke.[66, 69]
- ✓ l'emploi de catalyseur bimétalliques, notamment l'association Ni/Cu.[70, 71] Le cuivre est connu pour inhiber la formation de coke.

D'autre part, Ni peut se désactiver par réaction avec le support. Il a été montré que Ni peut réagir avec l'alumine pour former un aluminat de nickel de structure spinelle (NiAl_2O_4).[44] A moins d'être réactivé par réduction à haute température, le catalyseur est alors inactif car Ni n'est plus sous forme métallique.

Enfin, les catalyseurs à base de Ni peuvent également se désactiver par coalescence des particules de nickel.[68] La taille des particules de nickel augmente alors que la surface métallique développée diminue, réduisant ainsi l'activité catalytique du système.

Des catalyseurs à base de cobalt ont également montré de bonnes performances pour produire de l'hydrogène par vaporeformage de l'éthanol.[68, 72-74] Ces catalyseurs présentent l'inconvénient d'être rapidement désactivés par coalescence lors d'une utilisation à température élevée. Leur usage est par conséquent réservé pour des applications à des températures modérées.

Le rhodium est sans nul doute le métal le plus actif dans la réaction de vaporeformage de l'éthanol.[42, 61, 64, 75-77] De plus il est stable thermiquement : il ne réagit pas avec le support (comme précédemment avec Ni/ Al_2O_3) et ne se désactive pas aussi facilement que les autres métaux par coalescence car il est plus réfractaire. Enfin, le Rh ne catalyse pas la formation de coke. Cependant, le rhodium est un métal extrêmement cher. A ce titre, il doit être utilisé en faibles quantités. Sa dispersion en surface du catalyseur doit donc être optimale afin de maximiser son efficacité.

I.6.3.2.2. Les différents supports

Plusieurs supports de phase active ont été utilisés dans la littérature, dans le cadre de la réaction de vaporeformage de l'éthanol. Le support le plus utilisé dans la littérature est l'alumine.[61, 63, 64, 66, 70, 74, 78-80] Ce support est néanmoins relativement acide et conduit à la formation de coke. L'oxyde de magnésium a également été largement utilisé.[67, 68, 81-85] A l'inverse, ce support est très basique et favorise la formation d'acétaldéhyde. L'oxyde de cérium [86-92] et l'oxyde mixte de cérium et de zirconium [61, 93-97] ont également été utilisés, principalement en association avec des métaux nobles. En effet, les métaux nobles développent de fortes interactions avec les supports comportant du cérium.[98] De plus, il a été montré que ces supports ne sont pas favorables à la formation de coke, phénomène attribuable à une probable grande mobilité des hydroxydes de surface. Enfin, dans une moindre mesure, l'oxyde de lanthane [65, 66, 69], l'oxyde de zinc [99-101], l'oxyde de silicium [102, 103] et l'oxyde mixte de magnésium et d'aluminium [75, 104] ont également été employés comme support de phases actives.

Tout comme les métaux, les supports influencent la réaction de vaporeformage. Il a été montré que dans la réaction de vaporeformage, le support sert à adsorber et dissocier l'eau.[53, 54] Les supports ne sont donc pas inertes. Le caractère hydrophyle et la mobilité des hydroxydes de surfaces varient selon les oxydes métalliques.[105, 106] L'ordre de mobilité relative décroissante des groupements hydroxyles sur différents oxydes métalliques est le suivant :



Les supports de catalyseurs peuvent également jouer un rôle crucial dans l'équilibre réactionnel. Ainsi, suivant l'acidité ou la basicité du support, la formation de coke peut être favorisée ou défavorisée. En effet, un support acide favorise la déshydratation de l'éthanol en éthylène, qui se décompose thermiquement en coke (Tableau I.6-3).[107] Les supports ne doivent pas non plus être trop basiques. En effet, un support basique favorise la déshydrogénation de l'éthanol en acétaldéhyde.[107] Les oxydes métalliques utilisés comme support présentent donc une activité intrinsèque dans la conversion de l'éthanol.[107] Il s'avère que l'oxyde métallique le plus actif, pour convertir l'éthanol en hydrogène, est l'oxyde de zinc. L'alumine convertit totalement l'éthanol en éthylène (support acide), alors que l'oxyde de magnésium convertit partiellement l'éthanol en hydrogène et en acétaldéhyde (support basique).

L'oxyde de cérium et l'oxyde de lanthane sont quant à eux relativement neutres : ils convertissent partiellement l'éthanol en un mélange d'hydrogène, d'éthylène et d'acétaldéhyde. Les supports doivent donc être choisis en tenant compte de l'acido-basicité de surface. Ils doivent également permettre d'adsorber et dissocier l'eau en groupements hydroxyles. Enfin, ils doivent favoriser la mobilité de ces groupements hydroxyles en surface.

D'autre part, les supports doivent être inertes chimiquement et thermiquement. Ils ne doivent pas réagir avec les phases gazeuses réactives ou les métaux qu'ils supportent. Ils ne doivent pas non plus subir de modifications structurales ou texturales en température. Parallèlement, les supports doivent être les plus divisés possibles, afin de limiter la diffusion de surface des particules métalliques qu'ils supportent. Or, les supports présentant de grandes surfaces spécifiques sont souvent instables en température : les grains qui les constituent étant de petite taille, ils sont très réactifs et frittent fortement lorsque la température augmente. Il y a donc un compromis à trouver entre la stabilité et la division du support.

I.7. Les contraintes industrielles du procédé de vaporeformage

Un exemple d'application industrielle de la réaction de vaporeformage est le procédé de vaporeformage du méthane. Nous avons vu que la réaction de vaporeformage du méthane se produit à des températures comprises entre 600°C et 900°C, sous pression et en présence de vapeur d'eau. Ces paramètres opératoires contraignent le procédé. De plus, les catalyseurs à base de Ni couramment utilisés supportent mal ces conditions opératoires, et peuvent se désactiver par divers mécanismes. Or, ce procédé est conçu pour fonctionner sans arrêt pendant une durée moyenne de 10 ans. Tout arrêt prématuré entraîne la rupture de la chaîne d'approvisionnement des clients (l'hydrogène n'est en général pas stocké et alimente en temps réel le procédé client) sanctionnée par des pénalités financières très lourdes. Les problèmes majeurs rencontrés dans ce procédé sont présentés ci-après.

I.7.1. Les pertes de charges

Comme nous avons pu le voir précédemment, la réaction de vaporeformage est fortement endothermique. Le procédé est conçu pour fournir assez de chaleur au lit catalytique afin que la réaction se produise. Il se compose de réacteurs tubulaires placés en parallèle, et chauffés uniformément à l'aide de brûleurs. Les réacteurs tubulaires ont un faible

diamètre afin de limiter les gradients radiaux de température et sont longs d'une dizaine de mètres afin de convertir la plus grande partie du méthane. Les réacteurs tubulaires sont remplis avec des catalyseurs du type de ceux présentés Figure I.6-3.

Des inhomogénéités d'empilement des catalyseurs lors du garnissage des réacteurs peuvent générer des variations de pertes de charges.[60] Les catalyseurs utilisés présentent un faible diamètre afin d'augmenter la surface géométrique développée par le lit catalytique, favorisant ainsi la conversion du méthane. Néanmoins, ces catalyseurs offrent une grande résistance à la circulation des gaz réactifs. D'importantes pertes de charges associées à une forte augmentation du débit de gaz sont couramment mesurées entre l'entrée du réacteur et la sortie (Figure I.7-1). En théorie, il serait possible de réduire les pertes de charges en utilisant des catalyseurs de plus grande taille. La porosité engendrée par l'empilement serait ainsi augmentée, mais la surface géométrique développée par unité de volume serait diminuée. Le réacteur perdrait alors de son efficacité.

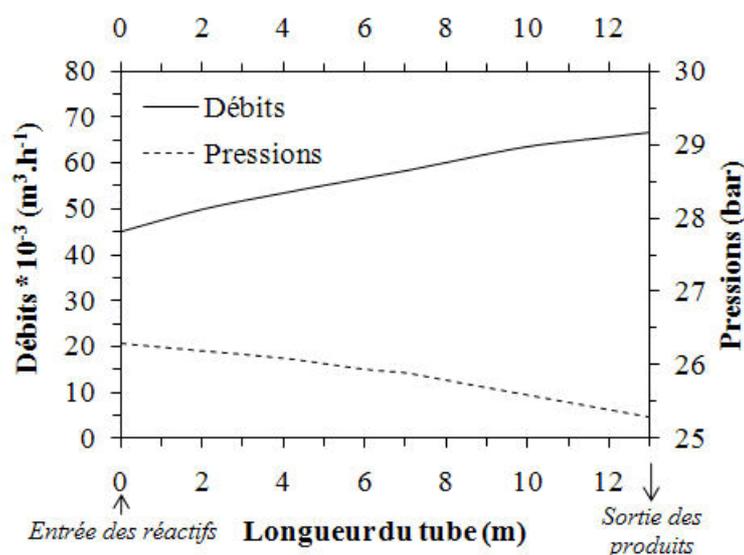


Figure I.7-1 : Variations de débits et de pressions dans un réacteur tubulaire. Procédé industriel de vaporeformage du méthane.[52]

I.7.2. Les gradients de température

La durée de vie initialement prévue pour les réacteurs tubulaires en alliage métallique réfractaire est de 10 ans. Cette durée n'est que rarement atteinte car elle est fortement réduite par les problèmes de surchauffe. Une augmentation de la température de peau de seulement 20°C peut diminuer la durée de vie d'un tube de près de 5 ans (Figure I.7-3). Des fissures peuvent en effet se former, imposant alors l'arrêt immédiat de l'unité de vaporeformage.

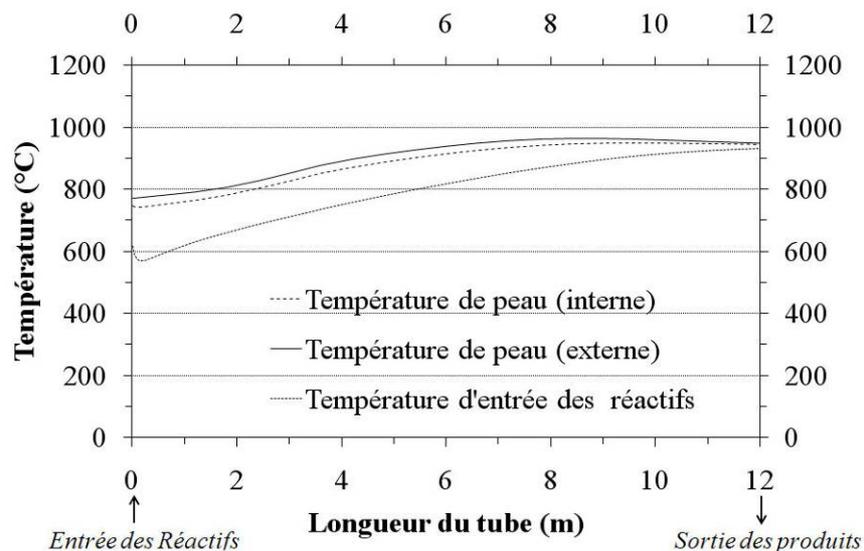


Figure I.7-2 : Gradients de température au sein du lit catalytique. Procédé industriel de vaporeformage du méthane.[52]

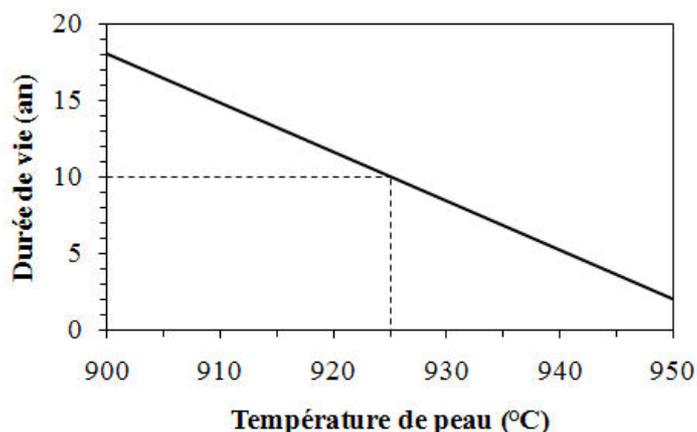


Figure I.7-3 : Approximation de la durée de vie des réacteurs tubulaires en fonction de la température de peau.[60]

La surchauffe des tubes métalliques utilisés comme réacteur peut avoir deux origines. La réaction étant endothermique, de la chaleur est fournie au lit catalytique au travers de la paroi des tubes métalliques qui constituent les réacteurs. La chaleur n'est pas consommée uniformément le long du tube. La majorité des calories est consommée là où le méthane est principalement converti, c'est-à-dire à l'entrée des réactifs, en tête de réacteur. On observe ainsi des gradients de température. (Figure I.7-2). Ces gradients peuvent atteindre 200°C radialement, entre la température de peau du réacteur et le lit catalytique. Sur l'ensemble de la longueur du tube, la température du lit catalytique varie jusqu'à 350°C entre l'entrée et la sortie réactifs. Ainsi, en tête de réacteur, la température du lit catalytique est abaissée à un peu moins de 600°C.

Cette température est typiquement la limite à partir de laquelle la réaction de vaporeformage se produit (Tableau I.6-1). On ne peut par ailleurs pas augmenter la température en tête de réacteur car la température n'est pas contrôlée localement mais sur l'ensemble des tubes, placés en série dans le four. Une augmentation de la température aurait pour conséquence directe une surchauffe des zones qui ne consomment plus de chaleur, *i.e.* la partie basse des réacteurs appauvries en méthane.

De plus, des points chauds peuvent être générés localement au sein du lit catalytique lorsque le remplissage des réacteurs tubulaires n'est pas homogène.[60] Les inhomogénéités de remplissage conduisent à la formation d'espaces vides au sein du lit catalytique. Dans ces espaces vides, en l'absence de catalyseurs, la réaction ne se produit pas, et la chaleur n'est donc pas consommée. Il en résulte une surchauffe très localisée qui peut atteindre entre 30°C et 50°C selon la taille des cavités.

I.7.3. La désactivation des catalyseurs

Le procédé de vaporeformage peut également perdre en efficacité si la charge catalytique se désactive. Il existe plusieurs causes à la désactivation des catalyseurs. De nombreuses études portent sur ce sujet.[108-111] On considère ici les différents types de dégradations de la phase active pouvant intervenir dans un procédé industriel comme celui du vaporeformage du méthane. Les causes recensées sont :

- ✓ l'empoisonnement des catalyseurs,
- ✓ la formation de coke,
- ✓ la dégradation de la phase active par frottement,
- ✓ les dégradations thermiques telles que le frittage du support ou de la phase active,
- ✓ la réaction de la phase active avec le support ou avec la phase gazeuse.

Les principales causes de désactivation des catalyseurs utilisés dans le procédé de vaporeformage sont l'empoisonnement et la formation de coke.[108-112] L'empoisonnement est dû à la présence d'atomes ou de molécules qui s'adsorbent de manière irréversible sur les sites actifs. Dans le cas du vaporeformage du méthane, le nickel présent en surface des catalyseurs industriels peut être empoisonné par le soufre présent dans le gaz naturel. Le catalyseur empoisonné est rendu inutilisable et doit être changé. Afin de prévenir tout risque d'empoisonnement des catalyseurs par le soufre, le gaz naturel est purifié avant son entrée dans le reformeur principal (Figure I.6-1). L'utilisation d'un pré-reformeur permet également dans certains cas de limiter l'empoisonnement du lit catalytique du reformeur principal.

La formation de coke intervient quant à elle sur les sites acides du support de la phase active.[27, 108-111] Ce processus peut être favorisé par la présence de Ni.[112] Or, nous avons vu précédemment que la formation de coke est défavorisée à température élevée en présence d'eau. Une solution consiste à augmenter le ratio H_2O/CH_4 afin de s'assurer que le carbone ne peut thermodynamiquement pas être formé dans ces conditions. Néanmoins cette solution est coûteuse énergétiquement car il faut préchauffer l'eau avant de l'injecter avec les autres réactifs dans le reformeur.

La désactivation par frottement des charges catalytiques entre elles est assez limitée dans ce procédé car le lit catalytique est fixe.

Les supports choisis pour cette réaction, des alumines dopées par du magnésium ou du calcium, sont relativement inertes thermiquement et chimiquement. Néanmoins, on note une diminution importante de la surface spécifique du support après utilisation (Tableau I.7-1), quelque soit le catalyseur commercial utilisé. L'abatement de surface spécifique traduit une déstructuration de la surface du support par frittage (perte de porosité, augmentation de la taille des grains). Les particules de Ni présentes sur le support peuvent être piégées dans le support pendant le frittage et ainsi être inaccessibles au mélange gazeux réactif. Ce mécanisme de désactivation peut contribuer à diminuer la dispersion en Ni après utilisation (Tableau I.7-1).

Enfin, les catalyseurs de vaporeformage du méthane peuvent également se désactiver par coalescence des particules de Ni qui constituent la phase active. L'accessibilité et la taille des sites métalliques des catalyseurs commerciaux ont été caractérisées.[113] La surface métallique est directement corrélable au nombre de sites actifs, donc à l'efficacité du catalyseur. La dispersion en métal représente la quantité de métal accessible au gaz par rapport à la quantité totale de métal. On voit ici que ces résultats varient énormément selon les catalyseurs commerciaux utilisés (Tableau I.7-1). Ces résultats ont des conséquences directes sur l'activité catalytique. Les catalyseurs ont donc pu être classés suivant leur activité[113],

$A > B > C$,

l'ordre établi est valable pour des catalyseurs frais comme pour des catalyseurs usagés en provenance d'unités industrielles de vaporeformage. Les caractérisations réalisées sur différents catalyseurs commerciaux usagés révèlent que ces catalyseurs sont fortement

désactivés. Les particules de Ni coalescent et leur taille moyenne est augmentée après utilisation d'un facteur variant de 3,5 fois à plus de 20 fois. Ce sont les catalyseurs les moins bien dispersés initialement qui sont le moins désactivés. D'autre part, on observe également un abattement de surface spécifique du support. Le support, initialement assez bien divisé, fritte et perd en surface spécifique. Cette désactivation par frittage du support est dangereuse car elle peut conduire à l'emprisonnement de la phase active, qui n'est alors plus accessible au mélange réactif comme mentionné précédemment.

Catalyseurs commerciaux		Nature du support (Surface spécifique, m ² .g ⁻¹) ¹⁾	Quantité	Dispersion	Surface	Taille
			Ni % _{m/m}	Ni %	Ni m ² .g ⁻¹	Ni nm
A	Frais	MgAl ₂ O ₄ (19)	13	4,8	32,0	21
	Usagés	(8,1)				

B	Frais	CaAl ₄ O ₇ / Al ₂ O ₃ (23)	18	1,5	9,8	69
	Usagés	(2,0)				

C	Frais	CaAl ₁₂ O ₁₉ / Al ₂ O ₃ (9)	14	0,7	4,4	154
	Usagés	(2,9)				

Tableau I.7-1: Caractéristiques de catalyseurs commerciaux frais et usagés telles que déterminées par chimisorption d'hydrogène et par adsorption d'azote.[113]

Les caractérisations par chimisorption d'hydrogène ont pu être confirmées par microscopie MEB-FEG (Figure I.7-4). Le catalyseur C est observé avant et après utilisation dans des conditions de vaporeformage du méthane. Le nickel est observable sous la forme de sphéroïdes de couleur claire par contraste chimique avec le support constitué d'éléments plus légers (Al, Ca, O). Ce catalyseur est celui qui présente la plus faible désactivation de la phase active par coalescence en utilisation (Tableau I.7-1). Les petites particules de Ni (100 à 500 nm de diamètre) initialement présentes sur le catalyseur frais ont coalescé pour former des particules d'un diamètre proche de 1 µm en conditions de vaporeformage.

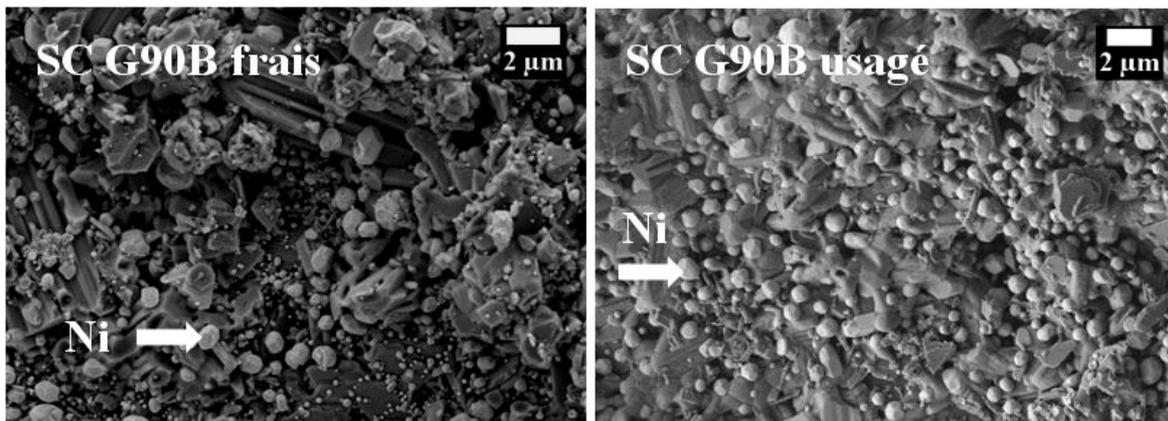


Figure I.7-4 : Micrographies de la surface d'un catalyseur Ni/CaAl₂O₁₉, avant et après utilisation dans la réaction de vaporeformage (600-900°C, 20-30 bars, plusieurs années de fonctionnement).

De nombreux auteurs ont étudié les facteurs influençant la coalescence des particules métalliques en catalyse hétérogène.[108-111, 114] On considère ici la coalescence des particules de nickel, en s'attachant plus particulièrement au cas des catalyseurs supportés utilisés dans la réaction de vaporeformage du méthane.[112, 115-124] La coalescence des particules métalliques obéit aux mécanismes suivant : la coalescence par migration de particules et la coalescence par migration d'atomes également appelée mûrissement d'Ostwald (Figure I.7-5).

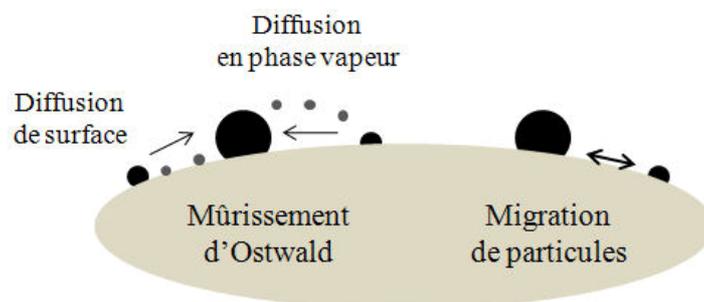


Figure I.7-5 : Les mécanismes de coalescence de particules métalliques pour les catalyseurs supportés.

Le mécanisme de migration de particules fait intervenir la migration de cristallites de métal en surface du support, la collision de deux cristallites suivie de la coalescence de ces dernières. Le mécanisme de mûrissement d'Ostwald fait intervenir quant à lui la migration d'atomes en provenance des petites particules vers les plus grosses. Ce transport atomique se produit généralement par diffusion en surface du support. A températures élevées, on considère cependant que la pression de vapeur du métal est suffisante pour permettre la diffusion atomique en phase vapeur.

De manière générale, la désactivation par coalescence des particules métalliques dépend principalement de la température. D'autres paramètres interviennent également, comme notamment les interactions entre le métal et le support (Cf. Annexe 2).

Il est facile de concevoir que les particules métalliques migrent d'autant plus facilement que leur accroche sur le support est faible. La coalescence par mûrissement d'Ostwald a également pour force motrice la différence d'énergie de surface des particules métalliques supportées. L'énergie de surface est inversement proportionnelle au rayon des particules. Cette énergie est donc plus élevée dans le cas de petites particules, qui ont tendance à disparaître au profit des plus grosses, dans le but de minimiser l'énergie de surface.

Le phénomène de coalescence est directement lié à la température et dépend directement des métaux considérés. Ainsi, il est courant en catalyse hétérogène de considérer deux températures seuils pour la coalescence des métaux, les températures de Tamman et de Hüttig (Équation 10, Équation 11).

$$T_{\text{Hüttig}} = 0,3 T_{\text{fusion}} \quad \text{Équation 10}$$

$$T_{\text{Tamman}} = 0,5 T_{\text{fusion}} \quad \text{Équation 11}$$

La température de Hüttig indique la température à partir de laquelle les atomes localisés sur les défauts de surface des cristallites de métal deviennent mobiles. La température de Tamman est indicative de la température pour laquelle tout atome de la particule métallique peut être mobile en surface du support. Ces températures sont proportionnelles à la température de fusion des métaux considérés. Plus le métal sera réfractaire plus la température permettant la mobilité des atomes ou particules dudit métal sera élevée.

La température et la nature du métal concerné sont donc les premiers paramètres influençant la coalescence des particules métalliques. Dans le cas du nickel utilisé dans les catalyseurs de vaporeformage, plusieurs autres causes de coalescence peuvent être invoquées.[112, 120-123] On considère ainsi la surface spécifique et la nature du support, la teneur en nickel du catalyseur et la pression partielle en hydrogène et en vapeur d'eau dans le mélange réactif. Le catalyseur se désactive par coalescence des particules de nickel dans les premières heures de fonctionnement.[121] La teneur en nickel et la surface spécifique du support influent sur la dispersion initiale des catalyseurs frais. En revanche, il a été montré que la taille des particules de Ni après coalescence dépend peu de la dispersion initiale, et donc de la teneur en Ni et de la surface spécifique du support.[121] En revanche, ces deux derniers paramètres influencent la cinétique de coalescence. La composition de l'atmosphère joue également un rôle sur la cinétique de coalescence : la présence de vapeur d'eau est dans ce cas un paramètre déterminant.[114, 123]

Il a notamment été montré qu'en présence de vapeur d'eau, des dimères base nickel de type Ni₂-OH se forment en surface des particules de nickel, augmentant la mobilité de ces particules et favorisant ainsi la coalescence par migration de particules.[112, 123] La coalescence des particules de nickel est alors gouvernée par la migration de particules. Néanmoins, à partir de 650°C environ (selon la pression et le ratio H₂O/H₂), la cinétique de coalescence augmente fortement, traduisant la présence d'un autre mécanisme de coalescence par mûrissement d'Ostwald.[112, 122] Ces mécanismes ont pu être justifiés par des observations MET *in-situ*. [112]

La présence d'éléments dopants comme le potassium, habituellement utilisé pour limiter la formation de coke, augmente la cinétique de coalescence du Ni. Les poisons comme le soufre ont un effet similaire, bien que moins marqué.[122]

Certains considèrent ce mode de désactivation comme étant le point clé du procédé de vaporeformage (Figure I.7-6).[112, 122, 123] Ainsi, il existe des modèles prédictifs permettant d'appréhender la cinétique et l'amplitude de la coalescence suivant les paramètres initiaux.[114, 120, 124] Sehested a récemment présenté les quatre défis à relever pour le procédé de vaporeformage, au travers du schéma suivant :

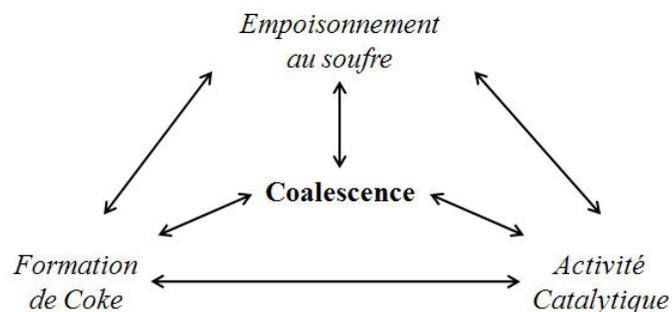


Figure I.7-6 : La désactivation des catalyseurs dans le procédé de vaporeformage du méthane.[112]

La capacité du catalyseur à adsorber le soufre dépend de la surface métallique disponible, donc de la taille des particules de Ni. La formation catalytique de filaments de carbone dépend également de la taille des particules de Ni. Enfin, l'activité catalytique dépend directement de la surface métallique, donc de la taille des particules de Ni. Tous les mécanismes de désactivation sont liés à la taille des particules de Ni, donc au mécanisme de désactivation par coalescence qui contrôle la taille des particules de phase active. Il est donc intéressant de chercher à contrôler et à limiter la coalescence des particules métalliques dans un procédé comme le vaporeformage.

I.8. Les solutions proposées pour optimiser le procédé de vaporeformage

Les arrêts non programmés des unités de production d'hydrogène sont coûteux. Afin de prévenir de tels arrêts, il convient d'éliminer ou si possible de contrôler les contraintes du procédé. Les solutions envisagées ou déjà mises en place sont présentées ci-après.

I.8.1. Les solutions proposées aux contraintes de fonctionnement du procédé de vaporeformage

Aujourd'hui, des solutions sont déjà mises en place pour limiter l'impact des paramètres opératoires sur le procédé et sur le catalyseur. Ainsi, afin de limiter les pertes de charges, des catalyseurs présentant une forte porosité sont continuellement développés. Ces catalyseurs gardent la même géométrie que celle précédemment présentée Figure I.6-3, mais comportent d'avantages de canaux. Ainsi, le dernier catalyseur développé par Süd Chemie (Reformax 340) présente dix canaux.[60] L'augmentation de la porosité permet également un gain en termes de transfert thermique par convection. D'autre part, de nouvelles techniques de garnissage des réacteurs ont été mises au point. Elles permettent de contrôler l'empilement des catalyseurs dans les réacteurs tubulaires, garantissant ainsi des valeurs de pertes de charges s'écartant à $\pm 1\%$ de la valeur moyenne. La meilleure gestion des défauts de remplissage qui en découle limite d'autant le nombre de points chauds à l'origine du vieillissement prématuré des réacteurs tubulaires.

Il existe d'autres solutions potentielles, développées à l'échelle du laboratoire, inspirées de procédés présentant des contraintes similaires de pertes de charges, de gradients de température résultats de réactions endothermiques ou exothermiques ou encore des contraintes liées à la désactivation de catalyseurs. Ces solutions sont basées sur le développement de catalyseurs architecturés, constitués d'un seul bloc, appelés monolithes.

I.8.1.1. Contrôler les pertes de charges

On définit par monolithes l'ensemble des supports constitués d'un seul bloc et présentant un réseau de pores ou de canaux interconnectés. Leur emploi est devenu courant aujourd'hui pour des applications nécessitant des catalyseurs opposant de faibles résistances aux débits de gaz imposés. [125, 126]

De nombreuses études ont démontré les avantages des monolithes sur les lits catalytiques conventionnels. De par leur forte porosité, les monolithes développent d'avantage de surface géométrique par unité de volume. Ils permettent ainsi de réduire le volume global du réacteur. De plus, leur forte porosité offre une résistance limitée aux fluides, et génère donc moins de pertes de charges qu'un lit catalytique conventionnel constitué par l'empilement de billes ou d'extrudés, comme dans le cas du procédé de vaporeformage.[125, 126]

L'utilisation de catalyseurs monolithiques dans les pots catalytiques automobiles est l'application la plus répandue aujourd'hui.[127] Il s'agit d'extrudés de types nids d'abeille, en cordiérite, recouvert de phases actives destinées à convertir les CO_x et NO_x ainsi que les hydrocarbures imbrûlés. Ces catalyseurs subissent constamment au cours de leur utilisation des forts gradients de pression et de température. Les pertes de charges sont ici proscrites : elles impliqueraient une perte de puissance du moteur.

L'application des monolithes la plus innovante aujourd'hui est sans doute la réalisation de microréacteurs céramiques ou métalliques.[125, 126, 128] Les microréacteurs sont constitués d'un assemblage de micro-canaux recouverts d'un catalyseur, dans lesquels la réaction se produit. Les études les plus avancées proposent même de coupler, dans des canaux parallèles, des réactions exothermiques à des réactions endothermiques, afin d'assurer l'apport énergétique tout en limitant les pertes d'énergies.[125] Un exemple d'application est la production d'hydrogène par vaporeformage pour l'alimentation de piles à combustible.[129-131]

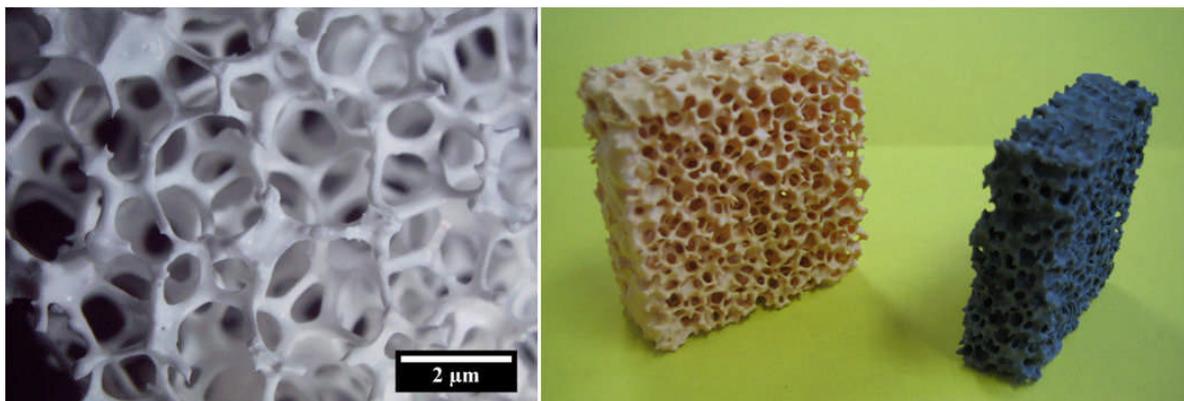


Figure I.8-1 : Exemples de mousses céramiques produites au laboratoire (à gauche) ou disponibles commercialement (à droite).

On s'intéresse ici à un monolithe qui puisse être utilisé dans le cadre d'une application directe pour un procédé de vaporeformage à l'échelle industrielle. Il convient de choisir astucieusement le type de monolithes à utiliser. En effet, ceux-ci ne présentent pas tous les mêmes caractéristiques en termes de pertes de charge, de transfert de masse, de tortuosité et de transfert thermique. On différencie ainsi les extrudés, qui présentent une porosité uniforme et longitudinale sous forme de canaux parallèles, et les mousses, dont la porosité interconnectée est très tortueuse.[130]

L'utilisation des mousses céramiques (Figure I.8-1) comme support de catalyseurs a été beaucoup étudiée, y compris dans le cadre de la réaction de vaporeformage du méthane.[132-136] La supériorité des catalyseurs supportés sur mousses céramiques en termes de production d'hydrogène par conversion du méthane à l'eau a été largement démontrée. L'architecture de type mousse développe d'avantage de surface par unité de volume qu'un catalyseur traditionnel. Le catalyseur présente donc plus de sites actifs par unité de volume. Des quantités importantes de méthane peuvent ainsi être converties sur les premiers mètres du réacteur tubulaire, alors qu'il est nécessaire de traverser l'ensemble du réacteur pour atteindre des taux de conversion similaires avec le catalyseur commercial (Figure I.8-3). De plus, la porosité élevée de ces supports et la tortuosité du réseau de pores favorisent l'établissement rapide de l'équilibre thermodynamique, à des températures plus faibles (Figure I.8-2).

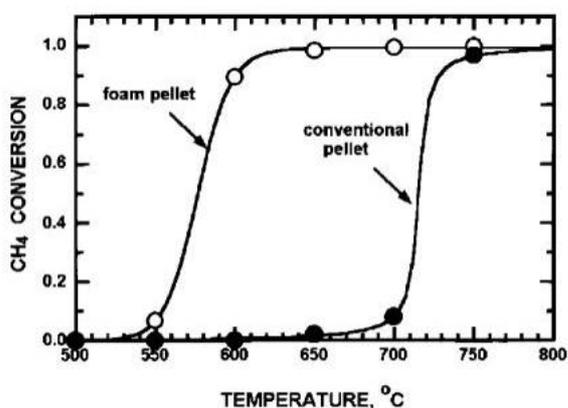


Figure I.8-2 : Comparaison de l'efficacité d'un catalyseur commercial de vaporeformage et d'un catalyseur supporté sur mousse céramique.[135, 136]

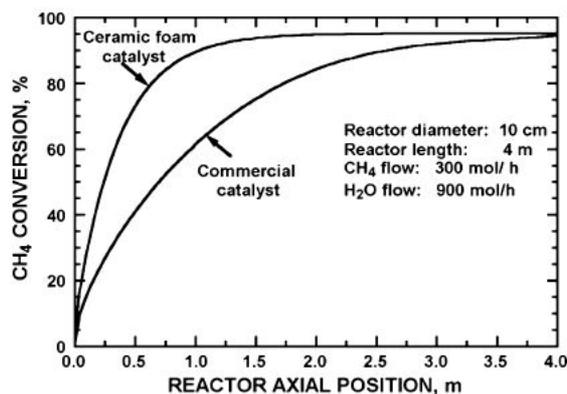


Figure I.8-3 : Comparaison de l'efficacité d'un catalyseur commercial de vaporeformage et d'un catalyseur supporté sur mousse céramique.[134]

Les architectures de type mousse semblent donc bien adaptées pour une application dans un réacteur tubulaire.[137, 138] Les mousses céramiques sont des supports à forte porosité, ils ne provoquent que peu de pertes de charges, même avec des débits de gaz élevés.

On peut citer à titre d'exemple l'étude réalisée par Richardson *et al.* sur les pertes de charges mesurées en imposant un débit d'air au travers de mousses céramiques.[137] La porosité d'une mousse céramique est ici mesurée linéairement en *pore per inch* (ppi).

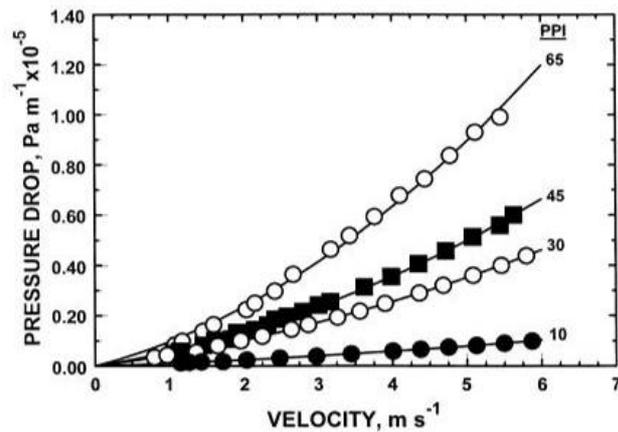


Figure I.8-4 : Pertes de charges mesurées au travers de mousses céramiques de différentes porosités.[137]

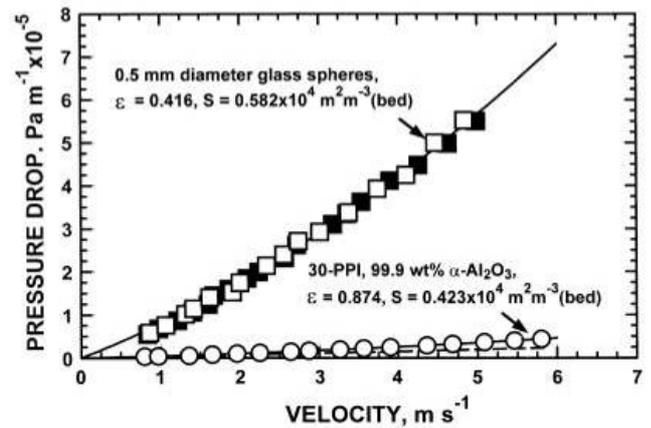


Figure I.8-5 : Pertes de charges mesurées au travers d'un lit de billes de verre et au travers d'une mousse céramique de porosité 30 ppi.[137]

On constate logiquement que les pertes de charges mesurées dépendent de la taille des pores de la mousse céramique employée. Ainsi, plus la taille des pores augmente, plus les pertes de charges diminuent (Figure I.8-4). Lorsque l'on compare les pertes de charges mesurées au travers d'une mousse céramique ou d'un lit de billes de verre (Figure I.8-5), on s'aperçoit qu'il existe un facteur 10 entre les deux pour un débit imposé de 5 m.s⁻¹.

I.8.1.2. Contrôler les gradients de température

Certains auteurs, comme Twigg et Richardson, recommandent l'utilisation d'architectures de type mousse pour les procédés thermiquement limités.[132, 134] Ils ont montré que l'emploi de mousses céramiques comme support de catalyseurs a un impact positif sur le contrôle de la température au sein du lit catalytique.[132-134, 138] Le transfert thermique au sein d'un lit catalytique rempli de mousse s'avère ainsi être 4 à 5 fois plus important qu'au travers du même lit rempli de particules sphériques (Figure I.8-6). La composante majoritaire du transfert thermique est, dans le cas des mousses, le transfert thermique convectif.[138, 139] En effet, la tortuosité de la porosité interconnectée de ces supports favorise un débit en régime turbulent et augmente le transfert thermique par

convection. La grande surface géométrique peut également contribuer à favoriser le transfert thermique par radiation. Ces supports sont donc particulièrement adaptés pour les réactions thermiquement limitées (fortement endothermiques ou exothermiques). Pour atteindre des valeurs similaires de transfert thermique en utilisant un lit de billes, il faudrait considérablement accroître la taille de ces billes afin d'augmenter la porosité de l'empilement, ce qui nuirait alors à l'efficacité du catalyseur (la surface développée étant alors très réduite).

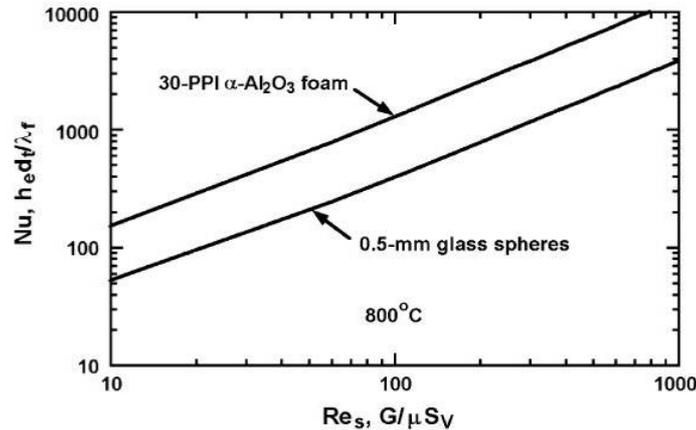


Figure I.8-6 : Comparaison des coefficients de transfert thermique mesurés pour un lit de billes de verre et pour une mousse d'alumine de porosité 30 ppi.[138]

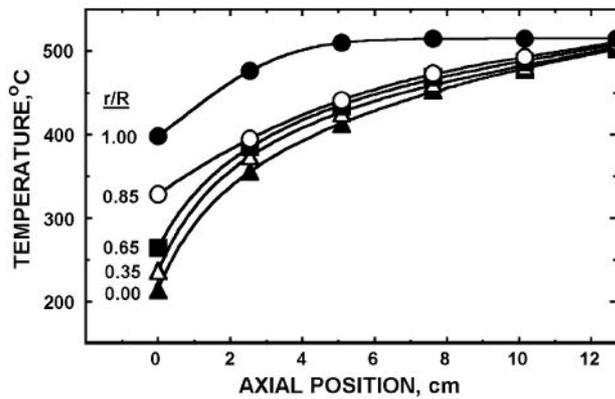


Figure I.8-7 : Profil de température axial pour une mousse 30 ppi ($Re = 8,2$, air).[139]

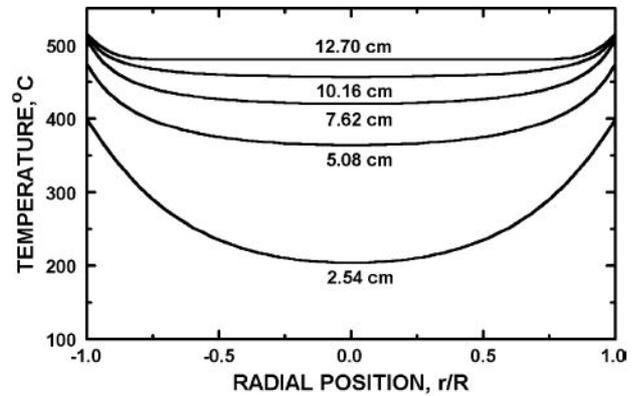


Figure I.8-8 : Profil de température radial pour une mousse 30 ppi ($Re = 8,2$, air).[139]

Peng *et al.* ont également montré que les gradients de température radiaux et axiaux pouvaient être rapidement accommodés au travers d'un lit catalytique constitué d'une mousse d'alumine de porosité 30 ppi, pour un débit d'air froid fixé ($Re = 8,2$) (Figure I.8-7, Figure I.8-8).

La mousse est ici placée dans un réacteur tubulaire de diamètre R (5 cm) et de longueur 12,70 cm. La position du thermocouple en position radiale est indiquée par le ratio r/R , où r est la distance du thermocouple à la paroi du réacteur tubulaire. La température peut être mesurée en position axiale en 6 points le long des 12,70 cm (Figure I.8-8), et en position radiale en 5 points pour des valeurs r/R comprises entre 0 et 1 (Figure I.8-7). Ainsi, le flux d'air entrant à une température de 120°C se réchauffe rapidement pour atteindre une valeur correspondant à l'équilibre thermique du système à 520°C en sortie du réacteur. De plus, l'utilisation de ces supports permet potentiellement de s'affranchir des problèmes liés au remplissage des réacteurs tubulaires. L'utilisation de monolithes de type mousse assure une homogénéité de porosité au sein du réacteur, prévenant ainsi la formation de points chauds, nuisibles aux tubes métalliques utilisés comme réacteurs.

Ce type de support mousse est donc parfaitement conseillé pour une réaction fortement endothermique comme le vaporeformage du méthane.

I.8.1.3. Contrôler la désactivation de la charge catalytique par coalescence de la phase active

Les liaisons entre la phase active et le support sont énergétiquement faibles.[108, 140] Deux actions sont possibles pour limiter les phénomènes de coalescence. La première consiste à augmenter la réfractarité de la phase active, en la dopant avec des éléments à température de fusion élevée ou en utilisant une phase active plus réfractaire.

La seconde consiste à développer une interaction spécifique entre le support et la phase active. Les particules de phases actives peuvent ainsi être ancrées mécaniquement et/ou chimiquement sur le support, selon le type d'interactions considérées.[140]

I.8.1.3.1. Les phases actives réfractaires

Les phases actives et leurs oxydes associés utilisables dans le procédé de vaporeformage peuvent être classés selon leur température de fusion (Tableau I.8-1).

Les métaux ont été positionnés dans le Tableau par ordre d'activité décroissant. Le Rh, Pd et Pt, sont tous plus actifs que Ni. Ces métaux présentent des températures de fusion supérieures à Ni et donc des températures de Hüttig et de Tamman également supérieures.

Composé	T _{fusion}	T _{Tamman}	T _{Hüttig}
Rh	1985	993	662
Rh ₂ O ₃	1100	550	367
Pd	1555	779	519
PdO	750	375	250
Pt	1755	878	585
PtO	550	275	183
PtO ₂	450	225	150
Ni	1450	725	483
NiO	1955	978	652

Tableau I.8-1: Température de fusion, température de Tamman et température de Hüttig (°C) des principaux métaux actifs pour la réaction de vaporeformage ainsi que des oxydes associés.

L'emploi de ces phases actives en lieu et place de Ni limiterait donc la désactivation des catalyseurs par coalescence de la phase active.

I.8.1.3.2. Les interactions métal/support

Les fortes dispersions de phases actives sont le plus souvent obtenues par l'utilisation de supports très divisés, voir très poreux. On considère que les nanoparticules métalliques sont fortement stabilisées mécaniquement lorsqu'elles sont supportées sur des phases présentant une porosité du même ordre de grandeur. [141, 142] De tels supports peuvent être notamment préparés par synthèse sol-gel.[143, 144] Les nanoparticules de phases actives se retrouvent alors piégées dans une cavité du support, ces cavités étant reliées entre elles par un réseau de mésopores de diamètre inférieur au diamètre des nanoparticules, permettant au mélange

gazeux réactif d'accéder à la phase active. De tels catalyseurs représentent un idéal de stabilité. Un exemple concret est donné avec pour application la réalisation d'un catalyseur à base d'or dispersé sur un support mésoporeux à base de silice.[145, 146] Toutefois, les solides ultra-divisés ne sont pas généralement pas stables en température : ces supports sont plus réactifs et ont tendance à fritter. L'abatement de surface spécifique peut alors avoir des conséquences dramatiques sur l'activité catalytique. Elle peut notamment conduire au piégeage des particules de phases actives. L'utilisation d'un tel support dans le cadre du procédé de vaporeformage, utilisant des températures et des pressions partielles en vapeur d'eau élevées, reste donc à démontrer.

Une autre solution consiste à développer des interactions non plus mécaniques mais chimiques entre les particules métalliques et l'oxyde support. Ces interactions chimiques peuvent être illustrées par la tension de surface des particules métalliques, schématisées comme des gouttelettes posées sur leur support. Plus l'angle de contact entre la particule métallique et son support est grand, plus la goutte mouille la surface du support et donc plus elle interagit chimiquement avec cette surface.[147] Dans ces cas précis, la stabilité thermique de la dispersion métallique est grande car la mobilité des particules métalliques en surface du support est limitée. Les chercheurs ont cherché à connaître l'origine de ces interactions. Plusieurs études montrent qu'il peut se former une interphase entre la phase active et le support, favorisant l'ancrage de cette dernière. Cette interphase se forme en général par réaction entre le métal et le support.[148-150] Ainsi, pour Ni, on limite la coalescence par ajout de terres rares comme La_2O_3 [150, 151] ou par ajout de MgO [151, 152]. Dans le cas des métaux nobles comme Rh, on préfère généralement utiliser comme additif ou comme support CeO_2 ou CeZrO_2 . [98, 153] Cette approche a été appliquée avec succès à la réalisation de catalyseurs dits trois voies pour l'automobile, où les particules de Pt sont stabilisées sur un support en cérium par une interphase Pt-O-Ce.[154, 155]

Néanmoins, ces supports interagissent si fortement avec les métaux nobles qu'ils peuvent conduire à l'encapsulation de la phase active.[156, 157] Ils sont par ailleurs peu stables en température et nécessitent souvent la présence d'un adjuvant réfractaire comme l'alumine.[158] Quelques auteurs utilisent donc des supports plus stables thermiquement mais développant des interactions plus modérées avec les métaux nobles, comme MgAl_2O_4 ou MgO.[152, 159, 160]

De manière plus détaillée, les différents types d'interactions métal/support sont expliqués en annexe (Cf. Annexe 2).

Il peut donc être intéressant de développer une phase active qui présente une telle interaction chimique entre la phase métallique et le support, afin de contrôler et de limiter la coalescence des particules métalliques, et de garantir ainsi les performances du catalyseur dans le temps.

I.8.2. Les solutions proposées dans le cadre du projet BioH2Gen

Dans le cadre du projet BioH2Gen, il a été proposé de concevoir un procédé de production d'éthanol à l'échelle semi-industrielle, basé sur le procédé existant du vaporeformage du méthane. Les charges catalytiques développées permettront d'envisager de maîtriser les contraintes actuelles du procédé.

I.8.2.1. Contrôler la microstructure de la phase active du catalyseur

Dans un premier temps, il conviendra de s'assurer de la stabilité du catalyseur. L'oxyde support de la phase métallique active devra être suffisamment réfractaire pour endurer les conditions de température du reformeur, associées à la présence de vapeur d'eau. Sa surface spécifique sera choisie la plus élevée possible en prenant toutefois en compte la réactivité potentielle des supports à très forte surface spécifique par frittage. Le support devra également être inerte chimiquement vis-à-vis du métal qu'il supporte et du mélange gazeux réactif. Enfin, le support devra être neutre du point de vue de son acido-basicité de surface.

Le métal utilisé comme phase active sera dispersé sur ce support réfractaire. Sa dispersion sur le support devra être optimisée afin de maximiser l'activité du métal tout en tenant compte de sa stabilité. Le métal choisi devra être actif dans les réactions de vaporeformage du méthane et de l'éthanol. Ce métal devra être réfractaire afin de présenter une coalescence limitée aux températures élevées en présence de vapeur d'eau. La dispersion initiale de la phase active sera contrôlée au travers des méthodes de préparation utilisées. Cette dispersion sera également contrôlée après vieillissement en conditions opératoires en jouant sur la microstructure du support et les interactions chimiques entre le support et la phase métallique.

Les études porteront principalement sur des catalyseurs préparés à partir de rhodium dispersé sur un spinelle d'aluminate de magnésium $MgAl_2O_4$.

I.8.2.2. Contrôler la macrostructure du support du catalyseur

Les phases actives (*i.e.* particules métalliques sur leur support) élaborées devront être déposées sur une architecture présentant à la fois une grande porosité à l'échelle macroscopique et une surface développée par unité de volume importante. La porosité du support pourra éventuellement être contrôlée afin d'impacter sur les contraintes du procédé de vaporeformage. Ce support devra être résistant dans les conditions de pression et de température utilisées dans le procédé. Il devra également résister mécaniquement à une charge en compression très supérieure à son propre poids en condition d'empilement dans le réacteur de vaporeformage, et ce tout au long de son utilisation. Il devra donc être composé d'un matériau inerte en température et en présence de vapeur d'eau.

Les études porteront sur l'élaboration de mousses d'alumine à porosités contrôlées.

I.8.2.3. Quantifier les avantages techniques des catalyseurs supportés sur des structures de type mousse

L'activité catalytique des catalyseurs supportés préparés dans le cadre du projet BioH2Gen sera testée pour les réactions SMR et ESR. Les avantages attendus des architectures de type mousse en comparaison des catalyseurs commerciaux de types barillets ne concernent pas uniquement l'activité catalytique. Ainsi, des mesures spécifiques de perte de charge et de transfert thermique au sein de lit catalytique, pour des réacteurs tubulaires, seront également réalisées. Les avancées techniques effectives résultant de l'utilisation de tels catalyseurs ne faisant pas partie du périmètre de la thèse, ces résultats ne seront pas présentés dans ce manuscrit.

I.9. Objectifs de la thèse

Dans le cadre de la thèse, trois axes de recherche ont été privilégiés. Chacun de ces axes prend en compte les contraintes du procédé de vaporeformage et les problèmes liés à la désactivation des catalyseurs :

- i.* L'élaboration de phases actives Rh/MgAl₂O₄
- ii.* La fabrication du support de catalyseur, *i.e.* la mousse d'alumine,
- iii.* Le dépôt des phases actives sur les mousses d'alumine pour l'élaboration d'un catalyseur supporté.

Les phases actives développées au laboratoire sont tout d'abord présentées. Ces phases actives sont ensuite vieilles sous atmosphère hydrothermale, afin d'estimer leur stabilité en présence de vapeur d'eau, à des températures proches de celles utilisées dans le procédé de vaporeformage. Nous étudions notamment la désactivation des phases actives par coalescence des particules de rhodium. Nous développons également les techniques de fabrication utilisées pour produire les mousses d'alumine. Enfin, nous présentons dans un dernier chapitre les techniques de dépôt ou d'imprégnation utilisées pour recouvrir les mousses d'alumine de phase active, afin d'élaborer les catalyseurs supportés. Enfin, nous concluons sur les avancées scientifiques de la thèse.

Chapitre II. Elaboration des phases actives

II.1. Introduction

Les phases actives Rh/MgAl₂O₄ sont préparées par imprégnation en voie humide, à l'aide d'un précurseur liquide de Rh, de poudres commerciales préalablement broyées et éventuellement lavées. Les matériaux utilisés pour l'élaboration des phases actives sont présentés ci-après. Les phases actives ainsi obtenues sont caractérisées après calcination et après réduction des différentes espèces pouvant contenir du rhodium. Une attention particulière est portée à l'étude de la dispersion du rhodium après réduction.

II.1.1. Matières premières

Les poudres d'oxyde métallique utilisées comme support pour la préparation des phases actives sont présentées dans le Tableau II.1-1.

Nature des poudres	Nom commercial	Provenance	Notations
MgAl ₂ O ₄ (attritée)	Puralox® MG30	Sasol Germany GmbH	S
MgAl ₂ O ₄ (attritée et lavée)			S _L
Mg(OH) ₂ , Al(OH) ₃	Pural® MG30		S'

Tableau II.1-1 : Nature et provenance des oxydes métalliques utilisés pour la préparation des phases actives.

Dans un premier temps, un aluminat de magnésium de structure spinelle et de composition MgAl₂O₄, disponible commercialement sous la référence Puralox® MG30 (Sasol Germany GmbH, Hambourg, Allemagne), est utilisé comme matériau de référence pour la synthèse des phases actives. Dans un deuxième temps, à des fins de comparaison, un mélange d'hydroxydes mixtes de magnésium et d'aluminium, précurseur industriel de la phase spinelle correspondante, est utilisé dans le but de produire des solutions solides par incorporation d'autres éléments dans la structure spinelle. Enfin, la poudre de spinelle a également été lavée en milieu acide pour modifier la nature physico-chimique de sa surface et évaluer l'impact de ce paramètre sur les phases actives et les catalyseurs supportés ainsi fabriqués.

Des sels de nitrates de rhodium dihydrates (Umicore, Belgique), de composition $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ont été utilisés pour l'étape d'imprégnation des poudres d'oxyde. Ces sels ont une teneur de 36,596% en Rh.

Les sels de nitrates étant hygroscopiques, des dosages ICP (*Induced Coupled Plasma – Cf. Annexes*) ont du être réalisés afin d'estimer l'évolution de la teneur en métal d'une quantité donnée de sels. De même, la teneur en Rh après imprégnation a été mesurée par dosage ICP.

II.1.2. Préparation des phases actives par imprégnation

II.1.2.1. Imprégnation de la phase métallique

Il existe plusieurs techniques applicables pour l'imprégnation de la phase spinelle.[161-168] On distingue principalement :

- i. L'imprégnation en voie humide,
- ii. L'imprégnation en voie sèche,
- iii. L'imprégnation avec interactions,
- iv. L'imprégnation par dépôt-précipitation.

Les méthodes les plus employées sont l'imprégnation en voie sèche et l'imprégnation en voie humide. L'imprégnation en voie sèche consiste à imprégner la porosité d'un support avec une quantité suffisante de précurseurs métalliques, alors que l'imprégnation en voie humide utilise un excès de précurseurs et permet d'enrober les particules du support. Ces techniques sont simples à mettre en œuvre et permettent d'obtenir de bonnes dispersions de phases actives. Néanmoins, elles ne mettent à profit aucune interaction entre les précurseurs et le support.[163-166]

La méthode d'imprégnation avec interactions est une imprégnation en voie humide qui exploite des interactions fortes entre les précurseurs métalliques et le support. Les interactions fortes peuvent être par exemple créées par adsorption de complexes métalliques sur la surface du support.[161, 162, 166, 168] Cette technique impose toutefois de déterminer le pH optimum favorisant la formation des complexes de charges responsables de l'interaction.

Enfin, l'imprégnation par dépôt-précipitation permet d'obtenir des concentrations en espèces actives bien supérieures en comparaison des techniques présentées précédemment. Cette méthode utilise la différence de solubilité des précurseurs en solution en fonction du pH. Les précurseurs dissouts dans une suspension de poudre support sont précipités par augmentation progressive du pH. Cette méthode ne garantit cependant pas la présence de la totalité des

précipités en surface de la poudre support, une perte significative de matière active peut être à déplorer.[164-166]

Pour notre part, nous utilisons la technique d'imprégnation en voie humide pour la préparation des phases actives caractérisées par la suite dans les chapitres 2 et 3. Ces phases actives seront ensuite déposées sur les mousses d'alumine (Cf. Chapitre 5). Il est à noter que nous détaillons également une utilisation de la technique d'imprégnation avec interactions dans le Chapitre 5, pour l'imprégnation directe des mousses d'alumine.

Les oxydes métalliques supports ont été imprégnés par voie humide avec des solutions de nitrates de rhodium. Une solution de nitrates de rhodium est ajoutée à une suspension de poudre **S** ou **S'**. Lorsque la poudre **S** est utilisée, elle est préalablement broyée par attrition avant imprégnation. L'imprégnation des poudres est réalisée sous agitation pendant 1h, puis l'eau est évaporée sous agitation sur plaque chauffante, à 100°C. Le résidu obtenu est broyé grossièrement. Il contient les poudres supports enrobées de nitrates de rhodium, et doit être *a posteriori* calciné afin d'éliminer les nitrates.

La teneur en rhodium des catalyseurs obtenus après calcination dépend directement de la quantité de rhodium utilisée pendant l'imprégnation. La teneur en rhodium est calculée en pourcentage massique par rapport à la quantité de spinelle. Elle est vérifiée par analyse ICP après calcination. Des catalyseurs chargés à 20% et 1% en masse de Rh ont ainsi été préparés.

Les catalyseurs obtenus sont notés **RhS**, **RhS'** ou **RhS_L** suivant le support utilisé pour la préparation. A cette notation s'ajoutent la teneur en Rh indiquée en préfixe, et la température de calcination indiquée en suffixe. Ainsi, un catalyseur contenant 1% m (pourcentage massique) de rhodium déposé sur le spinelle commercial S et calciné à 450°C est noté **1RhS450**.

II.1.2.2. Traitements thermiques et activation des phases actives

Les phases actives sont calcinées sous air pendant 4h (vitesse de montée en température 1°C.min⁻¹) à une température minimale de 450°C afin d'éliminer les nitrates provenant des précurseurs métalliques utilisés. Cette température a été établie par analyse

ATD-ATG d'un catalyseur comportant 20% en masse de Rh supporté sur spinelle après imprégnation et séchage (Figure II.1-1).

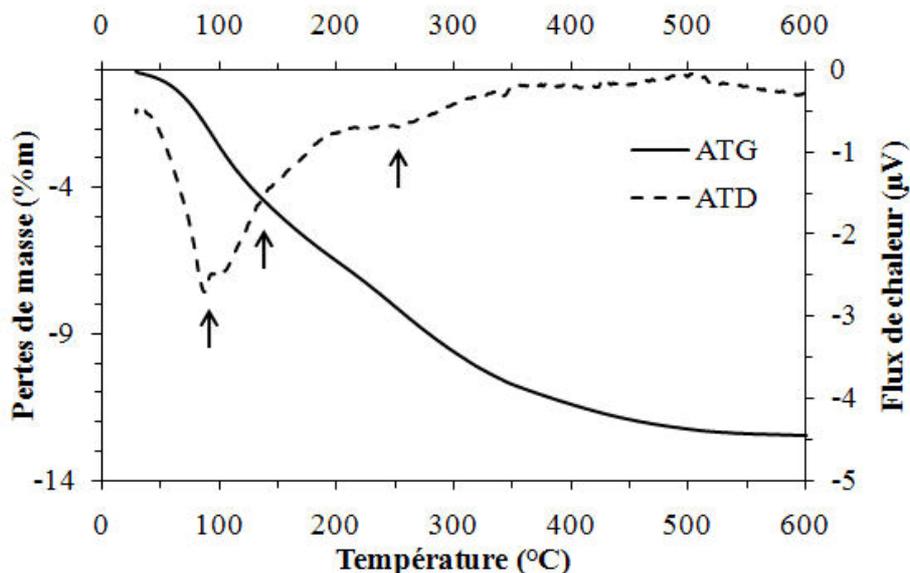


Figure II.1-1 : Détermination de la température de décomposition des nitrates sous air par ATD-ATG

Trois événements sont identifiables par analyse des variations de pertes de masse et de flux de chaleur en fonction de la température (rampe de montée en température de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$). Le premier événement, assimilé à une perte d'eau physisorbée, intervient dès 50°C . Cette perte d'eau s'accompagne d'une perte de masse de près de 4% et d'un pic endothermique. Entre 130°C et 180°C , la perte de l'eau chimisorbée (endothermique) et la combustion des nitrates (exothermique) se superposent : une perte de masse de 5% est observée, associée à un pic correspondant à un bilan légèrement endothermique résultant de la combinaison des deux phénomènes. A partir de 250°C et jusqu'à 450°C , un pic légèrement endothermique et une perte de masse de 3% sont dus à la décomposition thermique des nitrates.

Dans le cadre de notre étude, les phases actives ont été calcinées sous air à des températures égales ou supérieures à la température seuil de 450°C . Ces traitements thermiques nous permettent notamment de déterminer les évolutions subies par les différents composés Rh-O formés en fonction de la température de calcination.

Après calcination, les phases actives peuvent être activées par réduction de l'oxyde de rhodium en rhodium métal. La température de réduction est préalablement déterminée par TPR (*Temperature Programmed Reduction* – Cf. Annexes). La réduction se fait sous argon

hydrogéné (3% H₂/Ar, ARCAL 10, Air Liquide), dans un four tubulaire horizontal également utilisé pour le vieillissement des phases actives en conditions hydrothermales

II.2. Les phases actives supportées sur spinelle commerciale (S)

Nous décrivons ici les phases actives préparées par imprégnation du spinelle commerciale S. Les techniques de caractérisation utilisées ainsi que les conditions des analyses sont détaillées en annexes.

II.2.1. Caractérisation de la poudre commerciale

II.2.1.1. Caractérisation de la poudre commerciale brute

La nature cristallographique de la poudre d'aluminate de magnésium commerciale S a été étudiée par DRX (Figure II.2-1). Plusieurs phases cristallisées ont pu être identifiées. La phase de type spinelle (07-2712), correspondant à l'oxyde mixte MgAl₂O₄, est la phase majoritaire. Elle coexiste avec des traces d'oxyde d'aluminium α -Al₂O₃ (7-2712) et d'oxyde de magnésium MgO (45-0946), qui résultent d'une synthèse incomplète.

La structure cristallographique de type spinelle appartient au groupe d'espace Fd3m. Ces solides possèdent une structure de type AB₂O₄, où A est un cation divalent et B est un cation trivalent. Les anions O²⁻ forment une maille cubique CFC possédant 8 sites tétraédriques (Td) et 4 sites octaédriques (Oh). Les cations A et B se répartissent respectivement dans les sites Td et Oh. Les sites Oh ne sont cependant pas tous équivalents, d'après les règles de symétries du groupe d'espace Fd3m. On distingue ainsi les sites Oh 16c et 16d, les cations B occupant les sites 16d.[159, 169]

Les sites cristallographiques ne sont pas occupés de la même manière selon les cations. On distingue ainsi les spinelles normales et les spinelles inverses. Dans les spinelles normales, les cations A occupent 1/8 des sites Td et les cations B occupent la moitié des sites Oh alors que dans les spinelles inverses, les cations B se répartissent entre les sites Oh et Td, les cations A occupant alors les sites Td restants.[169] Ces structures ne sont cependant pas figées, elles se composent bien souvent d'un mélange des deux spinelles normales et inverses. On parle dans ce cas du paramètre d'inversion *i*, qui représente la part de cations B distribués dans les sites Td, pour un composé du type (A_{1-i}B_i)[A_iB_{2-i}]O₄.

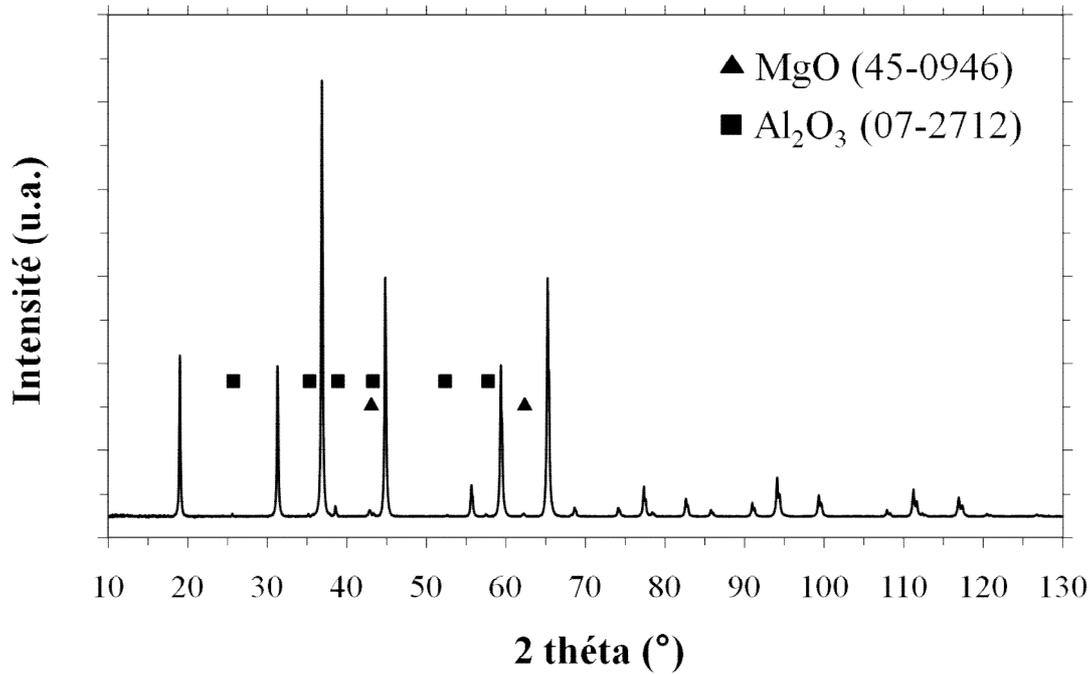


Figure II.2-1 : Analyse DRX du spinelle commercial.

Les cations A et B sont respectivement représentés, dans le cas de l'oxyde mixte $MgAl_2O_4$, par les cations Mg^{2+} et Al^{3+} , principalement distribués dans les sites cristallographiques à la manière des spinelles normals. On notera cependant que cette structure est partiellement désordonnée : une faible part des cations Al^{3+} est distribuée dans les sites Td. Différentes valeurs du paramètre d'inversion i ont été reportées dans la littérature, comprises entre 0,15 et 0,21.[169, 170] Cette structure présente donc des lacunes, grâce aux sites cristallographiques vacants. Nous verrons dans la suite de ce chapitre qu'il est notamment possible d'y insérer des cations métalliques comme Rh^{3+} .

Un dosage ICP (Plateforme d'analyse élémentaire du CNRS, Vernaison) a montré que la composition élémentaire de la poudre suit la composition de l'oxyde mixte dans les proportions stœchiométriques. La densité de la poudre, mesurée par pycnométrie hélium est de 3,4. Cette valeur est directement corrélable à la densité théorique de la poudre (3,6). La poudre est donc constituée de grains denses à près de 94%. La surface spécifique de la poudre mesurée par adsorption d'azote par la méthode BET est de $12,5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Les micrographies MEB-FEG montrent que la poudre est fortement agglomérée (Figure II.2-2). La distribution en taille est très large : on peut voir des agglomérats de spinelle mesurant entre 5 et 50 μm .

Les agglomérats sont assez denses : ils sont constitués de pétales enchâssés les uns dans les autres à la manière d'une « rose des sables ».

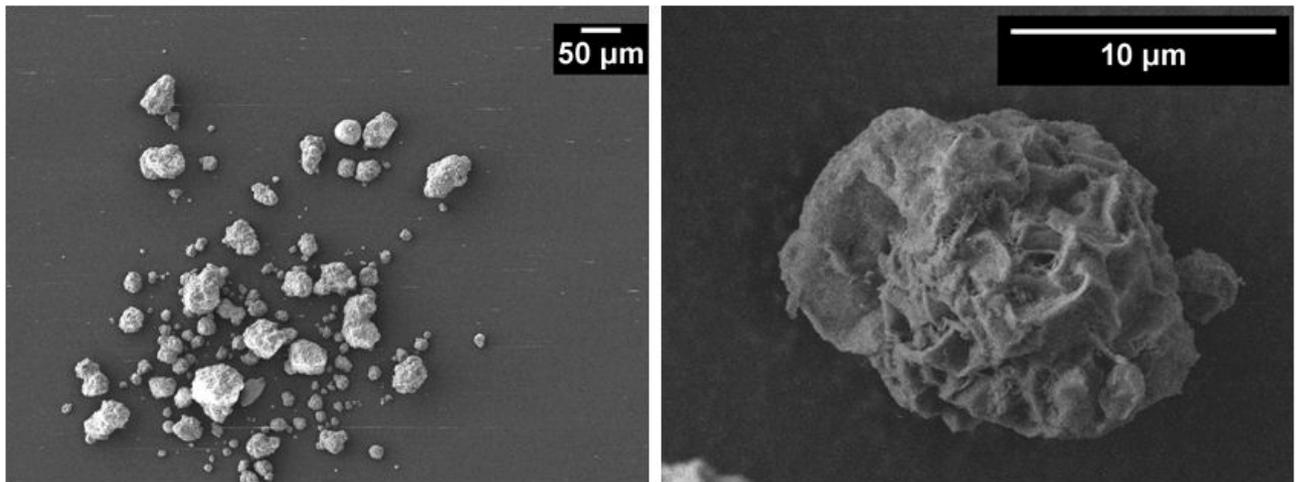


Figure II.2-2 : Micrographies MEB-FEG de la poudre commerciale.

La distribution granulométrique déterminée par granulométrie laser (Figure II.2-3) confirme les observations en microscopie électronique. La distribution volumique en taille de particules est centrée sur 33 µm, avec 10% vol de particules dont la taille est inférieure à 5,4 µm et également 10% vol de particules dont la taille est supérieure à 69,3 µm. Cette distribution granulométrique n'est pas adaptée pour une mise en suspension, et notamment pour la réalisation ultérieure de dépôts de phases actives. Une étape de broyage préalable est nécessaire.

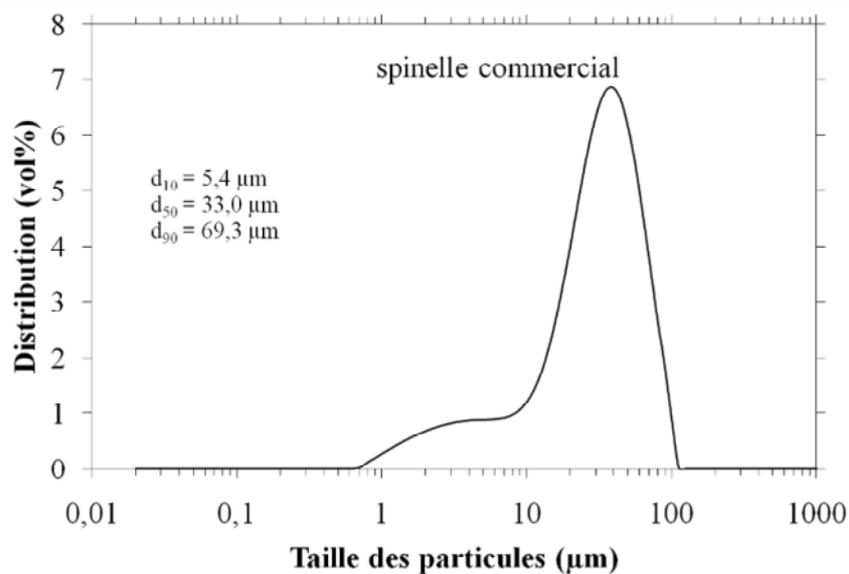


Figure II.2-3 : Distribution granulométrique de la poudre commerciale Puralox® MG30.

II.2.1.2. Évolution de la texture par broyage

Dans le but de réaliser des dépôts à partir de suspensions de phases actives élaborées sur la base de la poudre commerciale Puralox® MG30, il est nécessaire de broyer cette dernière afin de briser les agglomérats. Ce broyage est effectué par attrition en présence de billes de zircone de diamètre 0,8 mm avant imprégnation des précurseurs métalliques de Rh. Un mélange volumique poudre : billes de 1:2 est réalisé, puis de l'eau osmosée est ajoutée au mélange, sous faible vitesse de rotation des pales (500 tours.min⁻¹), jusqu'à l'obtention d'un vortex. Le broyage est ensuite réalisé à une vitesse de rotation des pales de 1250 tr.min⁻¹. Ce broyage est très énergétique : la chaleur libérée par frottement/collision des billes entraîne une évaporation d'eau. Afin de limiter au maximum ce phénomène, le bol d'attrition est refroidi par circulation d'eau dans une double enveloppe.

L'évolution de la granulométrie de la poudre au cours du broyage par attrition est présentée Figure II.2-4. La granulométrie de la poudre évolue rapidement dans les premières minutes d'attrition jusqu'à atteindre une distribution volumique monomodale centrée sur 2 µm après 1h. Les agglomérats de diamètre supérieur ou égal à 10 µm ont disparu. Au-delà d'une heure d'attrition, la distribution de taille de particules devient bimodale, avec deux populations centrées respectivement sur 0,15 µm et sur 1,8 µm. La surface spécifique de la poudre broyée pendant 2h atteint 30 m².g⁻¹ contre 12,5 m².g⁻¹ pour la poudre commerciale brute. Les agglomérats constitutifs de la poudre brute ont bien été brisés, tout au moins en partie, avec création de nouvelles surfaces. Notons, que la distribution en volume montre deux populations assez similaires. En réalité, le volume des grosses particules étant bien supérieur à celui des fines, il y a une très grande majorité de fines. Cette affirmation est justifiée par l'observation des distributions massiques de tailles de particules (Figure II.2-5).

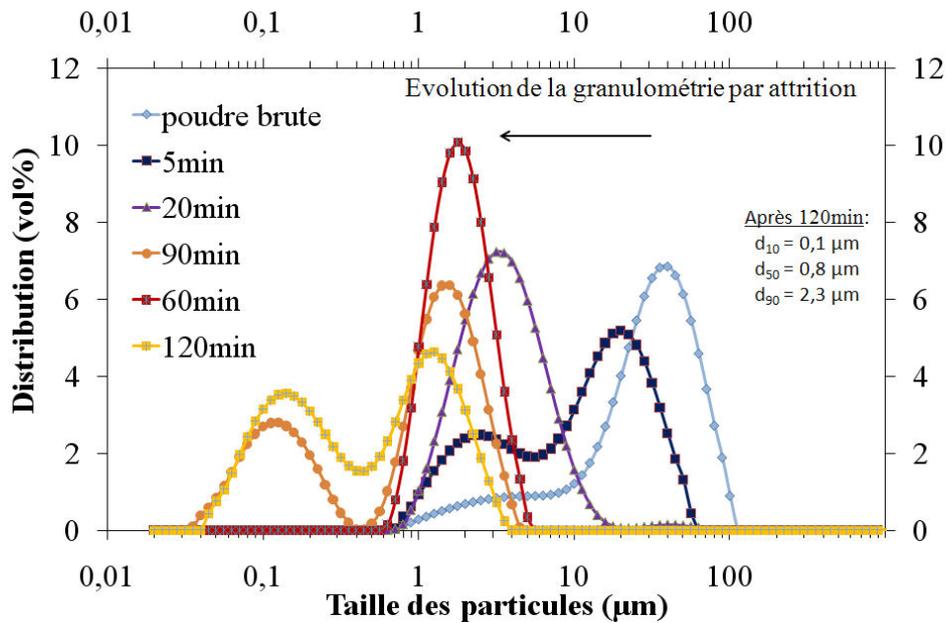


Figure II.2-4 : Évolution de la granulométrie de la poudre commerciale Puralox® MG30 au cours du broyage par attrition.

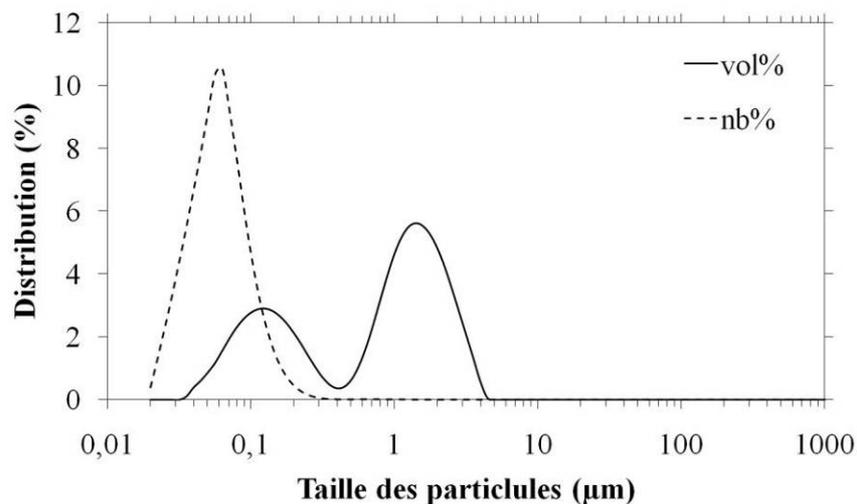


Figure II.2-5 : Comparaison des distributions de taille de particules en vol% et en nb% d'une poudre de spinelle Puralox® MG30 attritée pendant 2h.

Les mesures granulométriques sont corrélées aux observations en microscopie électronique (Figure II.2-6). La microstructure de la poudre broyée diffère très largement de la poudre brute. Les agglomérats denses, constitués de « pétales » de spinelle, ont totalement disparu. Ils ont été broyés en particules de spinelle dont la taille moyenne, estimée à partir des images Figure II.2-6, avoisine les 200 nm. Cette poudre est finement divisée et la distribution en taille des particules élémentaires semble homogène. Elle sera utilisée par la suite pour la

préparation des phases actives et permettra de réaliser des dépôts homogènes sur les mousses d'alumine.

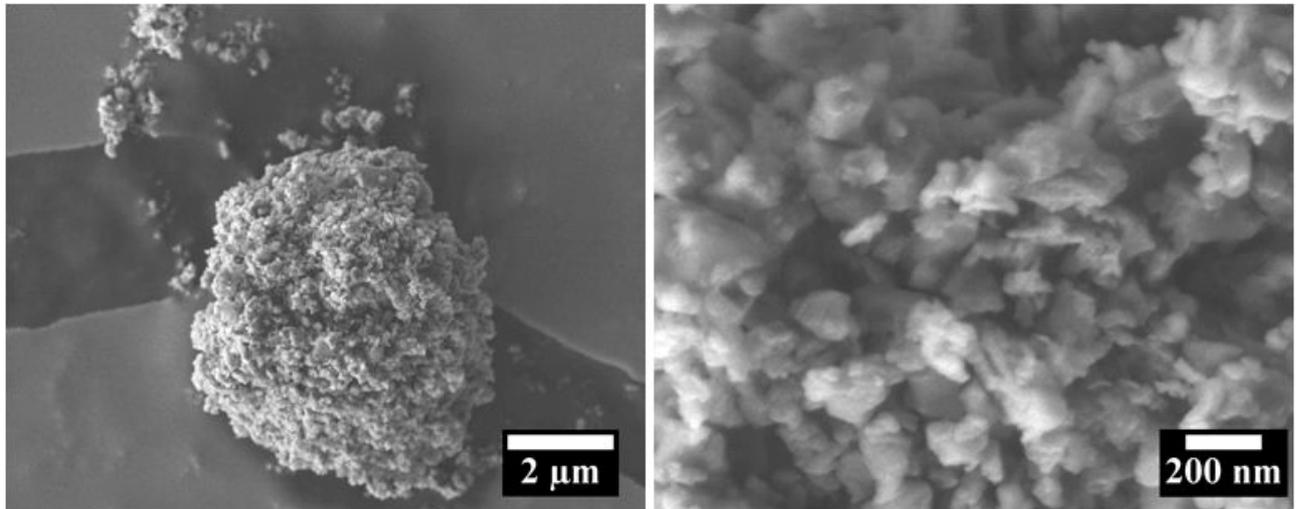


Figure II.2-6 : Images MEB de la poudre Puralox® MG30 attritée pendant 2h.

On notera cependant que le broyage par attrition génère une pollution à la zircone provenant des billes de broyage utilisées. Les dosages ICP réalisés après 2h d'attrition ont montré que le spinelle peut contenir jusqu'à 0,5 % en masse de zirconium. Il est donc fondamental de limiter la durée du broyage au strict nécessaire (*i.e.* 2 heures) et de surveiller l'usure des billes d'attrition afin de limiter cette pollution.

II.2.1.3. Caractérisation de la chimie de surface de la poudre

La caractérisation des propriétés électrocinétiques (*Cf.* Chapitre 5) a mis en évidence, par le biais d'un effet tampon dans la suspension de spinelle, la présence d'ions issus du passage en solution par acidification d'espèces hydrosolubles présentes à la surface de la poudre. Afin de quantifier le phénomène, une suspension aqueuse concentrée à 2,5% volumique en poudre Puralox® MG30 broyée a été préparée. Le pH naturel de cette suspension s'établit à 9. L'ajout progressif d'un acide concentré (HNO_3 , 5M) permet alors d'abaisser le pH sans pour autant modifier l'état de dilution de la suspension. Les suspensions sont laissées au repos pendant une durée volontairement longue, de 12h, afin de bien stabiliser le pH après chacun des ajouts. Les suspensions ainsi acidifiées sont ensuite centrifugées (7000 t.min^{-1} , 10 mn) afin de séparer la poudre du surnageant. Les surnageants sont dosés par ICP de façon à déterminer la nature des ions présents (Figure II.2-7).

Avant acidification de la suspension, au pH naturel de 9, il n'y a aucun ion en solution. Ceci est toujours valable pour un ajout de 0,25 mL d'acide, conduisant à un pH de 8. A partir de

Chapitre 2 : Elaboration des phases actives

pH 8, des ions Mg^{2+} apparaissent en solution (0,8 à 1% massique). Le pH est tamponné par la présence de ces ions, puis évolue de nouveau par ajout d'acide. On voit alors progressivement apparaître en solution des ions Al^{3+} jusqu'à pH 4 (0,25% massique), puis la tendance s'accélère en dessous de pH 4 pour atteindre 1% massique. Il en va de même pour les ions Zr^{4+} avec toutefois des quantités moindres (0,25% massique à pH 2).

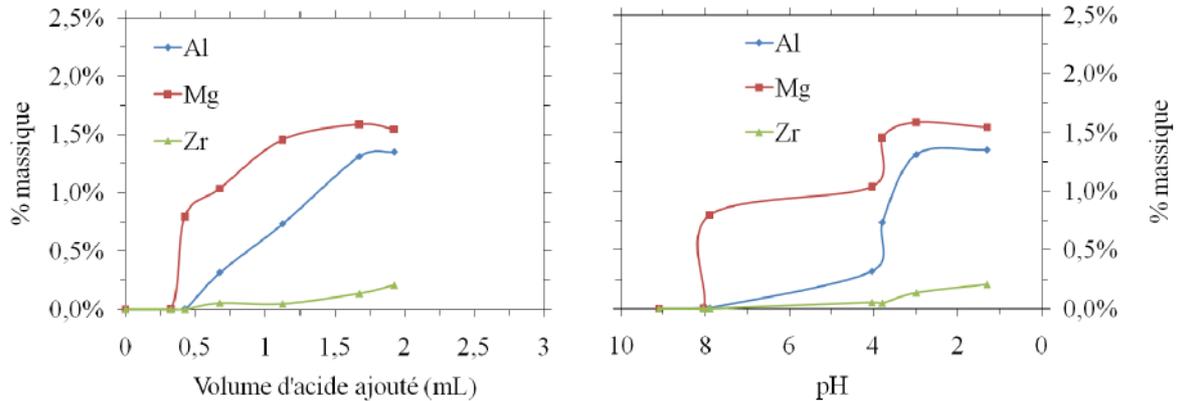


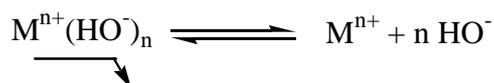
Figure II.2-7 : Dosage des espèces présentes en solution par acidification d'une suspension aqueuse à 2,5% volumique de la poudre spinelle Puralox® MG30 attritée.

Les éléments hydrosolubles contenant du magnésium, de l'aluminium et du zirconium présents à la surface de la poudre se dissolvent donc par acidification de la suspension. Il est possible de corréler les valeurs de pH pour lesquelles ces solides se dissolvent aux valeurs de pKs des hydroxydes correspondants (Tableau II.2-1).

	Mg(OH) ₂	Al(OH) ₃	Zr(OH) ₄
pKs	11,2	31,7	52

Tableau II.2-1: Valeurs de pKs des hydroxydes de magnésium, d'aluminium et de zirconium.

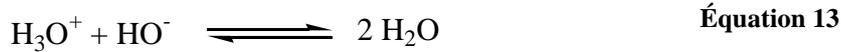
En considérant l'activité des solides égale à 1 et en approximant l'activité des espèces ioniques à leur concentration en solution, le potentiel de solubilité d'un sel d'hydroxyde est défini comme suit (Équation 12) :



Équation 12

$$K_s = [M^{n+}] [HO^-]^n \quad pK_s = -\log(K_s)$$

Le potentiel de solubilité dépend de la concentration en ions hydroxydes. Or, cette concentration diminue par acidification, les ions hydroxydes réagissant avec les ions hydroniums ajoutés pour former de l'eau, selon l'Équation 13 :



Ainsi, plus la suspension est acidifiée, plus les sels deviennent solubles.

Les valeurs de pH pour lesquelles les ions apparaissent massivement en solution (pH 8 et pH 4) correspondent aux effets tampons. En supposant que les sels dissous sont totalement dissociés en solution, la dissolution génère des ions hydroxydes selon l'Équation 12. A chaque ajout d'acide, des ions hydroxydes sont donc libérés, qui viennent s'associer aux ions hydroniums selon l'Équation 13, et neutraliser ainsi une partie de l'acide ajouté d'où l'effet tampon.

Ces sels présents en surface de la poudre de spinelle proviennent *a priori* d'une synthèse incomplète. En effet, le spinelle commercial (Puralox® MG30) est synthétisé par calcination d'un mélange d'hydroxydes de magnésium et d'aluminium (Pural® MG30). La température de calcination peut être volontairement abaissée par le fabricant afin de limiter le frittage de la poudre, dans le but de maximiser la surface spécifique. Les hydroxydes de zirconium proviennent quant à eux du broyage par attrition.

La présence avérée de ces espèces hydrosolubles en surface de la poudre aura toute son importance par la suite dans l'étude des interactions chimiques entre les particules de Rh et le spinelle. Elles pourront être exploitées pour contrôler ces interactions.

II.2.2. Comportement des supports oxydes sous air

Le spinelle attrité est calciné sous air à différentes températures. La surface spécifique des poudres calcinées est mesurée par physisorption d'azote et évaluée par la méthode BET. Les valeurs de surface spécifique sont reportées Figure II.2-8. La surface spécifique des poudres diminue lorsque la température de calcination augmente. Ainsi, la poudre attritée présente une surface spécifique de $30 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ après une calcination sous air de 4h à 450°C , alors que la surface spécifique n'est plus que de $14,3 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ après une calcination à 880°C pendant 4h. La surface spécifique après calcination à 880°C est finalement très proche de la surface spécifique de la poudre commerciale brute ($12,5 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$).

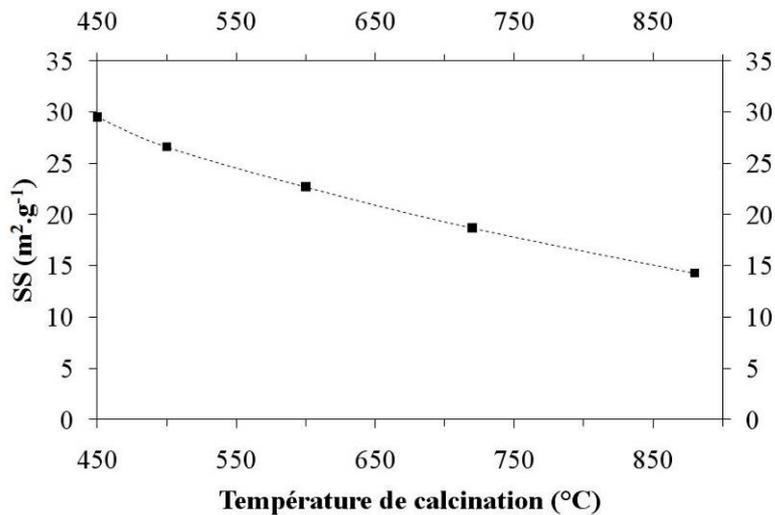


Figure II.2-8 : Évolution de la surface spécifique de la poudre Puralox® MG30 attritée par calcination sous air pendant 4h à différentes températures.

L'abatement de surface spécifique résulte du frittage. Ce dernier est facilité ici par l'hétérogénéité de la distribution granulométrique de la poudre attritée. En effet, une des principales forces motrices du frittage est le gradient de potentiel chimique associé à la différence de rayon de courbure entre les particules.[171] Les particules de spinelle de quelques centaines de nanomètres grossissent donc aux dépens des plus petites. Or, les petites particules développent une surface spécifique très importante. Leur disparition provoque donc une diminution significative de la surface spécifique.

Cet abatement de surface spécifique lors de la calcination peut être exploité pour contrôler la micro(nano)structure des phases actives. Un support ultra-divisé favorisera la dispersion de fines particules métalliques. En revanche, ce même support calciné à une température inférieure à sa température d'utilisation dans le procédé de vaporeformage pourra évoluer en fonctionnement en conduisant au piégeage des particules métalliques. Les particules métalliques deviendront alors inaccessibles aux réactifs gazeux et seront inactives. Il conviendra donc par la suite de tenir compte de la température de calcination du catalyseur, en vérifiant l'accessibilité des particules métalliques.

II.2.3. Caractérisation des phases actives supportées sur poudre commerciale

Les phases actives caractérisées dans cette partie sont préparées par imprégnation en voie humide de la poudre de spinelle commerciale Puralox® MG30 préalablement attritée.

Les phases actives sont caractérisées après calcination à différentes température sous air, puis après post-traitement thermique sous atmosphère réductrice.

II.2.3.1. Caractérisation des phases actives après calcination

Un échantillon chargé à 20% massique en Rh a été préalablement préparé par imprégnation en voie humide de la poudre Puralox® MG30 attritée. Cet échantillon a ensuite été calciné à 450°C sous air pendant 4 heures. Les évolutions cristallographiques de cet échantillon ont ensuite été suivies *in situ* par analyses HT-DRX dans la plage de température 450°C-1150°C (Figure II.2-9).

Remarque : la teneur élevée en Rh est ici nécessaire pour observer les différentes phases cristallographiques présentes, la limite de détection du dispositif DRX n'étant que de quelques % massiques).

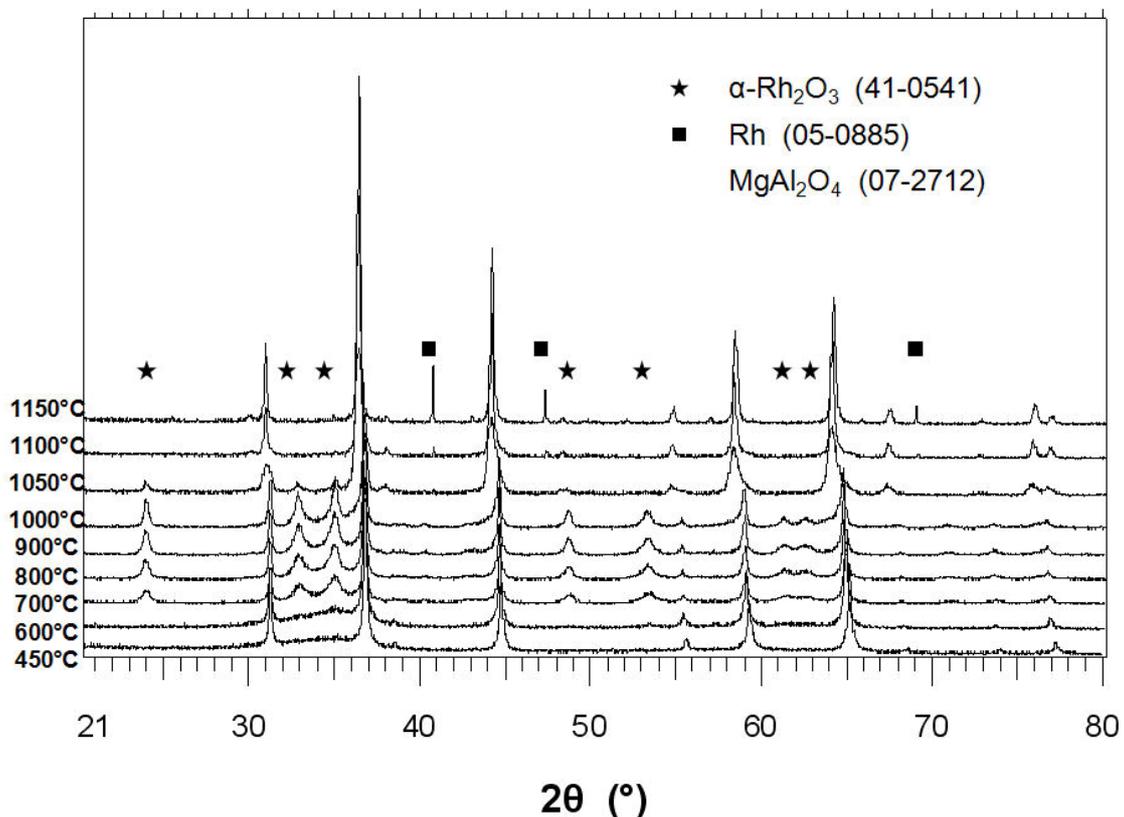


Figure II.2-9 : Analyse HT-DRX d'un catalyseur 20RhS450.

Différentes phases cristallographiques apparaissent avec l'augmentation de la température. Initialement, l'échantillon calciné à 450°C (après élimination des nitrates) présente une phase cristallographique unique associée à l'aluminate de magnésium de structure spinelle (07-2712).

La déformation de la ligne de base entre 33° et 36° est probablement due à la présence d'un composé amorphe d'oxyde de rhodium. Ces phases amorphes sont présentes jusqu'à 600°C. A partir de 700°C, l'oxyde de rhodium cristallise sous la forme α -Rh₂O₃ (41-0541). Les raies de diffraction attribuées à α -Rh₂O₃ s'affinent lorsque la température de calcination augmente, en liaison avec l'augmentation de la taille des cristallites d'oxyde de rhodium.

A partir de 1050°C, parallèlement à une diminution de l'intensité des raies de diffraction de l'oxyde de rhodium, il y a un élargissement des raies de diffraction du spinelle MgAl₂O₄. Il semble ici que l'oxyde de rhodium disparaisse, alors qu'apparaît une nouvelle phase cristallographique, de structure spinelle, mais de paramètres de maille légèrement différents de l'aluminate de magnésium, expliquant ainsi l'épaule observé sur les pics du spinelle MgAl₂O₄. Cette tendance s'affirme jusqu'à 1150°C, température pour laquelle la nouvelle phase cristallographique semble majoritaire. Nous émettons l'hypothèse que cette nouvelle phase résulte de l'insertion du Rh dans la structure du spinelle. Au contraire, dans le cas d'une substitution du cation trivalent du spinelle, ici Al³⁺, on aurait obtenu de l'alumine par formation du composé mixte Mg-Rh-Al-O, comme résidu de la synthèse de ce nouveau composé. Or, aucune trace d'alumine n'est observée à 1150°C (Figure II.2-9). Des insertions similaires de cations trivalents dans une structure de type spinelle ont déjà été décrites dans la littérature, appuyant fortement notre hypothèse.[159, 169] Basile *et al.* ont ainsi démontré par DRX et par diffraction des neutrons l'insertion de Rh³⁺ dans les sites octaédriques 16d, les mêmes que ceux occupés par les cations trivalents Al³⁺ dans un spinelle d'aluminate de magnésium.[159] La solution solide MgRh_xAl_{2-x}O₄ est obtenue dans leur cas par décomposition d'une argile anionique de structure hydrotalcite. Des résultats similaires ont été reportés par Ito *et al.*, qui ont étudiés l'insertion de Ga³⁺ dans un spinelle d'aluminate de magnésium par spectroscopie RMN de l'isotope ²⁷Al (RMN ²⁷Al) et par DRX.[169] Ils ont ainsi pu déterminer que la distribution des cations Ga³⁺ dans le composé MgGa_xAl_{2-x}O₄ ne dépend pas de la température de calcination, pour des températures comprises entre 700°C et 1200°C. Ils ont également montré que la quantité *x* de gallium présente ($0 < x < 2$) n'influe pas sur la distribution des cations Mg²⁺ et Al³⁺ dans le spinelle. Nous pouvons donc penser que le rhodium s'insère dans les mêmes sites cristallographiques que l'aluminium, *i.e.* les sites octaédriques 16d, sans changement de structure cristalline.

Enfin, la formation de rhodium métal est également observée à partir de 1050°C. En effet, l'oxyde de rhodium, comme la plupart des oxydes de métaux nobles, se décompose en métal en température.[172, 173]

Les résultats obtenus par DRX n'ont pu être pleinement interprétés qu'à partir d'autres analyses. Une analyse ATD-TG de 20RhS450 (Figure II.2-10) permet de mettre en évidence les changements structuraux, qui peuvent être endothermiques (*e.g.* décomposition thermique) ou exothermiques (*e.g.* cristallisation) et s'accompagner éventuellement d'une perte de masse (*e.g.* une perte d'oxygène). Il est à noter qu'avant analyse ATD-ATG, le catalyseur a été calciné à 450°C/4h sous air afin d'éliminer toutes traces de nitrates (Figure II.1-1). La première perte de masse de près de 1%, associée à un pic endothermique entre l'ambiante et 250°C, est attribuée à une perte d'eau physisorbée sur la poudre. Deux points d'inflexion sont ensuite observés sur la courbe des pertes de masse, à 550°C et 650°C. Ils sont associés à des événements thermiques différents. A 550°C, la perte de masse (0,5%) est attribuée à une perte d'oxygène provoquée par un réarrangement de la distribution atomique au sein de l'oxyde de rhodium amorphe vers une stœchiométrie proche de celle du sesquioxyde Rh₂O₃.

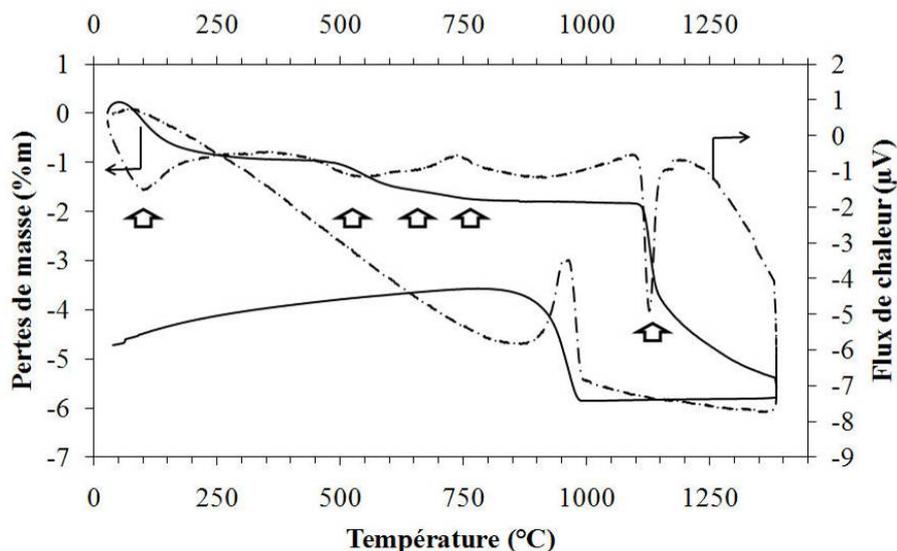


Figure II.2-10 : ATD-TG du catalyseur 20RhS450 (10°C.min⁻¹ jusqu'à 1400°C, sous air).



$$\Delta H_{r1}^\circ = - \Delta H_{f}^\circ(\text{Rh}_2\text{O}_3) = + 355.6 \text{ KJ.mol}^{-1}$$



$$\Delta H_{r2}^\circ = \Delta H_{f}^\circ(\text{H}_2\text{O}) = - 241.8 \text{ KJ.mol}^{-1}$$



$$\Delta H_{r3}^\circ = \Delta H_{r1}^\circ + 3 \Delta H_{r2}^\circ = - 369.8 \text{ KJ.mol}^{-1}$$

Chapitre 2 : Elaboration des phases actives

A 650°C, la perte de masse (0,5%) est attribuée à une réduction d'un oxyde de rhodium (IV) de type RhO_2 amorphe vers un oxyde de rhodium (III). Plusieurs études ont montré l'existence d'un tel oxyde à basse température sous air et sa décomposition en Rh(III)-O par chauffage aux environs de 600°C.[172, 173] Ici, nous supposons la présence de ce composé sous forme amorphe car aucune raie de diffraction pouvant être attribuée à RhO_2 n'est observée Figure II.2-9 dans la limite de détection de l'appareillage. A 720°C, un pic exothermique se produit sans variation de masse. Il résulte de la cristallisation de Rh_2O_3 amorphe en $\alpha\text{-Rh}_2\text{O}_3$. Cette interprétation est cohérente avec la température de cristallisation déterminée par HT-DRX (Figure II.2-9). Enfin, vers 1150°C, le pic endothermique associé à la forte perte de masse de près de 4% est attribué à la décomposition thermique de l'oxyde de rhodium $\alpha\text{-Rh}_2\text{O}_3$ en rhodium métal selon l'Équation 14. La décomposition thermique est endothermique, contrairement à la réduction qui se produit en présence d'hydrogène, qui est exothermique (Équation 14, combinaison linéaire des Équation 14 et 15). La présence de rhodium sous forme métallique a été précédemment confirmée par HT-DRX.

Le retour à température ambiante est également présenté Figure II.2-10. Le gain de masse, associé à un pic exothermique, à partir de 950°C est attribué à une ré-oxydation partielle (*i.e.* en surface) des particules de Rh précédemment formées par décomposition de l'oxyde.

La formation des particules métalliques de Rh par décomposition de l'oxyde à haute température a été mise en évidence par microscopie électronique à balayage. La composition de surface a également été validée par cartographies EDS (Figure II.2-11). Des particules de Rh de diamètre compris entre 1 et 2 μm sont observées. Ces particules sont elles-mêmes composées d'un agglomérat de particules, témoignant ainsi de leur formation par coalescence de particules plus petites (Figure II.2-12).

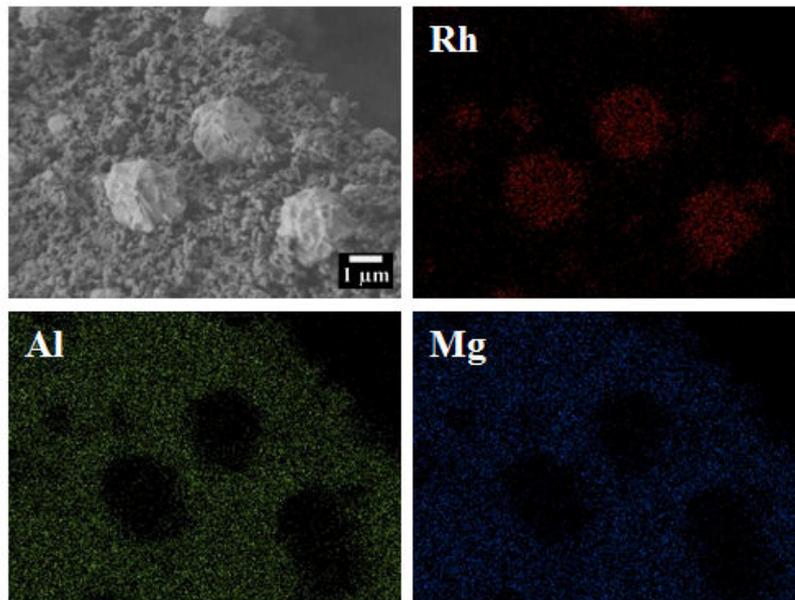


Figure II.2-11 : Micrographie MEB-FEG et cartographies EDS des éléments en surface du catalyseur 20RhS450 après post-calcination à 1400°C pendant 4h sous air.

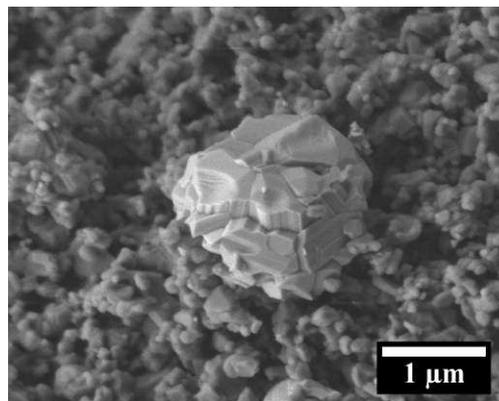


Figure II.2-12 : Particule de Rh formée par décomposition thermique de l'oxyde Rh_2O_3 après post-calcination de 20RhS450 à 1400°C pendant 4h sous air.

Une analyse XPS des phases actives **20RhS** calcinées à 450°C et à 1000°C a permis d'étendre les résultats obtenus par analyse HT-DRX et ATD-TG à la surface des phases actives. Les valeurs d'énergies de liaison (E.L.) obtenues par analyse du pic XPS $\text{Rh}3d^{5/2}$ pour les différentes phases oxydes de rhodium référencées dans la littérature sont reportées dans le Tableau II.2-2.

Composés	EL (eV)	Phases cristallographiques	Références de calibration (eV)	Ref.	
Rh ⁰	306,8		C 1s (284,6)	[174]	
	307 – 307,3		Al 2p (73,9)	[175]	
	307,2	Particules nanométriques de Rh	-	[176, 177]	
	307,1		Si 2p (103,4)	[178]	
	306,9 – 307,4		Al 2p (74,2)	[179]	
	305,9 – 306,2		Al 2p (74,2)	[180]	
	Rh ^I	307,8	-	C 1s (284,6)	[174]
		307,6		Si 2p (103,4)	[178]
	Rh ^{III}	309,2	-	C 1s (284,6)	[174]
		308,1 – 308,4	α - β (Rh ₂ O ₃)	Al 2p (73,9)	[175]
308,6		-	-	[176, 177]	
308,8		-	Si 2p (103,4)	[178]	
308,1 – 308,6		Rh ₂ O ₃	Al 2p (74,2)	[179]	
307,7 – 308,0		Rh ₂ O ₃	Al 2p (74,2)	[180]	
Rh ^{IV}	309,4		Al 2p (73,9)	[175]	
	309,3 – 309,9	RhO ₂	Al 2p (74,2)	[179]	
	309,9 – 310,3		Al 2p (74,2)	[180]	
Interactions forte Rh/support	310,1-310,2	Rh-Al-O	Al 2p (74,2)	[179, 181]	

Tableau II.2-2: Énergies de liaison Rh-O de différents composés étudiés dans la littérature.

Les valeurs des énergies de liaison dépendent directement du degré d'oxydation du rhodium : plus le degré d'oxydation est élevé, plus l'E.L. augmente. En effet, quand un atome perd des électrons, l'attraction du noyau sur les électrons ne change pas mais les forces de répulsion dans le nuage électronique diminuent. En conséquence, on observe un abaissement de l'énergie de liaison de tous les niveaux atomiques qui se traduit par un déplacement positif de la valeur de l'E.L. Ainsi, les valeurs moyennes d'E.L. varient entre 307 eV pour Rh⁰, 307,7 eV pour Rh^I, 308,5 eV pour Rh^{III} et jusqu'à 310 eV pour Rh^{IV} ou pour Rh interagissant fortement avec le support oxyde. De plus, pour un même degré d'oxydation, les valeurs d'E.L. varient légèrement selon la référence utilisée (C 1s, Al 2P, Si 2p) pour calibrer les spectres en énergie de liaison. Dans le cadre de notre étude, tous les spectres ont été calibrés à partir de la raie d'émission C 1s, fixée à 285,0 eV. Les raies Rh 3d^{5/2} ont été déconvoluées en différentes contributions, qui sont attribuées à différents degrés d'oxydation du Rh selon leur positionnement en énergie (Tableau II.2-3, Figure II.2-13).

L'analyse XPS du spinelle commercial **S** est utilisée comme référence pour comparaison avec les phases actives **20RhS** (Tableau II.2-3). La raie O 1s est déconvoluée en trois pics, pour des E.L. de 330,6 eV, 331,8 eV et 333,4 eV. La première contribution est attribuée aux liaisons M-O, M représentant les différents métaux présents dans le spinelle, soit le magnésium et l'aluminium. La seconde contribution est attribuée aux liaisons O-H des hydroxyles présents en surface du spinelle, et la dernière contribution est due à l'eau physisorbée. Les raies Mg 2s et Al 2p ne présentent qu'une seule contribution, pour des valeurs respectives d'E.L. de 88,8 eV et 74,3 eV, associées aux liaisons Mg-O et Al-O du spinelle. Les valeurs d'E.L. des raies O 1s, Mg 2s et Al 2p ne varient pas pour les échantillons analysés **S**, **20RhS450** et **20RhS1000**. La présence de rhodium, sous forme d'oxyde de rhodium amorphe pour RhS450 ou sous la forme α -Rh₂O₃ pour RhS1000, ne perturbe ni les liaisons hydroxyles en surface, ni les liaisons Mg-O et Al-O. En revanche, on observe une différence dans les valeurs d'E.L. attribuées aux différentes contributions composant la raie Rh 3d^{5/2}, selon la température à laquelle la phase active est calcinée, *i.e.* à 450°C ou à 1000°C (Tableau II.2-3, Figure II.2-13). Dans les deux cas, la raie est composée de deux contributions. Pour la phase active **20RhS450**, calcinée à 450°C, les deux contributions apparaissent à 308,0 eV et à 309,2 eV. Pour la phase active **20RhS1000**, calcinée à 1000°C, elles apparaissent à 308,0 eV et à 309,8 eV. La première contribution, identique pour les deux échantillons, est attribuée aux liaisons Rh^{III}-O présentes dans l'oxyde de rhodium amorphe ou cristallin, conformément aux valeurs de la littérature (Tableau II.2-2). La deuxième contribution diffère pour les deux échantillons. Dans le cas de 20RhS450, nous avons précédemment identifié par DRX (Figure II.2-9) et par ATD-TG (Figure II.2-10) la présence d'oxydes de rhodium amorphe, dont le degré d'oxydation pouvait être assimilé à Rh^{III} ou à Rh^{IV}. Le pic d'E.L. à 309,2 eV pourrait être attribué à la présence de Rh^{IV}-O à l'extrême surface, des valeurs similaires étant reportées dans la littérature (Tableau II.2-2). Il a d'autre part été déterminé que l'oxyde de rhodium cristallise en α -Rh₂O₃ à partir de 750°C et que l'oxyde de rhodium forme une solution solide avec le spinelle à partir de 1050°C. Dans le cas de 20RhS1000, il est donc possible de former une solution solide de type MgRh_xAl_{2-x}O₄ en surface, ce qui justifie la présence de la contribution aux E.L. élevées.

	Traitements thermiques	Énergies de liaison (eV)				
		Rh 3d ^{5/2} (3d ^{3/2})	O 1s	Mg 2s	Mg 2p	Al 2p
S	-	-	530,6			
			531,8	88,8	50,0	74,3
<hr/>						
20RhS450	Calciné sous air à 450°C		533,4			
			308,0 (312,4)	530,4		
			309,2 (314,0)	532,0	89,0	-
<hr/>						
20RhS1000	Calciné sous air à 1000°C		533,5			
			308,0 (312,7)	530,9		
			309,8 (314,5)	532,0	89,0	-
<hr/>						
			533,3			

Tableau II.2-3: Énergies de liaison déterminées par analyse XPS du support de spinelle commercial S attrité et des phases actives 20RhS calcinées sous air à 450°C ou à 1000°C pendant 4h heures.

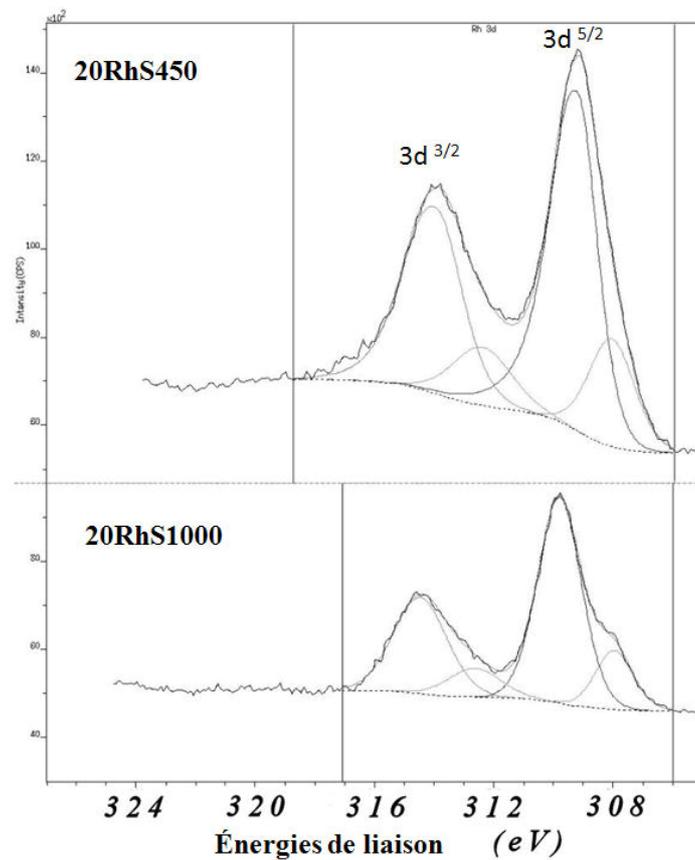


Figure II.2-13 : Analyse XPS des phases actives 20RhS450 et 20RhS1000. Pic Rh3d.

L'évolution de la composition de surface des phases actives 20RhS en fonction de la température de calcination sous air est résumée Figure II.2-14.

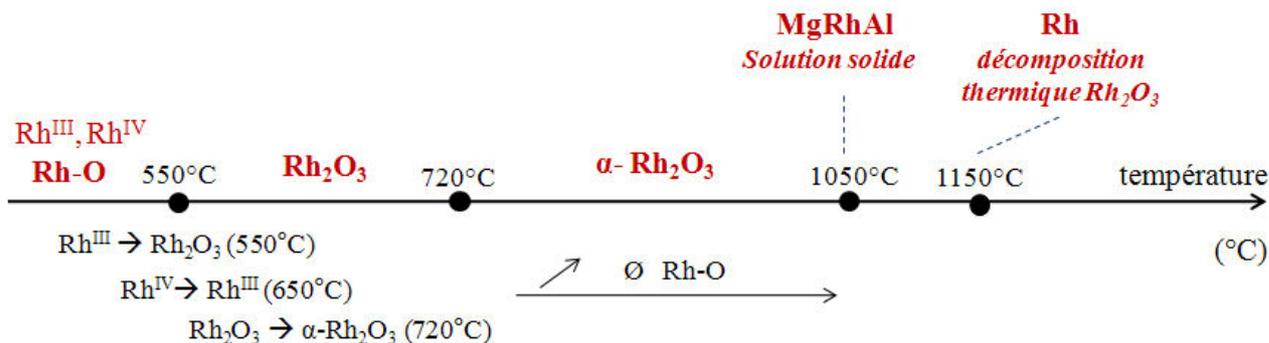


Figure II.2-14 : Évolution de la composition d'une phase active 20RhS en fonction de la température de calcination sous air.

L'existence des différentes phases Rh-O a également pu être confirmée par analyse des températures de réduction. Ce point est discuté ci-après.

II.2.3.2. Caractérisation des températures de réduction

Les phases actives **20RhS** et **1RhS**, calcinées sous air à des températures comprises entre 500°C et 880°C, sont activées par réduction sous 3%H₂/Ar. La température de réduction est déterminée par TPR.

Différentes températures de réduction sont identifiées Figure II.2-15, pour la phase active contenant 20% massique de Rh. La stœchiométrie des oxydes, le degré d'oxydation des métaux oxydés, la nature cristallographique des oxydes ainsi que la taille des particules peuvent influencer la température de réduction. Les différentes températures de réduction sont attribuées à des phases Rh-O telles que celles déterminées précédemment par DRX, ATD-ATG et XPS. Ainsi, 20RhS500 présente en surface des oxydes de rhodium (III et IV) amorphes. Cet échantillon affiche effectivement deux signaux de réduction : un pic principal à 92°C correspondant à la réduction de Rh^{III}-O amorphe et un pic secondaire, de faible intensité, à 273°C, résultant de la réduction de Rh^{IV}-O amorphe. Il est à noter cependant que les proportions relatives des deux phases Rh-O (III) et (IV) sont inversées par rapport aux résultats des analyses XPS (Figure II.2-13). Cette observation peut être justifiée par le fait que l'XPS est une technique d'analyse de l'extrême surface, alors que la TPR analyse la totalité du matériau. Rh^{IV}-O serait donc principalement localisé en surface des phases actives 20RhS500.

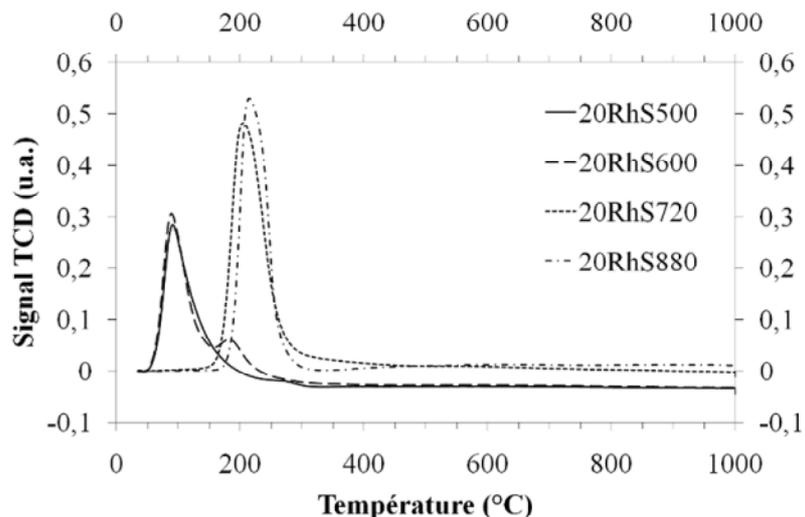


Figure II.2-15 : Signaux TPR de phases actives 20RhS préalablement calcinées sous air à différentes températures.

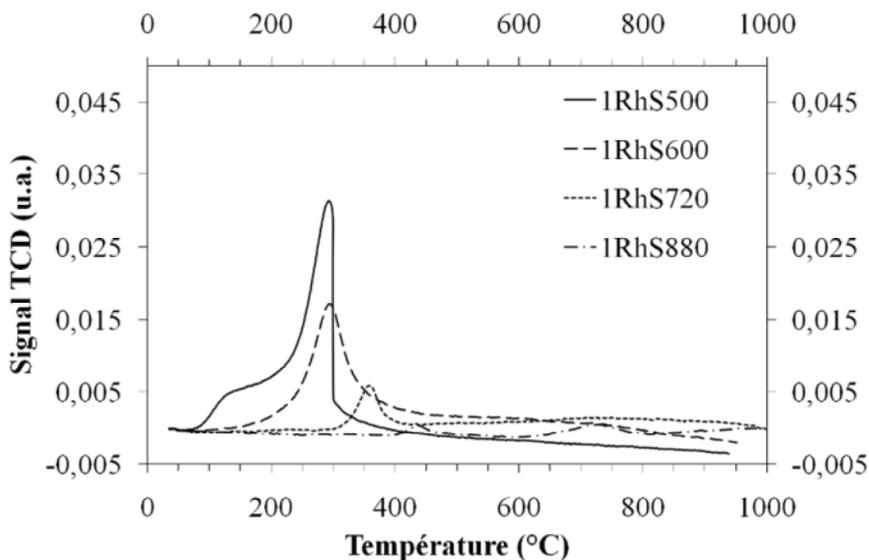


Figure II.2-16 : Signaux TPR de phases actives 1RhS préalablement calcinées sous air à différentes températures.

La phase active calcinée à 600°C, 20RhS600, présente également deux signaux TPR : un premier signal similaire à celui observé sur 20RhS500, à 89°C, et un second signal, de faible intensité, à 183°C. Le premier pic de réduction est attribué à $\text{Rh}^{\text{III}}\text{-O}$. Le second pic de réduction est attribué à un oxyde de rhodium (III) de structure similaire à $\alpha\text{-Rh}_2\text{O}_3$, partiellement cristallisé. Le pic de réduction de $\text{Rh}^{\text{IV}}\text{-O}$ à 273°C est ici absent, confirmant l'interprétation faite par ATD-ATG (Figure II.2-10) de la décomposition thermique aux environs de 600°C d'un oxyde de rhodium (IV).

Chapitre 2 : Elaboration des phases actives

Les phases actives calcinées à 720°C (20RhS720) et à 880°C (20RhS880) présentent un pic unique, respectivement à 205°C et à 213°C, correspondant à la réduction de α -Rh₂O₃. La différence de température de réduction observée est due à l'augmentation de la taille des cristallites d'oxyde avec l'augmentation de la température de calcination.

Des phases actives contenant 1% massique de rhodium dispersé sur le spinelle commercial **S** ont été calcinées aux mêmes températures que les phases actives **20RhS**, *i.e.* 500°C, 600°C, 720°C et 880°C. Deux remarques peuvent être faites, quant aux différences entre les pics de réduction Figure II.2-15 (20RhS) et Figure II.2-16 (1RhS) :

- (i) l'intensité des pics est environ 20 fois plus faible pour la réduction des phases actives 1RhS que pour 20RhS, pour des phases actives calcinées à des températures modérées (500°C et 600°C), suivant ainsi l'évolution de la teneur en Rh entre les deux formulations de phases actives.
- (ii) Les températures de réduction des phases actives **1RhS** sont différentes de celles établies pour une teneur en rhodium de 20% massique.

La diminution de la quantité de rhodium peut avoir plusieurs effets sur le nombre et la position des pics de réduction en fonction de la température :

- (i) les pics peuvent être plus fins et décalés vers des températures de réduction plus basses. Les particules de d'oxyde de rhodium étant plus petites, la réduction se fait plus rapidement (en l'absence d'interactions avec le support),
- (ii) Une grande partie de l'oxyde de rhodium (globalement en faible quantité) interagit avec le support et la température de réduction augmente.

Dans notre cas, nous observons que les températures de réduction des phases actives 1RhS sont toutes plus élevées que celles des phases actives 20RhS pour des températures de calcination identiques (Figure II.2-15, Figure II.2-16). Ce décalage des températures de réduction résulte de l'apparition de phases Rh-O de nature différente. On observe ainsi deux pics de réduction pour 1RhS500. Le premier pic, compris entre 120°C et 200°C, est très large. Il est sans doute composé de plusieurs contributions, qui peuvent être associées à la réduction de Rh₂O₃ amorphe. Le second pic à 250°C est attribué à la réduction de α -Rh₂O₃. Aucune contribution de Rh^{IV}-O amorphe n'est observée.

Un seul signal de réduction est enregistré pour 1RhS600, attribué à la réduction de α -Rh₂O₃. Comme dans le cas des phases actives 20RhS, le décalage des températures de réduction est dû à l'augmentation de la taille des cristallites de α -Rh₂O₃ qui coalescent lorsque la température de calcination augmente. Toutefois l'intensité de ce signal de réduction à relativement basse température diminue avec l'augmentation de la température de calcination et il disparaît totalement pour les échantillons calcinés à 720°C (1RhS720) et 880°C (1RhS880). A l'opposé, pour ces deux derniers échantillons, il existe des signaux de réduction à températures plus élevées, respectivement à 360°C et 480°C. En parallèle, il se produit une déformation de la ligne de base entre 650°C et 1000°C pour l'échantillon 1RhS720. Cette déformation se matérialise sur 1RhS880 par deux signaux de réduction bien distincts, à 750°C et à 950°C. Deux nouvelles phases apparaissent donc lors de la calcination à haute température, phases qui ne sont pas observées (ce qui ne veut pas dire qu'elles n'existent pas) pour les échantillons 20RhS720 et 20RhS880. Ces nouvelles phases témoignent de l'interaction existant entre la phase Rh₂O₃ et le support spinelle.

Il est nécessaire de rappeler ici la présence d'hydroxydes de magnésium et d'aluminium en surface du spinelle (Figure II.2-7). Près de 2% massique d'hydroxydes sont présents, associés à 1% massique de Rh dans les catalyseurs 1RhS. Ces hydroxydes peu stables agissent en tant que précurseurs métalliques au même titre que le nitrate de Rh et favorisent la formation d'une solution solide MgRhAl lors de la calcination.

Nous émettons l'hypothèse de la formation de deux types de solutions solides selon la température de calcination :

- (i) aux températures modérées, *i.e.* à 720°C, il y aurait un mélange de solutions solides Mg_{1-x}Rh_xO₂ et MgRh_{2x}Al_{2-x}O₄,
- (ii) à des températures plus élevées, *i.e.* à partir de 880°C, il se formerait uniquement les composés de type MgRh_{2x}Al_{2-x}O₄.

La formation de ces deux composés, issus de l'insertion du cation Rh³⁺ dans les oxydes MgO ou MgAl₂O₄, est décrit dans la littérature par Basile *et al.*[159] Ces auteurs ont notamment déterminé que lorsque ces deux phases coexistent, une augmentation de la température de calcination favorise la formation des composés de structure MgRh_{2x}Al_{2-x}O₄. L'hypothèse de l'existence d'une telle solution solide justifie l'augmentation des températures de réduction enregistrée.

En conclusion, la présence d'hydroxydes de surface, précurseurs du spinelle, favorise donc une interaction forte entre les particules d'oxyde de rhodium et le support, par la formation de solutions solides. La formation de telles solutions solides sera confirmée ultérieurement par la caractérisation des phases actives préparées par imprégnation d'une poudre support Pural® MG30, constituée des précurseurs commerciaux du spinelle.

II.2.3.3. Caractérisation des dispersions du rhodium

Les microstructures et dispersions en Rh obtenues par réduction des phases actives préalablement calcinées ont été caractérisées respectivement par MET (Figure II.2-17, Figure II.2-19) et par H₂-chimisorption (Tableau II.2-4). L'objectif est ici de déterminer l'influence de la température de calcination et de la présence éventuelle de solutions solides. Ces points sont des paramètres clés pour s'assurer d'une bonne activité catalytique.

Phases actives*	Température de réduction ^a	Dispersion en Rh (%)	Surface spécifique métallique (m _(Rh) ² ·g _(Rh) ⁻¹)	Taille des particules de Rh (nm)		
				Chimisorption ^b	MET ^c	
20RhS	450	300°C	75,4	331,9	1,5	1-3,5
	500	300°C	75,1	330,6	1,5	1-3,5 (5)
	600	300°C	66,9	294,4	1,6	1-3,5
	720	300°C	44,2	195,5	2,5	2-5 (10-20)
	880	300°C	22,7	100,1	4,8	3-7 (10-30)
	1000	1000°C	-	-	-	10-50
1RhS	500	300°C	92,4	406,9	1,1	1-2
	600	1000°C	37,2	163,8	3,0	2,5-5
	720	1000°C	37,5	165,1	2,9	1,5-2,5
	880	1000°C	34,3	150,9	3,2	1,5-2,5

a: Activé par réduction sous 3% H₂/Ar, à une température déterminée par TPR pour laquelle la totalité des phases Rh-O est réduite.

b : Chimisorption d'hydrogène (5% H₂/Ar).

c: Lorsque deux populations de tailles de particules ont été observées, les particules de plus grande taille sont indiquées entre parenthèse.

*: Les phases actives sont calcinées à 500°C, 600°C, 720°C 880°C ou à 1000°C sous air pendant 4h avant d'être réduites sous 3% H₂/Ar

Tableau II.2-4 : Températures de réduction et dispersions en Rh par analyses TPR, H₂-chimisorption et MET des phases actives 1RhS et 20RhS.

Chapitre 2 : Elaboration des phases actives

Les phases actives 20RhS calcinées à des températures allant de 450°C à 880°C renferment en apparence uniquement de l'oxyde de rhodium. Elles contiennent certes en majorité de l'oxyde de rhodium, mais on suppose qu'elles contiennent également une interphase de type solution solide entre les phases Rh/Rh-O et le spinelle support. Elles sont réduites à 300°C. L'échantillon 20RhS1000 est réduit à 1000°C, car la réduction de la solution solide MgRhAl formée par réaction entre l'oxyde de rhodium et le spinelle lors de la calcination à 1000°C nécessite une température de réduction élevée. Parmi les phases actives 1RhS, seule 1RhS500 est réduite à 300°C. Les échantillons 1RhS600, 1RhS720 et 1RhS880 sont réduits à 1000°C, afin de réduire toute trace éventuelle de solution solide formée lors de la calcination.

Quel que soit la teneur en rhodium des phases actives, la dispersion du rhodium dépend fortement de la température de calcination initiale (Tableau II.2-4). Cette dispersion diminue globalement avec l'augmentation de la température de calcination. Ainsi, pour les phases actives contenant 20% massique de Rh, près de 75% du Rh est accessible à l'hydrogène après calcination à 450°C, contre seulement 23% après calcination à 880°C. Parallèlement, une diminution de la surface métallique et une augmentation de la taille des particules de rhodium sont observées. La taille des particules de rhodium déterminée par chimisorption d'hydrogène a pu être corrélée à des observations MET (Figure II.2-17). On observe ainsi des particules très divisées, d'un diamètre compris entre 1 et 3,5 nm, pour les échantillons calcinés à températures modérées (20RhS450-600). Dans ce cas, la concentration en rhodium est telle que les particules de Rh se juxtaposent, voire se superposent même par endroits. Avec l'augmentation de la température de calcination, le diamètre des particules de Rh croît. Ainsi, un échantillon calciné à 880°C présente en surface des particules de Rh de près de 30 nm. Il convient de préciser à ce stade de l'étude que la pression de vapeur de l'oxyde de rhodium est nettement supérieure à celle du rhodium métal sous air à 800°C (Tableau II.2-5).[182] L'oxyde de rhodium peut donc facilement coalescer dès l'étape de calcination par un mécanisme de transport de matière par évaporation-condensation à températures élevées. Les agglomérats d'oxyde de rhodium alors formés sont ensuite réduits en présence d'hydrogène sous forme de particules de Rh de grand diamètre, comme dans le cas de 20RhS880. Sur l'échantillon calciné à 1000°C (20RhS1000), on peut même distinguer des particules élémentaires de Rh constituant un agglomérat (Figure II.2-18). La coalescence des particules de Rh se fait donc aussi lors de l'étape de réduction à haute température par migration de particules élémentaires de Rh en surface du support spinelle.

	Pt	Pd	Rh
Métaux	$1,2 \cdot 10^{-19}$	$1,6 \cdot 10^{-12}$	$3,9 \cdot 10^{-20}$
Oxydes	$1,6 \cdot 10^{-8}$	Négligeable	$7,7 \cdot 10^{-9}$

Tableau II.2-5 : Pression de vapeur (bar) du Pd, Pt, et du Rh et de leurs oxydes associés à 800°C sous air.[182]

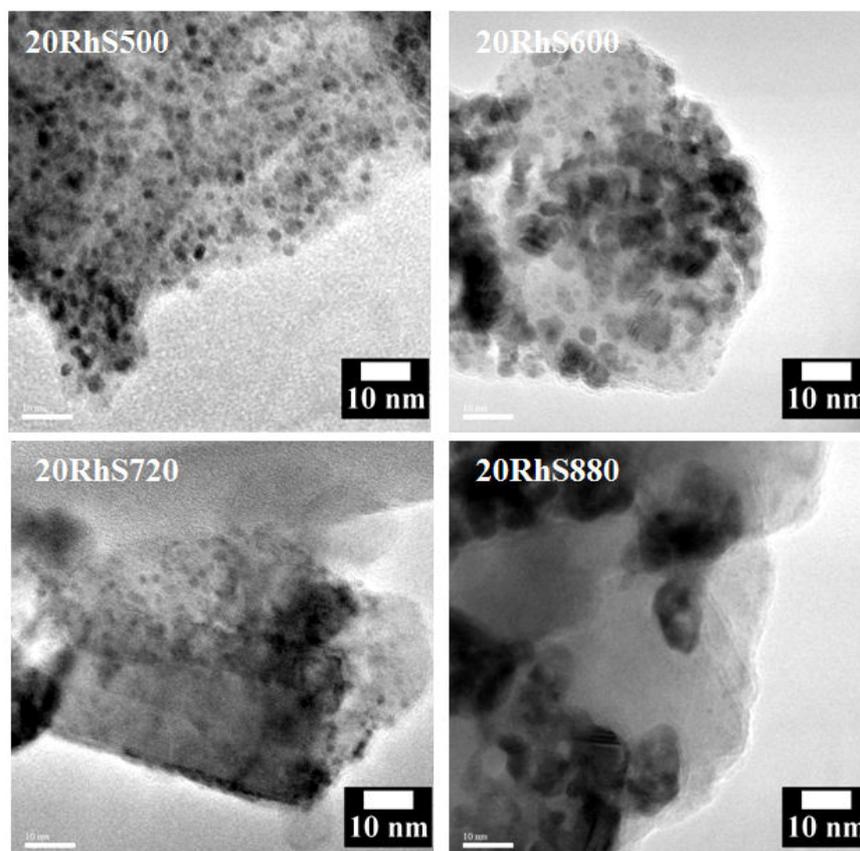


Figure II.2-17 : Phases actives 20RhS calcinées à différentes températures pendant 4h et réduites à 300°C/1h, observées par MET.

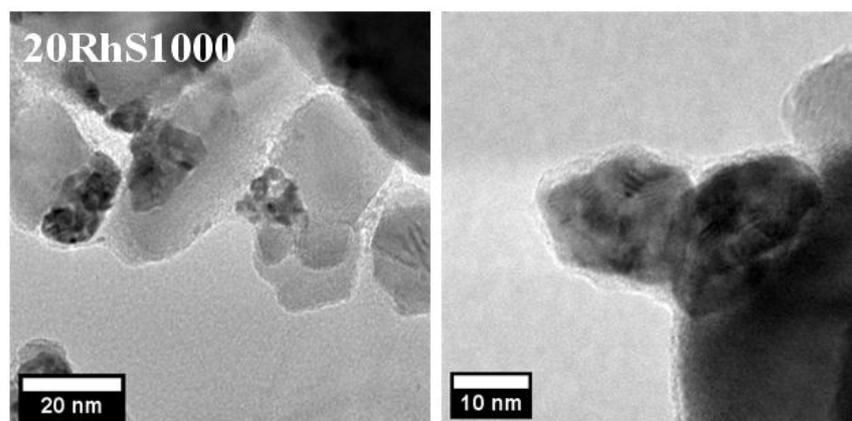


Figure II.2-18 : Phases actives 20RhS calcinées à 1000°C pendant 4h et réduites à 1000°C/1h, observées par MET.

Ces résultats peuvent être corrélés à ceux des analyses TPR (Figure II.2-15). En effet, nous avons établi que l'augmentation de la température de réduction était due à une augmentation de la taille des particules d'oxyde de Rh.

De la même manière, la dispersion du Rh évolue avec l'augmentation de la température de calcination, dans le cas des phases actives contenant 1% massique de Rh (1RhS) (Tableau II.2-4, Figure II.2-19). Après calcination à 500°C suivie d'une réduction à 300°C, la dispersion en Rh est très élevée : près de 95% du Rh présent en surface est accessible à l'hydrogène. Les particules de Rh ont alors une taille moyenne voisine du nanomètre. Quelques rares particules ont une taille dépassant 2 nm. Les particules élémentaires de Rh sont isolées les unes des autres et éloignées de quelques nanomètres. Après calcination à 600°C suivie d'une réduction à 300°C, le diamètre moyen des particules de Rh augmente et est compris entre 2,5 et 5 nm. Toutefois, ce phénomène de coalescence est plus limité que dans le cas des phases actives 20RhS, car la teneur en Rh est moindre. Les particules de Rh demeurent isolées les unes des autres.

Pour des températures de calcination des phases actives 1RhS supérieures à 600°C, on n'observe plus de grossissement des particules de rhodium, comme dans le cas des phases 20RhS. Le diamètre moyen des particules de Rh après calcination à 720°C est même inférieur à celui observé pour l'échantillon 1RhS600. 1RhS720 montre des particules de Rh très bien dispersées, d'une taille monomodale de l'ordre de 1,5 à 2 nm. En effet, nous avons montré précédemment qu'une solution solide était en cours de formation sur 1RhS720 (Figure II.2-16), alors que 1RhS600 contient essentiellement de l'oxyde de rhodium. La nature des phases réduites diffère donc entre 1RhS600 et 1RhS720. La présence de la solution solide permet de stabiliser la dispersion du rhodium à des valeurs élevées. Le même constat peut être effectué pour les phases actives contenant 1% massique de Rh et calcinées à 880°C. Il est à noter que les tailles des particules métalliques déterminées par chimisorption d'hydrogène sont légèrement plus importantes que celles obtenues à partir des observations MET, et ce pour les échantillons 1RhS calcinés à 720°C et 880°C. Cette tendance peut s'expliquer par les signaux TPR présentés Figure II.2-16. Nous avons en effet remarqué une intensité des pics plus faible pour les échantillons calcinés aux températures élevées. Il est probable que l'ensemble de la solution solide formée par insertion de Rh^{3+} ne soit pas réduite, même après réduction à 1000°C sous 3% H_2/Ar . Dans ce cas, la quantité de métal accessible à l'hydrogène est dans la réalité plus faible que celle, théorique, considérée pour le calcul de taille.

Ceci conduit à une surestimation de la taille des particules métalliques calculée à partir des mesures de chimisorption.

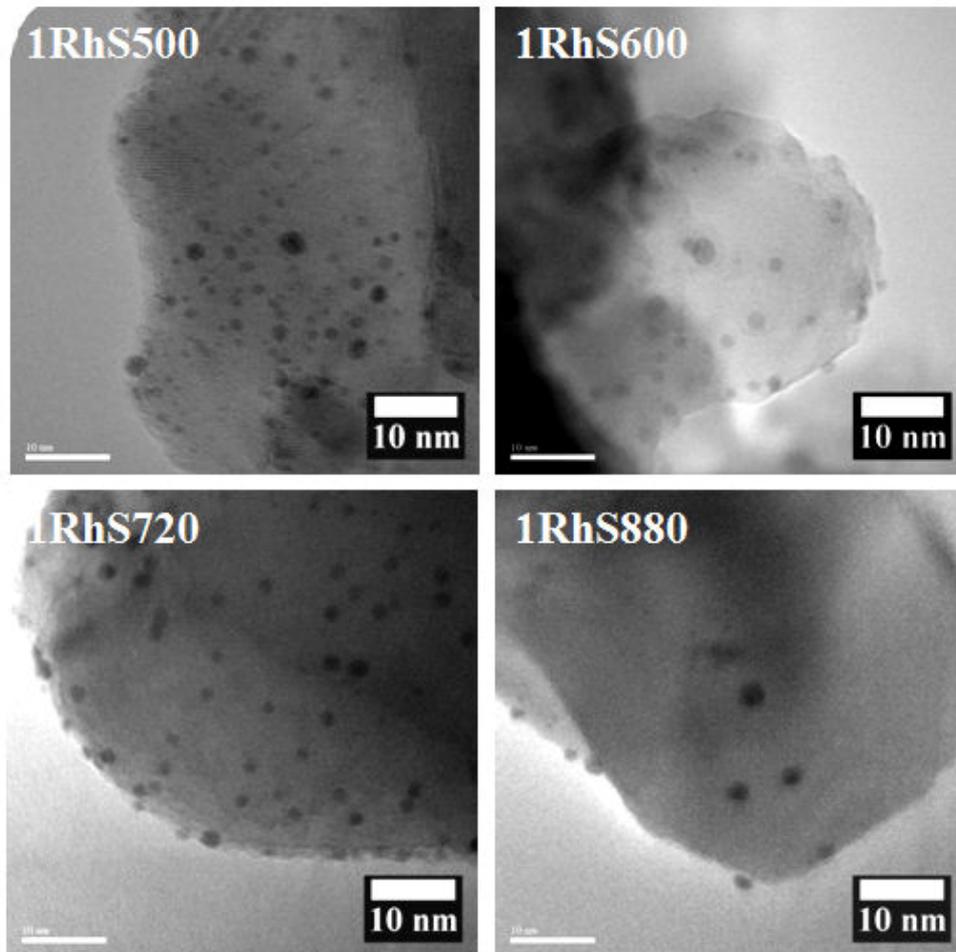


Figure II.2-19 : Phases actives 1RhS calcinées à différentes températures et réduites à 300°C/1h (1RhS500) ou à 1000°C/1h (1RhS600, 720, 880), observées par MET.

Nous avons supposé jusqu'ici que la solution solide se forme lors de la calcination par réaction entre les précurseurs de spinelle présents en surface de la poudre commerciale et les précurseurs de rhodium. Une analyse XPS de la surface des échantillons avec et sans Rh, calcinés à différentes températures, permet de valider cette hypothèse. Nous cherchons notamment à montrer la disparition des groupements hydroxyles de surface, par déconvolution des raies O1s des spectres Figure II.2-20.

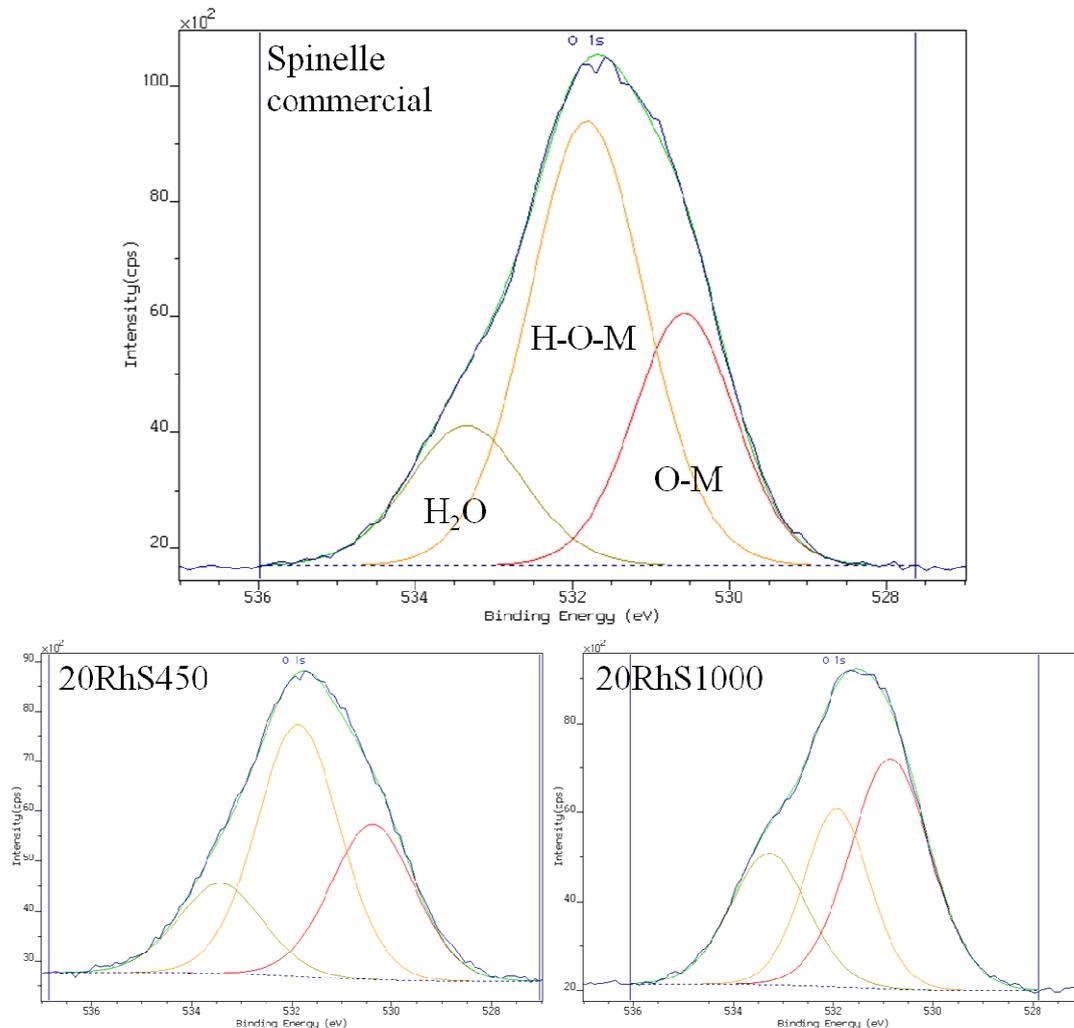


Figure II.2-20 : Raies O1s issues des spectres XPS d'une poudre de spinelle S attritée et des phases actives 20RhS calcinées à 450°C et à 1000°C pendant 4h.

Trois contributions apparaissent par déconvolution :

- ✓ O-M : contribution due aux liaisons O-Mg et O-Al pour le spinelle, avec la contribution supplémentaire des liaisons O-Rh pour les phases actives 20RhS450 et 20RhS1000,
- ✓ H-O-M : contribution due aux liaisons H-O des groupements hydroxyles présents en surface de la poudre, comprenant donc les hydroxydes de magnésium et d'aluminium,
- ✓ H₂O : contribution de l'eau physisorbée en surface du spinelle ou des phases actives.

L'analyse XPS (Figure II.2-20) montre que la poudre de spinelle commerciale présente un fort taux d'hydroxylation de surface, due à la présence des hydroxydes d'aluminium et de magnésium. Cette contribution est toujours présente lorsque les phases actives préparées par imprégnation de ce support sont calcinées à 450°C (20RhS450). En revanche, la contribution

Chapitre 2 : Elaboration des phases actives

des hydroxydes de surface diminue considérablement lorsque les phases actives sont calcinées à haute température (20RhS1000). Les proportions relatives des différentes contributions pour les échantillons présentés Figure II.2-20 sont reportées dans le Tableau II.2-6.

	Contributions de la raie O 1s					
	O-M		H-O-M		H ₂ O	
	Aire	%Aire	Aire	%Aire	Aire	%Aire
Spinnelle	6499	27,5	13059	55,2	4090	17,3
20RhS450	5978	31,4	9562	50,3	3471	18,3
20RhS1000	9485	45,7	6039	29,1	5210	25,2

Tableau II.2-6 : Parts relatives des différentes contributions de la raie O 1s du spinelle commerciale S attritée et des phases actives 20RhS450 et 20RhS1000 analysées par XPS.

La contribution H-O-M est de 55,2% sur la poudre de spinelle commerciale S attritée. Cette contribution est encore de 50,3% après calcination à 450°C de la phase active 20RhS450. En revanche, elle n'est plus que de 29,1% sur la phase active 20RhS1000. Nous avons par ailleurs montré par analyse des températures de réduction sur les échantillons 1RhS que des composés assimilés à des solutions solides Rh-Mg-O et Rh-Mg-Al-O apparaissent dès 720°C. La formation de solutions solides s'accompagne donc de la disparition des hydroxydes de surface. On peut donc logiquement penser que la présence de ces hydroxydes de magnésium et d'aluminium en surface du spinelle favorise la formation d'une solution solide à plus basse température que dans le cas d'une réaction entre Rh₂O₃ et MgAl₂O₄, précédemment déterminée à 1050°C par analyse HT-DRX (Figure II.2-9).

Deux séries d'expériences permettent de valider ces hypothèses. Nous avons tout d'abord préparé des phases actives à partir de la poudre commerciale Pural® MG30, précurseur du spinelle, afin d'étudier la formation de la solution solide en présence massive d'hydroxydes d'aluminium et de magnésium. Nous avons également caractérisé des phases actives préparées à partir d'une poudre de spinelle lavée de tout groupement hydroxyle, afin de déterminer les conséquences de l'absence de ces composés en surface du spinelle sur la dispersion du rhodium.

II.3. Phases actives préparées par imprégnation du mélange de précurseurs (S')

II.3.1. Caractérisation de la poudre commerciale S'

La poudre commerciale Pural MG30 est caractérisée avant d'être utilisée pour la préparation des phases actives. Les phases cristallographiques présentes dans le mélange de précurseurs sont analysées par DRX (Figure II.3-1). On retrouve dans la poudre brute des hydroxydes de magnésium et d'aluminium. Les hydroxydes de magnésium sont associés à l'aluminium dans $Mg_2Al(OH)_7$. Ce composé semble bien cristallisé avec des raies de diffraction fines. Les hydroxydes d'aluminium sont également présents seuls sous forme de bohémite $Al(O)OH$. Des dosages ICP réalisés après minéralisation de la poudre (Cf. Annexes) ont montré que le ratio molaire Mg/Al (1:2) est identique à celui du spinelle d'aluminate de magnésium.

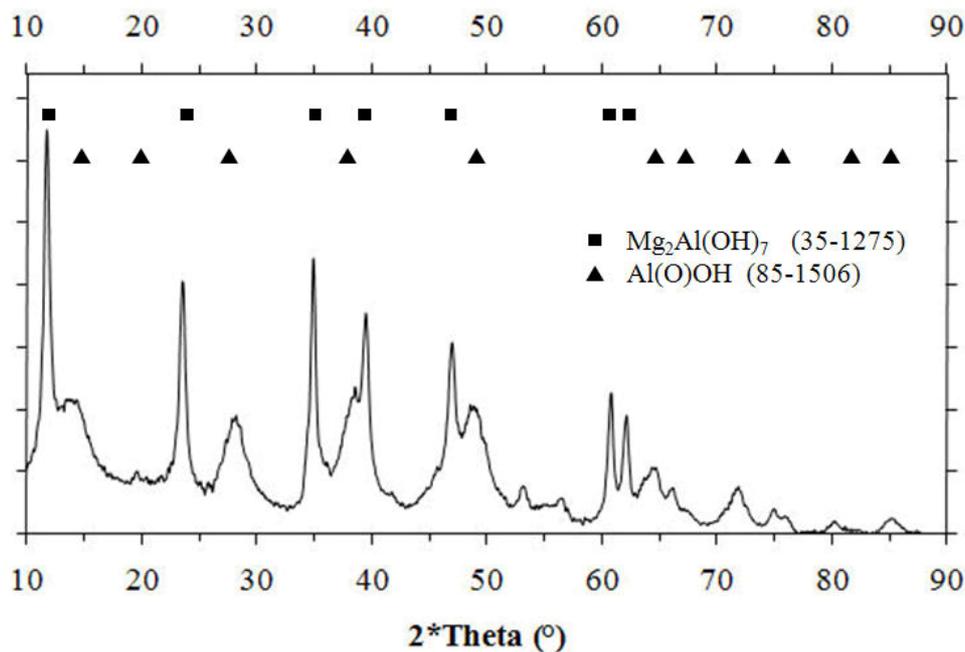


Figure II.3-1 : Analyse par DRX de la poudre commerciale Pural MG30.

Les analyses au granulomètre laser (Figure II.3-2) et les images MEB-FEG (Figure II.3-3) réalisées sur la poudre S' brute et partiellement désagglomérée à l'aide d'ultrasons montrent que celle-ci est constituée d'agglomérats d'une taille comprise entre 10 et 40 μm . Ces agglomérats sont peu denses ; leur surface spécifique est de $148 m^2.g^{-1}$.

Les images MEB-FEG montrent que les agglomérats sont constitués de grains sphériques dont le diamètre est inférieur à 50 nm. La densité de la poudre S' brute, mesurée par pycnométrie hélium, est de 2,77.

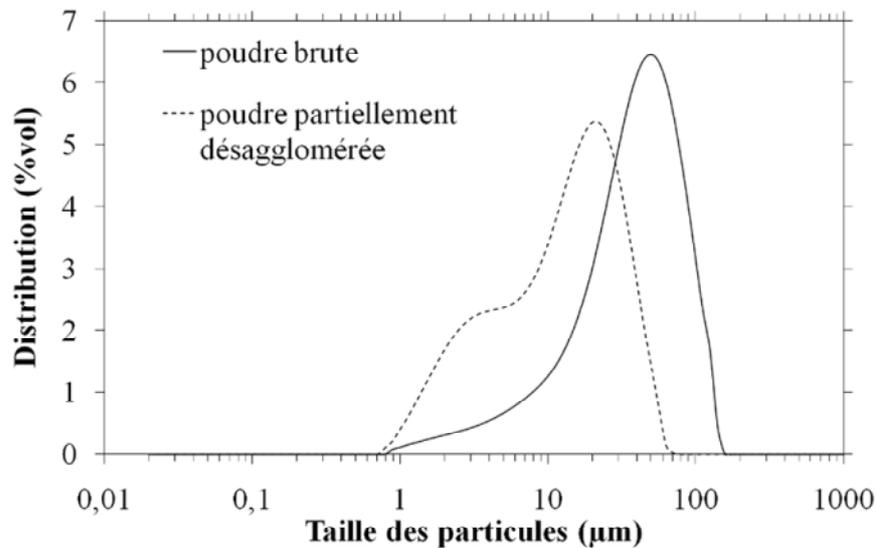


Figure II.3-2 : Distribution granulométrique de la poudre commerciale brute ou partiellement désagglomérée à l'aide d'ultrasons.

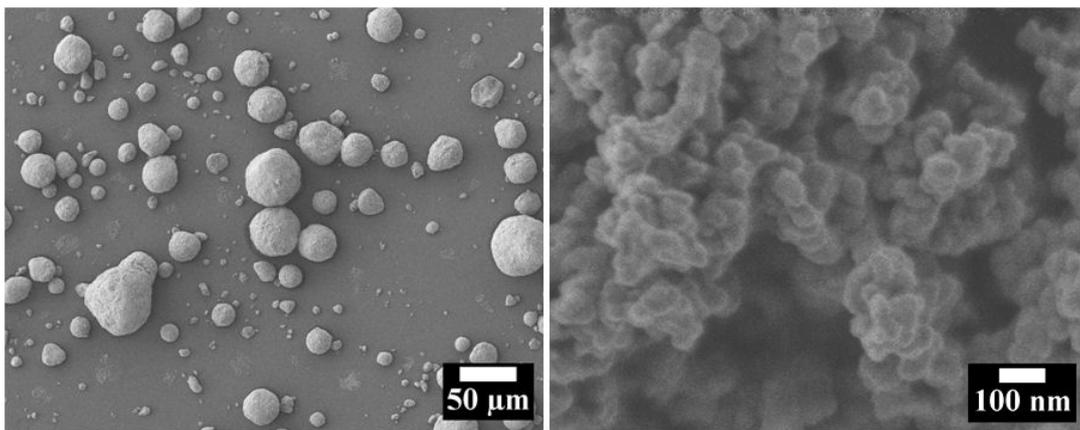


Figure II.3-3 : Microstructure de la poudre commerciale brute Pural MG30 (notée S').

II.3.2. Caractérisation des phases actives préparées à partir de la poudre commerciale S'

II.3.2.1. Caractérisation structurale des phases actives calcinées

Les phases actives sont préparées par imprégnation d'une solution de nitrates de rhodium sur la poudre commerciale S' brute. La poudre imprégnée est calcinée à 450°C afin d'éliminer les nitrates.

Une teneur en Rh de 20% massique est choisie, comme précédemment pour les phases actives 20RhS, afin de faciliter la caractérisation des espèces contenant du rhodium. Les évolutions structurales en fonction de la température de calcination sont étudiées par HT-DRX.

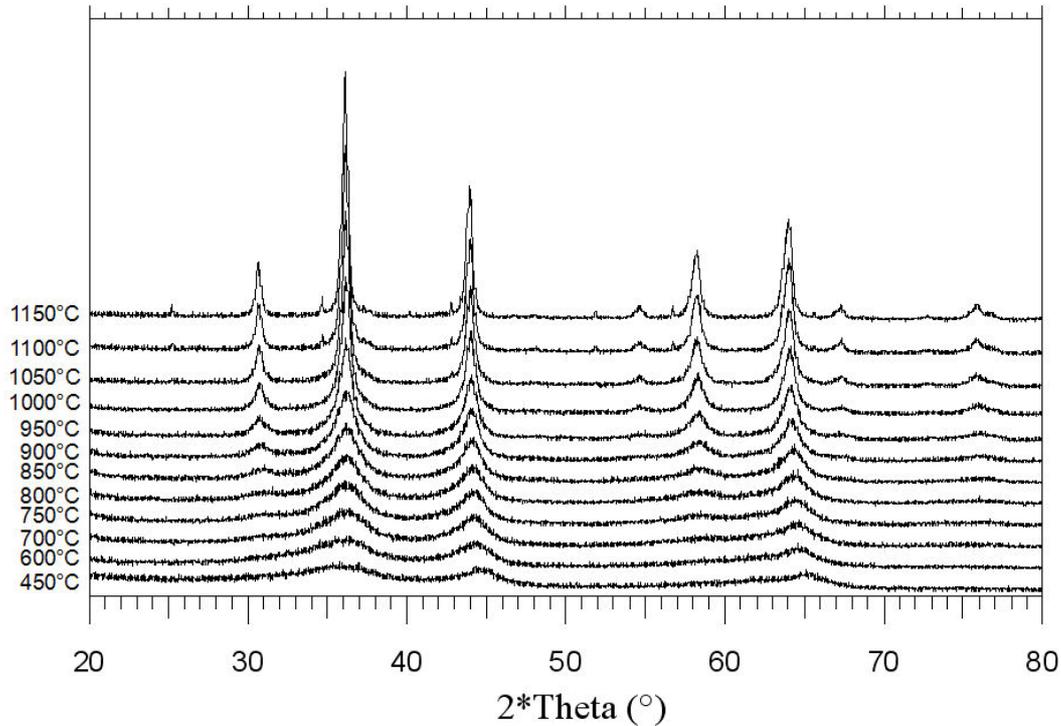


Figure II.3-4 : Analyses par HT-DRX de la phase active 20RhS'450.

Une phase unique est observée par calcination de 20RhS', dès 450°C. Cette phase cristallise progressivement avec l'augmentation de la température : elle apparait ainsi bien cristallisée à partir de 950°C. Avant 950°C, les raies de diffraction sont larges, révélant le manque d'organisation structurale au sein de la matière. Par comparaison des diagrammes de diffraction de 20RhS' et du spinelle commercial S (Figure II.2-1), on remarque que les raies de diffraction Figure II.3-4 sont identiques à celles du spinelle d'aluminate de magnésium (07-2712), bien que décalées en 2θ . Nous sommes donc en présence d'un composé de structure identique à celle du spinelle. D'autre part, malgré la teneur élevée en Rh, aucune des raies de diffraction propres à l'oxyde de rhodium n'est constatée.

Le composé obtenu ici est donc un spinelle d'aluminate de magnésium dans laquelle le Rh est inséré. L'insertion du Rh permet d'expliquer le décalage des raies de diffraction par rapport au spinelle S. Le rayon ionique du cation Rh^{3+} (68 pm), plus gros que son concurrent trivalent Al^{3+} (56 pm), entrainerait une dilatation de la maille cristalline, d'où une augmentation de la distance d_{hkl} entre les plans cristallins qui se traduirait par une diminution de l'angle de Bragg θ .

Comme évoqué au §-II.2.3.1, des insertions de cations trivalents dans une structure spinelle d'aluminate de magnésium ont déjà été décrites dans la littérature.[159, 169] Basile *et al.* ont préparé des phases actives par co-précipitation d'une argile anionique de type hydrotalcite en présence de nitrates de rhodium (1,2% massique).[159] Ces composés forment par calcination à des températures comprises entre 650°C et 900°C un mélange d'oxydes MgO/MgAl₂O₄ (selon la stœchiométrie Mg/Al initiale) dans lequel le rhodium est inséré dans les sites octaédriques, formant ainsi des composés de type Mg_{1-x}Rh_xO et MgAl_{2-x}Rh_{2x}O₄. L'insertion du rhodium a été démontrée par DRX ainsi que par diffraction des neutrons. Aucune trace d'oxyde de rhodium n'a été constatée après calcination. La solution solide Mg_{1-x}Rh_xO a pu être réduite à partir de 380°C sous 3%H₂/Ar alors que la solution solide MgAl_{2-x}Rh_{2x}O₄ nécessite une température de réduction d'au moins 650°C. Basile *et al.* affirment que la totalité des phases oxydes contenant le rhodium sont réduites à 750°C. Les micrographies de phases actives réduites montrent des particules de Rh nanométriques (1-5 nm).

Ito *et al.* ont étudié la structure cristalline de spinelles de stœchiométrie MgAl_{2-x}Ga_xO₄ (0 ≤ x ≤ 2) préparées par réaction solide/solide à 1200°C d'un mélange d'oxydes composé de MgO, de Ga₂O₃ et de Al₂O₃ en présence de fluorure de plomb.[169] Ils observent une augmentation du paramètre de maille *a* par augmentation du taux d'insertion du cation Ga³⁺ dans la structure spinelle. Celui-ci varie de 8,0858 Å pour x = 0 à 8,2883 Å pour x = 2. La dilatation de la maille est expliquée par la différence de rayons ioniques entre les deux cations (Ga³⁺ 62 pm, Al³⁺ 56 pm). Il a également été montré qu'une variation du taux d'insertion *x* ne modifie pas la distribution des cations dans la structure spinelle.

Nous supposons donc qu'une insertion similaire se produit avec le cation Rh³⁺ dans notre cas, expliquant le décalage des raies entre les diagrammes DRX présentés Figure II.2-1 et Figure II.3-4.

L'association d'hydroxydes de magnésium et d'aluminium et de nitrates de rhodium produit donc par calcination une solution solide. Nous confirmons ainsi les hypothèses émises pour les phases actives 1RhS et 20RhS. De plus, nous avons vu précédemment qu'il est plus intéressant de réduire une solution solide car les dispersions en Rh obtenues sont meilleures. Nous caractérisons ci-après la réductibilité de la solution solide et les dispersions obtenues par réduction des phases actives **20RhS'**.

II.3.2.2. Caractérisation des températures de réduction

La température de réduction de la solution solide est déterminée par TPR sur un échantillon calciné à 950°C (Figure II.3-5).

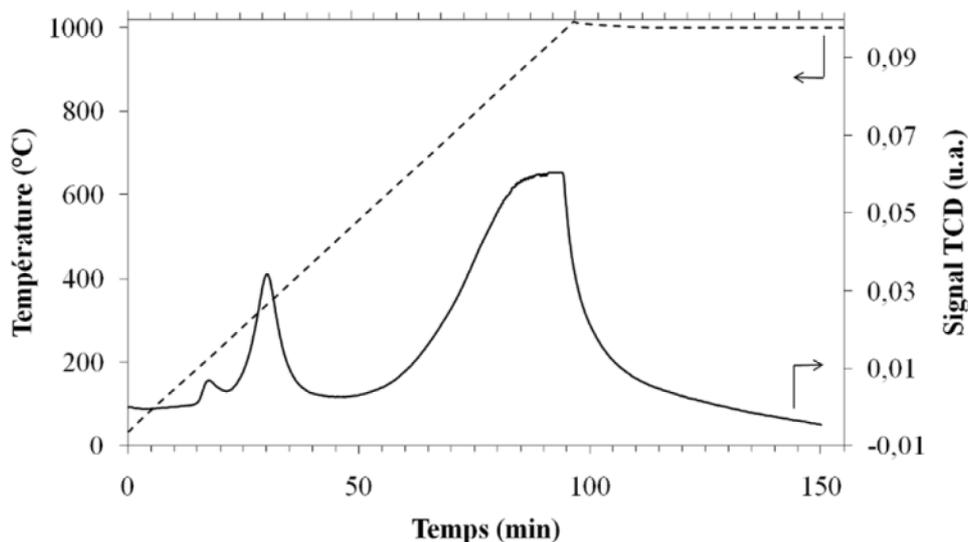


Figure II.3-5 : Analyse TPR de la phase active 20RhS'950.

Trois signaux de réduction peuvent être observés Figure II.3-5. Le premier pic de faible intensité, à 200°C, ne peut être attribué qu'à la présence en surface de la phase active de traces d'oxyde de rhodium. Les pics de réduction les plus intenses sont observés à 380°C et à environ 800°C. Ils sont attribués à la réduction de solutions solides Mg-Rh (380°C) et Mg-Al-Rh (800°C). Nous supposons donc que l'échantillon 20RhS'950 contient une majorité d'oxyde mixte $MgAl_{2-x}Rh_{2x}O_4$, une proportion moindre de $Mg_{1-x}Rh_xO$, sans doute amorphe car non-détectée par DRX, et des traces de $\alpha-Rh_2O_3$ indétectables par DRX.

II.3.2.3. Caractérisation des dispersions du Rh

L'analyse par chimisorption d'hydrogène de l'accessibilité du rhodium après réduction à 1000°C de la phase active 20RhS'950 donne des résultats peu satisfaisants : une dispersion de 15,8% en Rh associée à une surface métallique de $13,8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour des particules de Rh de 7 nm. Ces résultats ne sont pas cohérents avec les observations MET (Figure II.3-6). Les particules métalliques mises en évidence par MET sont beaucoup plus petites (3 à 4 nm) et la dispersion devrait donc être bien meilleure que celle mesurée par chimisorption.

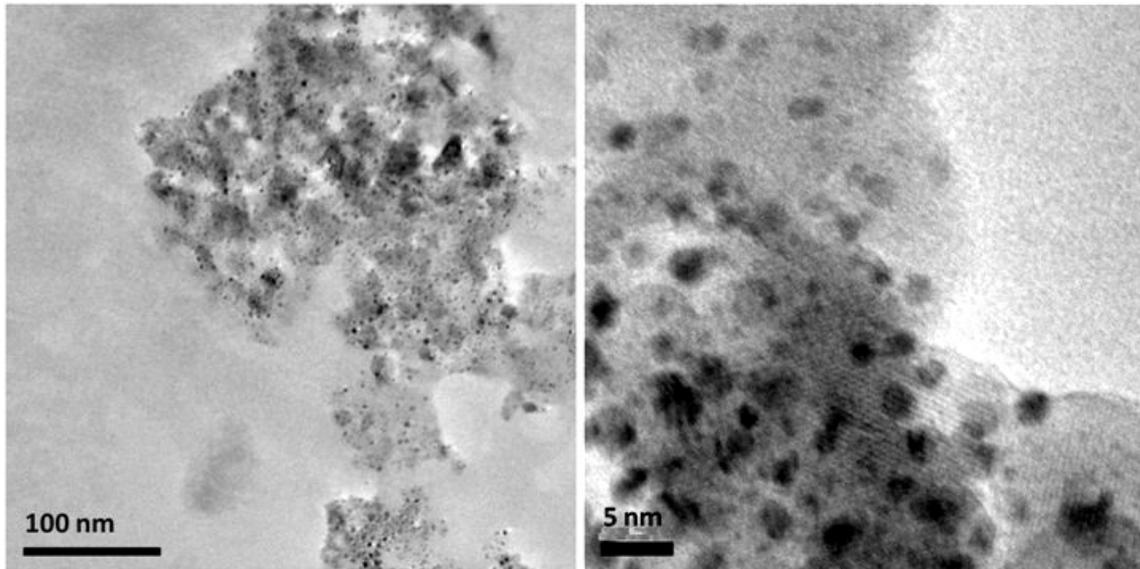


Figure II.3-6 : Images MET de la surface de l'échantillon 20RhS'950 réduit à 1000°C pendant 1 heure.

Nous pensons que la différence entre les résultats de chimisorption et de MET est due à la réduction partielle de la solution solide à 1000°C. L'ensemble du Rh présent dans la phase active 20RhS' n'est donc pas accessible à l'hydrogène. En effet, les images MET montrent que les particules de Rh ont une taille similaire à celle observée sur l'échantillon 20RhS450 réduit à 300°C mais ces dernières sont beaucoup plus nombreuses sur l'échantillon 20RhS (Figure II.2-17). Seule une partie du Rh en solution solide dans 20RhS' est donc réduite après 1h à 1000°C sous 3% H₂/Ar.

En outre, nous n'observons pas de gros agglomérats de particules de Rh, tels que ceux obtenus sur l'échantillon 20RhS calciné à 1000°C. En ce sens, la microstructure de la phase active 20RhS'950 réduite à 1000°C présente des similitudes avec celle des échantillons 1RhS720 et 1RhS880 (Figure II.2-19). La densité de particules de Rh en surface y est toutefois plus importante en rapport logique avec la teneur élevée en Rh.

Nous avons donc montré que la préparation des phases actives par imprégnation d'un mélange d'hydroxydes de magnésium et d'aluminium produit une solution solide, comme dans le cas des phases actives 1RhS. Les microstructures obtenues par réduction à haute température des solutions solides sont également finement divisées. Afin de confirmer l'influence de la présence des hydroxydes précurseurs du spinelle sur la microstructure des phases actives, des échantillons contenant 1% massique de Rh ont été préparés à partir de spinelle Puralox® MG30 lavée.

II.4. Phases actives préparées par imprégnation de la poudre S lavée (S_L)

II.4.1. Élaboration des phases actives

La première étape consiste à « laver » le spinelle S attrité des traces d'hydroxydes présents en surface. Une suspension de spinelle chargée à 2,5% volumique est acidifiée à pH 2 pendant une nuit, puis centrifugée. Le surnageant est collecté et analysé par ICP. La poudre récupérée et séparée du surnageant est dispersée de nouveau avant d'être acidifiée à pH 2. Cette opération est répétée cinq fois. L'analyse élémentaire des eaux de lavage par ICP permet de déterminer le nombre de lavages nécessaire à l'élimination des espèces hydrosolubles présentes en surface du spinelle.

Ainsi, après deux lavages acides successifs (Figure II.4-1), le spinelle est débarrassé des cations Al³⁺ et Mg²⁺. Les cations Zr⁴⁺ sont issus quant à eux d'une pollution de la poudre au cours de l'attrition (les billes utilisées pour l'attrition sont en zircone). Cette poudre lavée deux fois est ensuite utilisée pour la préparation de phases actives. Elle est imprégnée d'une solution de nitrates de rhodium. Les phases actives produites sont calcinées à 500°C et 880°C. Les échantillons sont notés **1RhS_L500** et **1RhS_L880**.

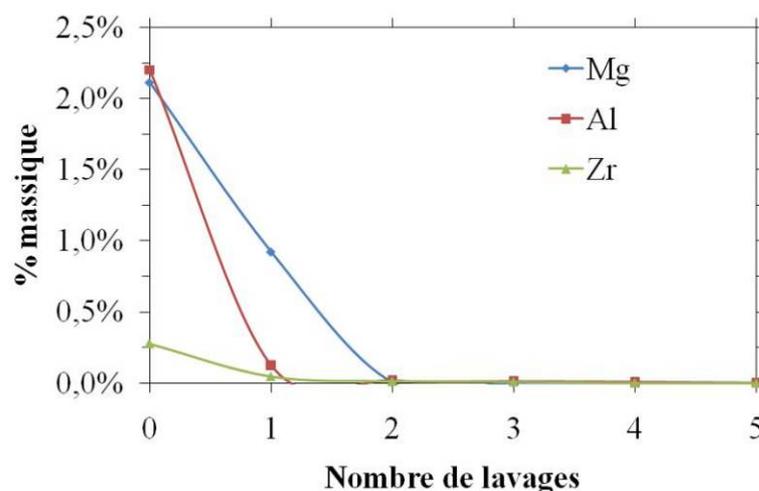


Figure II.4-1: Analyse élémentaire par ICP des eaux de lavage d'une poudre de spinelle S attritée. Lavage par acidification (HNO₃, 1M) à pH2 pendant une nuit.

II.4.2. Caractérisation des phases actives supportées sur le spinelle lavé (S_L)

II.4.2.1. Caractérisation des températures de réduction

La température de réduction des phases actives $1RhS_L500$ et $1RhS_L880$ est déterminée par TPR (Figure II.4-2).

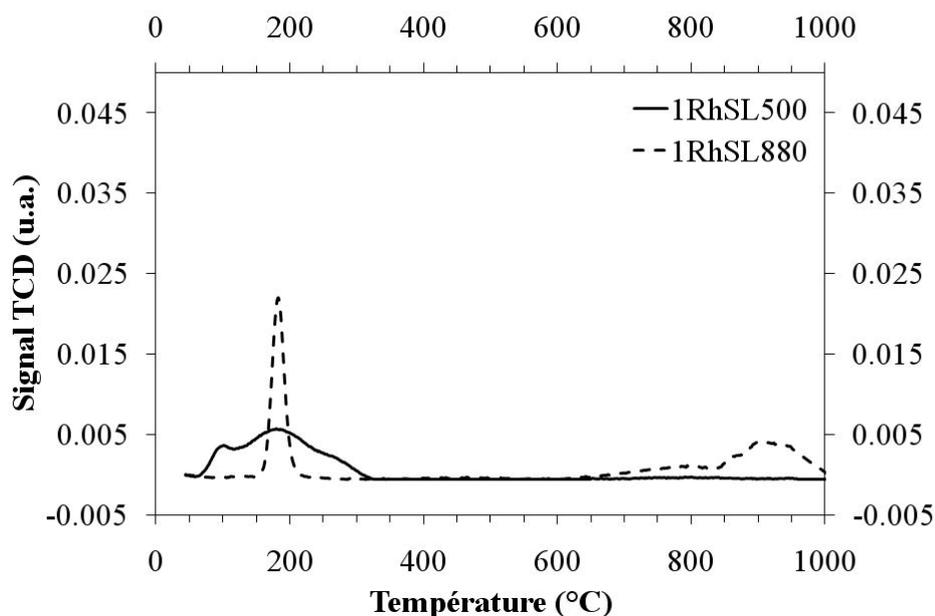


Figure II.4-2 : Analyses TPR des phases actives $1RhS_L500$ et $1RhS_L880$.

L'échantillon calciné à 500°C présente un seul pic de réduction assez large, à une température moyenne de 200°C , qui peut être attribué à la réduction d'oxyde de rhodium par analogie avec les précédents résultats TPR. Nous pouvons remarquer en comparant les analyses TPR des échantillons $1RhS500$ et $1RhS_L500$, que les pics de réduction présentent un profil assez similaire. En revanche, l'échantillon $1RhS_L880$ présente un signal TPR complètement différent de celui de $1RhS880$, avec deux pics de réduction, tous deux assez larges, pour des températures moyennes de 180°C et de 900°C .

Nous avons précédemment montré que le rhodium présent au sein de l'échantillon $1RhS880$ est très probablement distribué dans une solution solide de type $MgAl_{2-x}Rh_{2x}O_4$, qui n'est que partiellement réduite à 1000°C . Le pic principal de réduction dans le cas de l'échantillon préparé à partir de spinelle lavé, est observé à 180°C . Cet échantillon comporte donc une part importante d'oxyde de rhodium. Un large pic de réduction est néanmoins enregistré entre 650°C et 1000°C , qui lui peut être attribué à la formation d'une solution solide.

Nous pouvons donc désormais affirmer que :

- (i) la présence d'hydroxydes de magnésium et d'aluminium en surface de la poudre commerciale favorise par calcination à des températures élevées la formation d'une solution solide par réaction entre les différents précurseurs.
- (ii) La solution solide se forme également par calcination à haute température, en l'absence de tout hydroxyde en surface de la poudre, par insertion du rhodium dans le spinelle. Ce phénomène a déjà été mis en évidence par analyse HT-DRX sur les phases actives 20RhS (Figure II.2-9). La formation de la solution solide avait alors été observée à partir de 1050°C.

II.4.2.2. Caractérisation des dispersions du Rh

La dispersion du rhodium sur les phases actives 1RhS_L500 et 1RhS_L880 est déterminée par chimisorption d'hydrogène. Les résultats sont ensuite corrélés à des observations MET pour l'échantillon 1RhS_L500. Deux températures de réduction sont choisies pour les échantillons 1RhS_L880, afin de mettre en valeur la différence de dispersion obtenue par réduction d'oxyde de rhodium ou de solution solide.

Phases actives*	Température de réduction ^a	Dispersion en Rh (%)	Surface spécifique métallique (m _(Rh) ² ·g _(Rh) ⁻¹)	Taille des particules de Rh (nm)	
				Chimisorption ^b	MET ^c
1RhS_L500	300°C	71,3	313,9	1,5	1,5-2,5
1RhS_L880	300°C	6,0	26,5	18,2	-
1RhS_L880	1000°C	21,3	93,6	4,3	-

a: Activé par réduction sous 3% H₂/Ar, à une température déterminée au préalable par TPR.

b : Chimisorption d'hydrogène (5% H₂/Ar).

c: Lorsque deux populations de tailles de particules ont été observées, les particules de plus grande taille sont indiquées entre parenthèse.

*: Les phases actives sont calcinées à 500°C ou 880°C sous air pendant 4h avant d'être réduites sous 3% H₂/Ar.

Tableau II.4-1 : Températures de réduction et dispersions en Rh par analyses TPR, H₂-chimisorption et MET des phases actives 1RhS_L.

Les phases actives calcinées à 500°C présentent une très forte dispersion de Rh : 71,3% du métal est accessible à l'hydrogène. Cette dispersion est néanmoins inférieure à celle obtenue précédemment pour les phases actives 1RhS500.

Chapitre 2 : Elaboration des phases actives

Les phases actives calcinées à 880°C et réduites à 300°C ne présentent qu'une faible dispersion métallique. La réduction à 300°C a permis de révéler les particules de Rh issues de l'oxyde de rhodium. Or, après une calcination à 880°C, nous avons vu que les particules d'oxyde de rhodium coalescent pour former, après réduction, des particules de Rh de plus de 10 nm. De plus, nous avons vu que la totalité du rhodium présent sur cet échantillon, et en particulier celui présent en solution solide, ne peut être réduite à 300°C. Une faible part du Rh est donc accessible à l'hydrogène, expliquant ainsi la faible valeur de la dispersion en Rh. Nous pouvons en revanche constater qu'après une réduction à 1000°C, la dispersion métallique de l'échantillon 1RhS_L880 augmente. Cette augmentation est due à la réduction d'une partie de la solution solide, qui, comme dans le cas de la réduction de la phase active 1RhS880, produit de petites particules de rhodium.

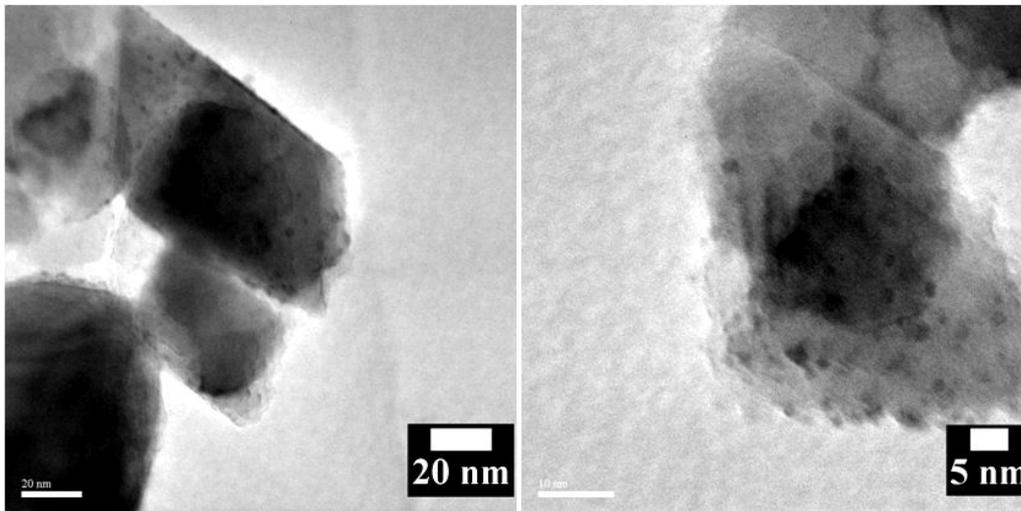


Figure II.4-3 : Images MET de la surface de l'échantillon 1RhS_L500 réduit à 300°C pendant 1h.

La dispersion élevée des phases actives 1RhS_L500 est confirmée par les images MET (Figure II.4-3). On observe en effet des particules de rhodium d'un diamètre inférieur à 2 nm, distribuées sur l'ensemble de la surface des grains de spinelle. Cette microstructure est similaire à celle observée pour les phases actives 1RhS (Figure II.2-19).

II.5. Conclusion

Les phases actives ont été préparées par imprégnation en voie humide de spinelle ou de précurseurs de spinelle. Différentes phases amorphes ou cristallines, associant éventuellement le rhodium au spinelle, apparaissent au cours de la calcination des phases actives. Les différentes phases créées par calcination forment par réduction des particules de rhodium.

La dispersion du rhodium en surface du spinelle dépend principalement de :

- i. La teneur en rhodium,
- ii. De la nature de la phase réduite, *i.e.* oxyde de rhodium amorphe ou cristallin, solution solide,
- iii. Et donc indirectement, de la température de calcination.

Ainsi, sur les échantillons préparés à partir de spinelle (RhS) et calcinés à des températures modérées, il se forme majoritairement de l'oxyde de rhodium. La réduction d'oxyde de rhodium amorphe, *i.e.* calciné à des températures inférieures à 720°C, donne de très bonnes dispersions métalliques. L'oxyde de rhodium cristallise à partir de 720°C et coalesce ensuite par augmentation de la température de calcination pour former des agglomérats. La réduction de ces agglomérats conduit à une dispersion métallique limitée. Nous avons vu également que la dispersion du rhodium dépend de la quantité de rhodium, mais qu'il est préférable d'avoir une teneur élevée en rhodium afin d'augmenter la surface métallique.

Le spinelle possède d'autre part des hydroxydes de magnésium et d'aluminium en surface, qui, lorsqu'ils sont associés à des précurseurs de rhodium, comme dans le cas des phases actives 1RhS, peuvent former des solutions solides. La réduction de ces solutions solides forme de très petites particules de rhodium, mais les dispersions ne sont pas élevées (< 20%) car une partie des solutions solides ne peut être réduite. En l'absence d'hydroxydes de magnésium et d'aluminium en surface du spinelle, une solution solide, en plus faible quantité, peut également être formée par calcination à haute température.

Enfin, il est possible de préparer directement des solutions solides de type $MgAl_2-xRh_{2x}O_4$ par imprégnation d'une poudre précurseur de spinelle (RhS'). Un tel composé n'est réduit qu'en partie même à 1000°C sous 3% H_2 /Ar. En conséquence, les dispersions métalliques mesurées ne sont pas excellentes. En revanche, de très petites particules de rhodium sont obtenues par réduction de ces solutions solides.

Chapitre III. Comportement des phases actives sous
 atmosphère hydrothermale

III.1. Introduction

La présence de vapeur d'eau, associée à la température élevée du procédé de vaporeformage, est la principale cause de désactivation par coalescence des particules métalliques présentes au sein de la phase active et/ou par frittage du support. Les phases actives préparées précédemment, *i.e.* RhS, RhS' et RhS_L, sont donc vieilles de façon accélérée en présence de vapeur d'eau, à des températures de 900°C ou de 1000°C pour simuler les conditions favorables à la désactivation rencontrées en vaporeformage. L'évolution de la dispersion du rhodium après vieillissement permet de déterminer lequel des systèmes élaborés est le plus stable en présence de vapeur d'eau et indirectement d'en déduire les paramètres procédés et matériaux influençant cette stabilité.

Les conditions de vieillissement sont directement inspirées de celles rencontrées dans le procédé de vaporeformage. Néanmoins, contrairement aux paramètres réels, le vieillissement se fait à pression atmosphérique. Une représentation schématique du montage utilisé est donnée Figure III.1-1.

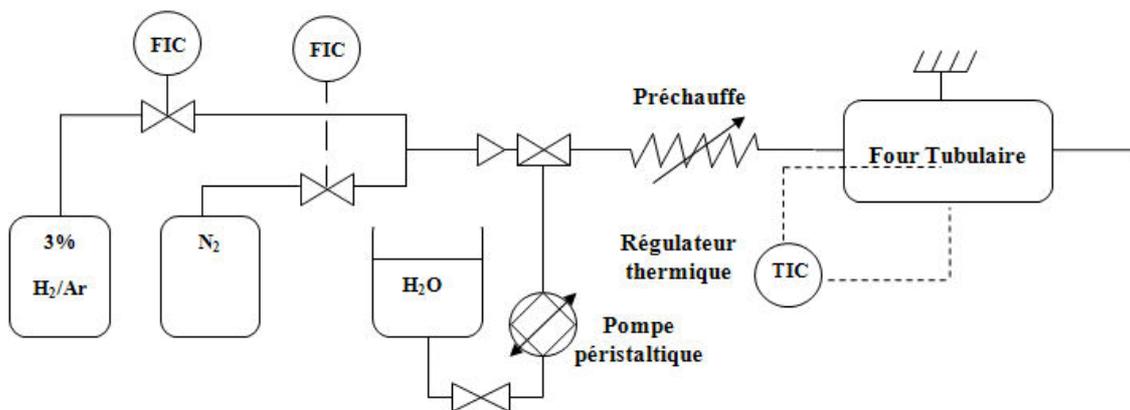


Figure III.1-1: Schéma du banc de réduction et de vieillissement des supports et des phases actives.

Le banc de réduction et de vieillissement a été conçu au laboratoire. Il permet de travailler avec un mélange de gaz (azote et/ou argon hydrogéné), jusqu'à des températures de 1000°C. Les débits de gaz sont contrôlés par des débitmètres à bille. Un débit d'eau liquide, contrôlé par une pompe péristaltique (Watson Marlow Inc., États-Unis), peut être ajouté au débit de gaz. Pour les vieillissements en conditions hydrothermales, on choisit un mélange eau/azote dans un ratio molaire H₂O:N₂, 3:1. Le débit total de gaz est fixé de telle sorte que le volume du four tubulaire est renouvelé une fois toutes les trente secondes.

Le mélange gaz+eau est préchauffé et vaporisé dans un serpentin chauffant, avant d'entrer dans le four tubulaire. La température de vieillissement ou de réduction est contrôlée par deux thermocouples (type K) reliés à un régulateur thermique (Eurotherm Automation SAS, France), à l'intérieur de l'enceinte chauffante (Pyrox SAS, France) et à hauteur de l'échantillon. Un tube métallique ($D_e/D_i/L$; 48/42/860 mm) gainé d'alumine ($D_e/D_i/L$ 39/32/840) est placé à l'intérieur de l'enceinte chauffante.

Les échantillons, préalablement réduits à une température déterminée par TPR, sont introduits dans la gaine d'alumine, à l'intérieur du four, à l'aide d'une nacelle en alumine (Degussit AL23). Ils sont vieillis pendant une durée variant entre 1 heure et 30 jours.

III.2. Comportement du spinelle sous atmosphère hydrothermale

Afin d'évaluer l'influence de la température et de la nature de l'atmosphère sur les modifications de surface du spinelle, la poudre commerciale S attritée a été calcinée sous air, à différentes températures, puis vieillie sous atmosphère hydrothermale à 900°C pendant 12h. La surface spécifique des échantillons a été mesurée après calcination et vieillissement (Figure III.2-1).

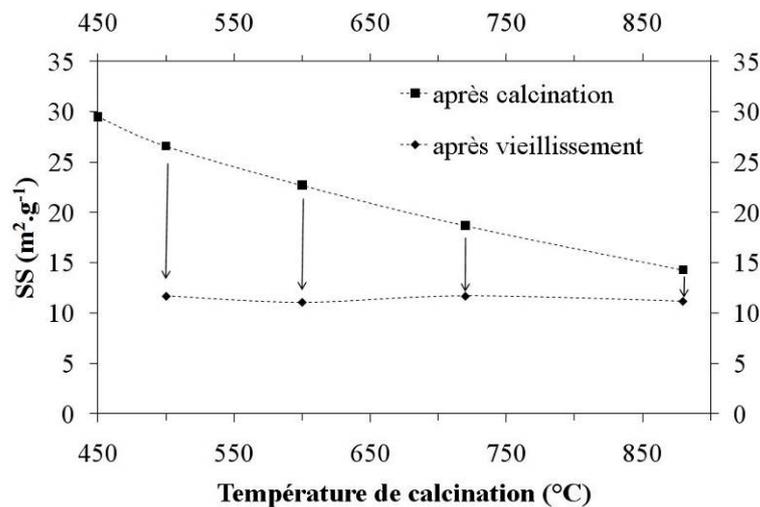


Figure III.2-1 : Surface spécifique d'une poudre de spinelle S attritée, après calcination sous air (500°C, 600°C, 720°C et 880°C) et vieillissement sous atmosphère mixte H₂O/N₂ (ratio molaire 3 :1) à 900°C/12h.

La poudre de spinelle commerciale S attritée développe une surface spécifique de 30 m²·g⁻¹. La surface spécifique de la poudre diminue lorsque la température de calcination augmente.

Chapitre 3 : Comportement des phases actives sous atmosphère hydrothermale

Ainsi, après une calcination sous air à 880°C, le spinelle ne développe plus qu'une surface spécifique de 14,3 m².g⁻¹. Des échantillons de poudre de spinelle, calcinés à différentes températures, ont été vieillis sous atmosphère hydrothermale à 900°C. Les échantillons vieillis développent tous la même surface spécifique, autour de 11,5 m².g⁻¹, quel que soit la température de calcination initiale. Cette évolution de surface spécifique du spinelle n'est pas due à la nature de l'atmosphère mais à la température. En effet, l'évolution de surface spécifique évolue faiblement après vieillissement à 900°C d'un spinelle calciné initialement à 880°C. L'écart mesuré de 2,8 m².g⁻¹ est attribué à l'effet de la température légèrement plus importante à laquelle le vieillissement est effectué.

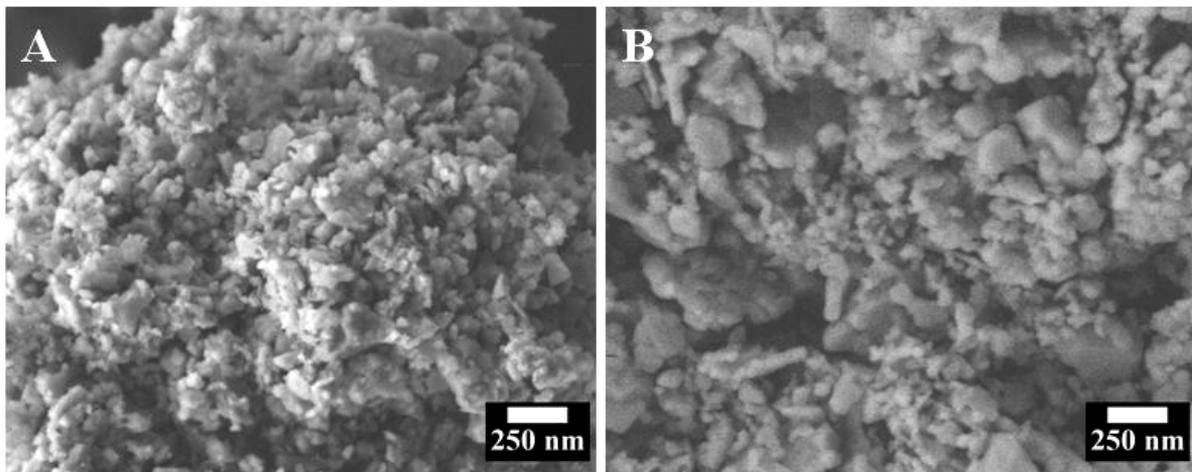


Figure III.2-2 : Microstructures de la poudre S attritée, calcinée à 450°C/4h (A) et vieilli (B) à 900°C/12h sous atmosphère hydrothermale.

La surface d'une poudre de spinelle a été caractérisée par microscopie MEB-FEG après attrition puis vieillissement sous atmosphère hydrothermale. Les microstructures Figure III.2-2 sont très similaires. Il existe toutefois un nombre plus important de petites particules de spinelle de taille inférieure à 100 nm avant vieillissement (A) qu'après vieillissement (B). La surface spécifique élevée de la poudre attritée est due à la présence des très fines particules générées au cours du broyage. Ces dernières sont très réactives et coalescent en température, diminuant ainsi la surface spécifique de la poudre vieillie.

III.3. Comportement des phases actives RhS sous atmosphère hydrothermale

III.3.1. Généralités sur les évolutions possibles en présence d'eau

La nature de l'atmosphère a un rôle important dans la coalescence des particules métalliques. Sehested *et al.* [112, 123] et Bartholomew [114] ont montré le rôle de l'eau dans la désactivation thermique des catalyseurs Ni/spinelle, couramment utilisés pour convertir le méthane dans le procédé SMR. A notre connaissance, il n'existe pas d'études sur la désactivation thermique des catalyseurs Rh/spinelle en présence de vapeur d'eau, dans des conditions proches de celles utilisées dans le procédé SMR.

Une étude thermodynamique a permis de mettre en évidence les évolutions des phases Rh-O/Rh en présence de vapeur d'eau (Figure III.3-1). La méthode de calcul utilisée (GEMINI, Cf. paragraphe IV.2.1) est basée sur une minimisation de l'énergie libre du système. Le système étudié contient, initialement à 800°C, 10 moles d'oxydes de rhodium, 0,75 atm d'eau et 0,25 atm d'azote. Dès 800°C, l'oxyde de rhodium Rh_2O_3 est réduit en Rh en présence de vapeur d'eau. Rh_2O_3 est totalement réduit en Rh à partir de 940°C. On notera que cette température est bien inférieure à la température de décomposition thermique de l'oxyde sous air (1150°C), telle que déterminée par analyse ATD-ATG (Figure II.2-10).

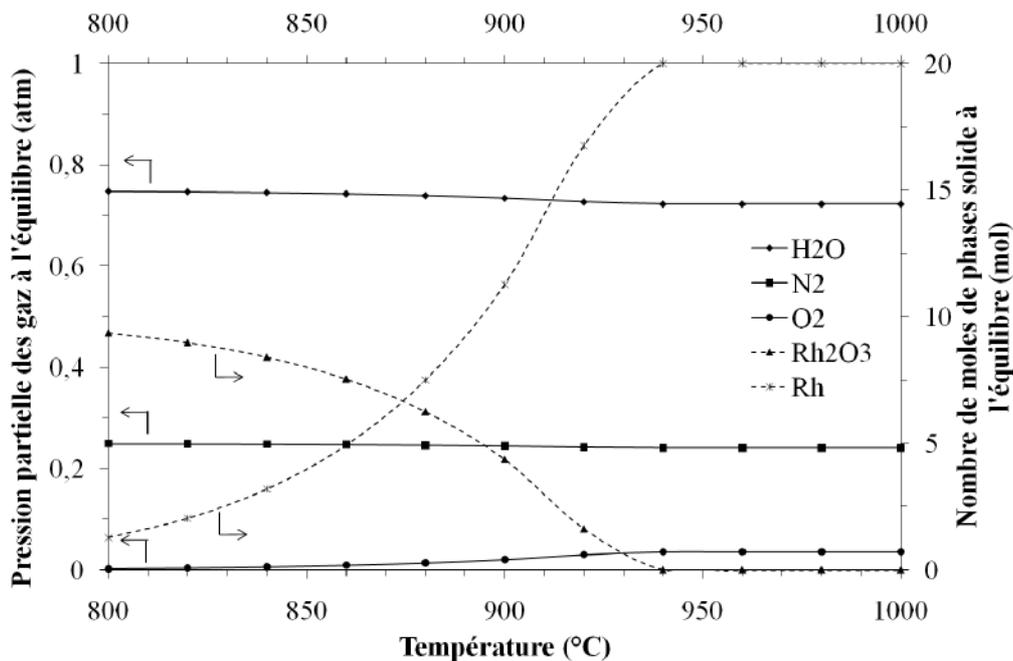


Figure III.3-1 : Évolutions thermodynamiques du système Rh_2O_3/Rh (pour 10 moles d'oxyde de rhodium introduites, à 800°C) dans une atmosphère N_2/H_2O (ratio molaire 1:3 à 800°C), à pression atmosphérique.

Chapitre 3 : Comportement des phases actives sous atmosphère hydrothermale

Ces évolutions ont été mises en évidence expérimentalement par ATG sous vapeur d'eau, sur la phase active 20RhS450 (Figure III.3-2). Une perte de masse de près de 7% est observée lors de la mise en température de l'échantillon. Cette perte de masse correspond à la réduction de l'oxyde de rhodium en rhodium métal, conformément aux prévisions thermodynamiques (Figure III.3-1). L'échantillon subit ensuite un palier de 50h à 900°C, dans une atmosphère d'argon contenant 90% d'eau en humidité relative. Aucune perte de masse n'est observée lors du palier à 900°C. Le rhodium n'est donc pas volatil en présence de vapeur d'eau à 900°C.

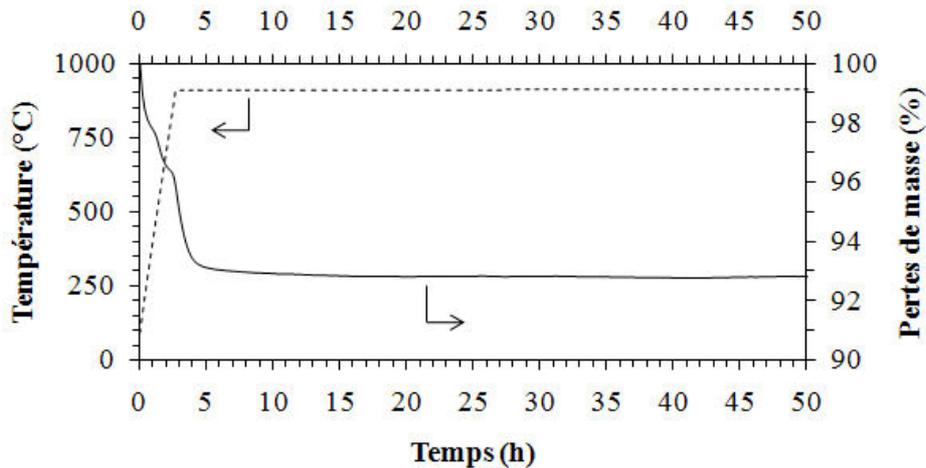


Figure III.3-2 : ATG de la phase active 20RhS450 dans une atmosphère d'argon chargée en eau (90% humidité relative).

III.3.2. Comportement des phases actives 20RhS et 1 RhS sous atmosphère hydrothermale

Nous avons constaté précédemment (Cf. Chapitre 2) que les phases actives supportées sur le spinelle commercial S attrité ont des microstructures différentes en fonction de la température de calcination. Nous caractérisons par la suite les évolutions de microstructure et les évolutions de composition des phases actives 20RhS et 1RhS au cours du vieillissement.

III.3.2.1. Évolution des microstructures des phases actives 20RhS

L'atmosphère de vieillissement volontairement chargée en eau (N_2/H_2O ratio molaire 1:3) et la température élevée à laquelle elle est associée doit favoriser la coalescence des particules de rhodium. L'influence de la durée de vieillissement sur les particules de Rh permet de déterminer l'évolution de la coalescence du rhodium en présence de vapeur d'eau (Tableau III.3-1).

Chapitre 3 : Comportement des phases actives sous atmosphère hydrothermale

Les surfaces métalliques et les dispersions en rhodium sont mesurées par chimisorption d'hydrogène après vieillissement pendant 1h, 5h, 48h ou 5j sous atmosphère hydrothermale des phases actives 20RhS500 (Tableau III.3-1). Les résultats obtenus sont corrélés à des observations MET de la surface des phases actives 20RhS500 vieilles (Figure III.3-3).

Phases actives*	Durée de vieillissement	Dispersion en Rh	Surface métallique	Taille des particules de Rh (nm)	
	(h)	(%)	($m_{(Rh)}^2 \cdot g_{(Rh)}^{-1}$)	Chimisorption ^a	MET ^b
20RhS500	-	75,4	331,9	1,5	1-3,5
	1h	12,3	54,1	8,9	5 (15-20)
	5h	12,0	52,8	9,1	5 (15-20)
	48h	12,3	54,1	8,9	5 (15-20)
	120h	11,0	48,4	10,0	5 (15-20)

a : Chimisorption d'hydrogène (5% H₂/Ar).

b: Lorsque deux populations de tailles de particules ont été observées, les particules de plus grande taille sont indiquées entre parenthèse.

*: Les phases actives sont calcinées à 500°C/4h sous air avant d'être réduites sous 3% H₂/Ar et vieilles sous un mélange H₂O/N₂ 3 : 1 (mol/mol), à 1000°C/12h.

Tableau III.3-1 : Influence de la durée du vieillissement sur la dispersion du Rh.

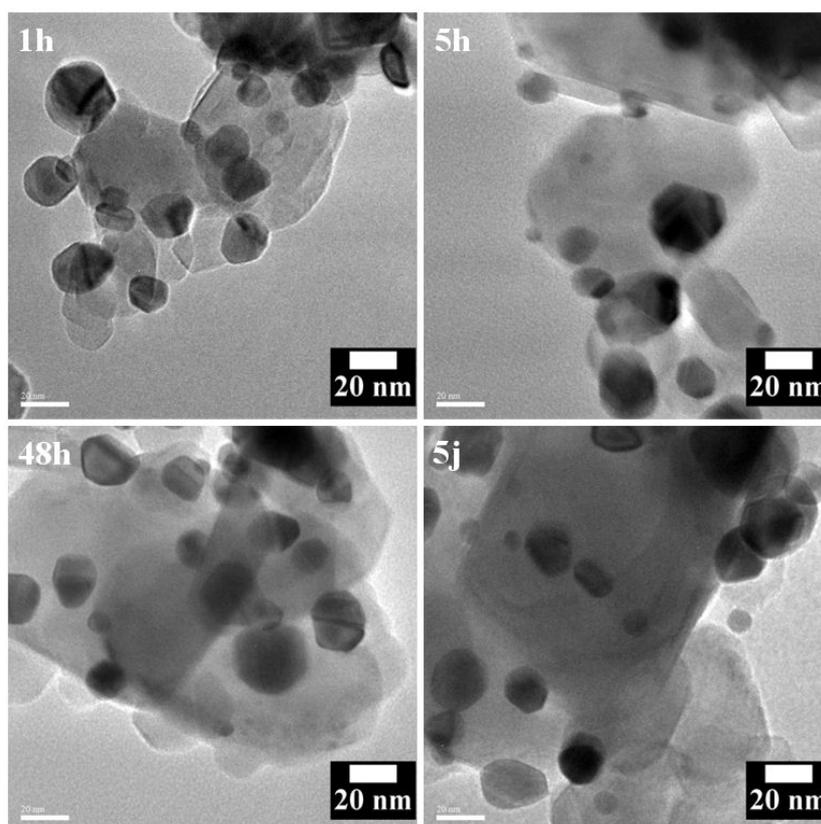


Figure III.3-3 : Évolution des microstructures des phases actives 20RhS500 réduites puis vieilles 1h, 5h, 24h ou 5j sous atmosphère hydrothermale à 1000°C.

Chapitre 3 : Comportement des phases actives sous atmosphère hydrothermale

Les particules de rhodium présentent un diamètre moyen assez proche quelque soit la durée de vieillissement. On constate que la dispersion métallique évolue peu pendant le vieillissement : elle est d'environ 12%, quelque soit la durée de vieillissement imposée. En revanche, on remarque une perte importante de la dispersion métallique dans la première heure de vieillissement. Ainsi, la dispersion du catalyseur fraîchement réduit est de 75,4% alors qu'elle n'est plus que de 12,3% après vieillissement. Cette diminution de la dispersion s'accompagne d'une nette diminution de la surface métallique et d'une augmentation du diamètre moyen des particules de rhodium.

Suite aux résultats obtenus précédemment et afin de faciliter l'expérimentation, les échantillons initialement calcinés à différentes températures ont été vieillis pendant 12h sous atmosphère hydrothermale à 900°C. Les dispersions du Rh obtenues sont présentées dans la Tableau III.3-2. Les mesures de chimisorption sont corrélées aux images MET. Les phases actives 20RhS présentent toutes une diminution de la dispersion du Rh après vieillissement hydrothermal. Ces pertes de surface métalliques sont fonction de la surface métallique avant vieillissement. Ainsi, la phase active 20RhS500 perd près de 75% de la surface métallique initiale, alors que les surfaces du Rh présent sur les phases actives 20RhS720 et 880 diminuent respectivement de 60% et 37%. Tous les échantillons 20RhS vieillis présentent une fraction de particules de Rh de diamètre important, supérieur ou égal à 20 nm. Le diamètre des particules atteint même près de 50 nm sur 20RhS880. Néanmoins, malgré une forte diminution de la dispersion métallique, l'échantillon 20RhS500 est le seul échantillon parmi la série 20RhS à afficher une distribution de particules d'un diamètre moyen inférieur ou égal à 5 nm après vieillissement.

La taille des particules de Rh est un paramètre clé pour le contrôle de la coalescence en conditions opératoires de vaporeformage. Les petites particules de Rh ont une énergie de surface importante et développent une grande surface métallique. Elles sont donc en théorie plus sujettes à coalescer par un mécanisme de type mûrissement d'Ostwald que des particules de diamètre important. Le mûrissement d'Ostwald intervient généralement à des températures supérieures à celles pour lesquelles la désactivation par migration de particules est observée. Le mûrissement d'Ostwald se fait pour des pressions de vapeur autorisant les diffusions d'atomes, en surface du support ou en phase gazeuse.

La faible pression de vapeur du Rh sous air à 800°C (Tableau II.2-5) nous permet de supposer que le Rh coalesce plutôt par un mécanisme du type migration de particules.

Phases actives*		Dispersion en Rh (%)	Surface métallique spécifique ($m_{(Rh)}^{-2} \cdot g_{(Rh)}^{-1}$)	Taille des particules de Rh (nm)	
				Chimisorption ^a	MET ^b
500	Frais	75,1	330,6	1,5	1-3,5
	Vieilli	18,8	82,5	5,9	1-5 (10-20)
600	Frais	66,9	294,4	1,6	1-3,5
	Vieilli	-	-	-	1-5 (10-20)
720	Frais	44,2	195,5	2,5	2-5 (10-20)
	Vieilli	18,0	79,1	6,1	10-30
880	Frais	22,7	100,1	4,8	3-7 (10-30)
	Vieilli	14,2	62,5	7,7	10-50

a : Chimisorption d'hydrogène (5% H₂/Ar)

b: Lorsque deux populations de tailles de particules ont été observées, les particules de plus grande taille sont indiquées entre parenthèse.

*: Les phases actives sont calcinées à 500°C, 600°C, 720°C ou 880°C pendant 4h sous air avant d'être réduites sous 3% H₂/Ar et vieilles sous un mélange H₂O/N₂ 3 : 1 (mol/mol), à 900°C pendant 12h.

Tableau III.3-2 : Comparaison des dispersions du Rh sur les phases actives 20RhS avant et après vieillissement hydrothermal.

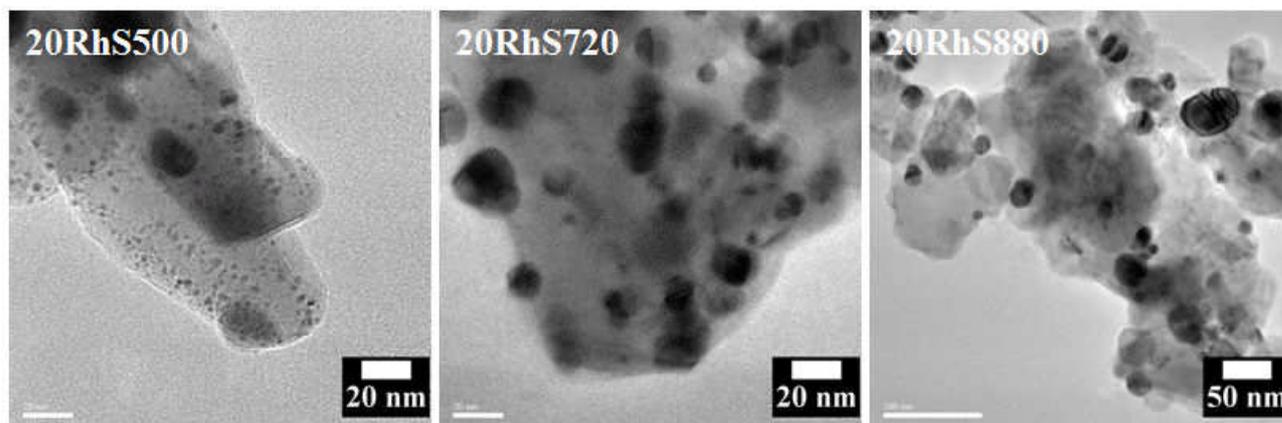


Figure III.3-4 : Évolution des microstructures des phases actives 20RhS500, 720 et 880 après 12h de vieillissement hydrothermal à 900°C.

Nous avons vu précédemment que ce type de mécanisme de désactivation dépend de la mouillabilité du support par les particules métalliques (Cf. Introduction générale).

La migration des particules peut ici être favorisée par la présence de vapeur d'eau, selon un mécanisme similaire à celui décrit dans la littérature par Sehested *et al.*[112, 123, 183]. Dans le cas du Ni, des dimères de type Ni₂-OH peuvent se former en surface des particules de Ni et en augmentent la mobilité, favorisant ainsi la coalescence par migration de particules. Néanmoins l'existence de tels composés n'a pas été prouvée expérimentalement, les hypothèses émises se basant sur des calculs réalisés par Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

Nous nous intéressons donc, dans la suite de l'étude, à la morphologie des particules de rhodium dispersées sur le spinelle, à la nature de l'interface entre les particules de rhodium et le spinelle ainsi qu'à la présence de groupements hydroxyles en surface des phases actives vieilles.

III.3.2.2. Évolution des microstructures des phases actives 1RhS

Les résultats obtenus pour les phases actives 20RhS peuvent être comparés aux évolutions de microstructures observées et mesurées sur des échantillons 1RhS, calcinés à différentes températures (Tableau III.3-3, Figure III.3-5).

Phases actives*		Dispersion en Rh (%)	Surface métallique spécifique (m _(Rh) ² ·g _(Rh) ⁻¹)	Taille des particules de Rh (nm)		
				Chimisorption ^a	MET ^b	
1RhS	500	Frais	92,4	406,9	1,1	1-2
		Vieilli	23,5	103,2	4,7	2-5 (10)
	600	Frais	37,2	163,8	3,0	2,5-5
		Vieilli	20,0	87,9	5,5	-
	720	Frais	37,5	165,1	2,9	1,5-2,5
		Vieilli	24,0	105,6	4,6	2-3
	880	Frais	34,3	150,9	3,2	1,5-2,5
		Vieilli	16,6	72,9	6,6	2-3

a : Chimisorption d'hydrogène (5% H₂/Ar)

b: Lorsque deux populations de tailles de particules ont été observées, les particules de plus grande taille sont indiquées entre parenthèse.

*: Les phases actives sont calcinées à 500°C, 600°C, 720°C ou 880°C pendant 4h sous air avant d'être réduites sous 3% H₂/Ar et vieilles sous un mélange H₂O/N₂ 3 :1 (mol/mol), à 900°C pendant 12h.

Tableau III.3-3: Dispersions du Rh sur les phases actives 1RhS après vieillissement hydrothermal.

Chapitre 3 : Comportement des phases actives sous atmosphère hydrothermale

Nous avons précédemment caractérisé la dispersion métallique et la microstructure des phases actives 1RhS avant vieillissement. Ces microstructures dépendent de la température de calcination des échantillons. La réduction des solutions solides présentes sur les échantillons 1RhS720 et 1RhS880 permet d'obtenir des particules de rhodium de taille inférieure ou égale à celles obtenues par réduction de l'oxyde de rhodium présent dans l'échantillon 1RhS500.

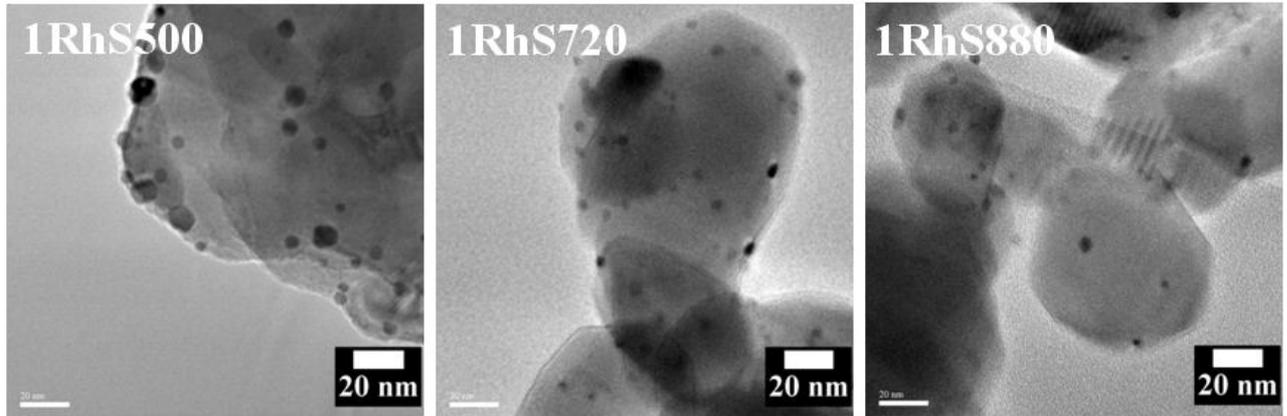


Figure III.3-5 : Microstructures des phases actives 1RhS500, 1RhS720 et 1RhS880 réduites puis vieilles pendant 12h à 900°C sous atmosphère hydrothermale.

L'analyse de la dispersion métallique et de la surface métallique des phases actives 1RhS vieilles met en évidence une importante diminution de celles-ci sur les phases actives 1RhS500. La dispersion métallique chute de 92,4% à 23,5%. Cette diminution s'accompagne d'une diminution de la surface métallique et d'une augmentation du diamètre moyen des particules de rhodium. Elle est due majoritairement à la coalescence des particules de rhodium au cours du vieillissement, comme on peut le constater par comparaison des images MET avant vieillissement (Figure II.2-19) et après vieillissement (Figure III.3-5). Les échantillons calcinés à 720°C et à 880°C ne présentent pas une évolution d'une telle amplitude après vieillissement. La dispersion métallique diminue de 37,5% à 24% pour 1RhS720 et de 34,3% à 16,6% pour 1RhS880. Les microstructures observées par MET sont par ailleurs très similaires avant et après vieillissement. La coalescence des particules de rhodium obtenues par réduction de solutions solides est donc très limitée sous atmosphère hydrothermale.

Afin d'expliquer les évolutions microstructurales observées sur les phases actives RhS, nous caractérisons ci-après les évolutions de composition du système Rh/spinelle au cours du vieillissement hydrothermal.

III.3.2.3. Évolutions de composition des phases actives vieilles

Dans le but de caractériser les évolutions de composition du système Rh/Spinelle après vieillissement, des analyses TPR et XPS sont réalisées sur les phases actives 20RhS. Les analyses XPS sont effectuées sur des échantillons vieillis 1h, 5h, 48h ou 30 jours à 900°C sous un mélange N₂:H₂O 1:3 (ratio molaire) à pression atmosphérique (Figure III.3-6, Tableau III.3-4).

Comme indiqué précédemment Figure II.2-13, l'échantillon 20RhS450 calciné sous air à 450°C est composé en surface d'oxyde de rhodium (III) et (IV), expliquant ainsi les deux contributions composant la raie Rh 3d^{5/2}. L'analyse XPS de ce même échantillon réduit sous 3% H₂/Ar donne des résultats sensiblement différents (Tableau III.3-4, Figure III.3-7).

Traitements thermiques	Énergies de liaison (eV)					
	Rh 3d ^{5/2} (3d ^{3/2})	O 1s	Mg 2s	Mg 2p	Al 2p	
20RhS450	-	308,0 (312,4)	530,4			
		309,2 (314,0)	532,0	89,0	-	74,7
			533,5			

	3% H ₂ /Ar, 300°C	307,0 (311,8)	530,6			
		308,3 (313,1)	531,8	88,9	-	74,5
		310,2 (315,0)	533,4			

	N ₂ /H ₂ O 1:3, 900°C, 1h	307,1 (311,8)	530,7			
		309,5 (314,3)	531,8	88,9	-	74,3
			533,2			
	N ₂ /H ₂ O 1:3, 900°C, 5h	307,2 (312,0)	530,9			
		309,6 (314,3)	532,2	88,9	-	74,4
			533,5			
N ₂ /H ₂ O 1:3, 900°C, 48h	307,3 (312,0)	530,8				
	309,8 (314,3)	532,0	89,0	-	74,5	
		533,4				
N ₂ /H ₂ O 1:3, 900°C, 30j	307,5 (312,3)	530,9				
	310,0 (314,8)	532,0	89,0	-	74,5	
		533,4				

Tableau III.3-4: Énergies de liaison déterminées par analyses XPS des phases actives 20RhS après synthèse, après réduction et vieillissement sous atmosphère hydrothermale pendant 1h, 5h, 48h ou 30 jours.

Chapitre 3 : Comportement des phases actives sous atmosphère hydrothermale

Nous retrouvons la contribution due à la présence d'oxyde de rhodium (III) vers 308 eV. Nous supposons que le rhodium peut être passivé en surface, expliquant ainsi la présence d'oxyde de rhodium sur l'échantillon réduit. Nous voyons également apparaître deux nouvelles contributions, à 307 eV et à 310 eV. Le rhodium métal est responsable de la contribution aux faibles énergies de liaison (307 eV). La contribution à 310 eV, de très faible intensité, ne peut être attribuée à aucun composé référencé dans la littérature (Tableau II.2-2, Figure III.3-7).

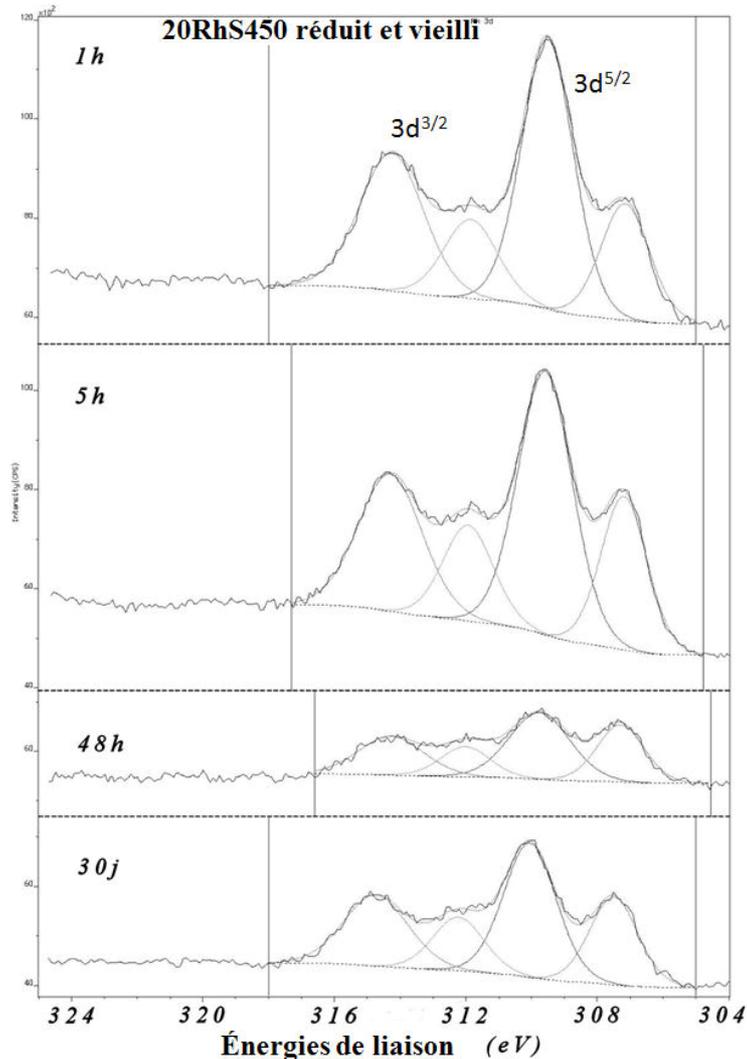


Figure III.3-6 : Analyses XPS et déconvolution de la raie Rh 3d des échantillons 20RhS450 réduits puis vieillis sous atmosphère hydrothermale pendant 1h, 5h, 48h ou 30 jours.

Aucune différence notable n'est observée sur la Figure III.3-6 quant aux positions des différentes contributions de la raie Rh $3d^{5/2}$ après vieillissement pendant différentes durées.

Chapitre 3 : Comportement des phases actives sous atmosphère hydrothermale

Cette raie est composée de deux contributions à 307 eV et à 309,7 eV en moyenne. La première contribution est due à la présence des particules métalliques de rhodium.

La seconde contribution semble majoritaire en intensité. Elle peut être attribuée à ce qui a été précédemment identifié Figure II.2-13 comme une solution solide MgRhAl.

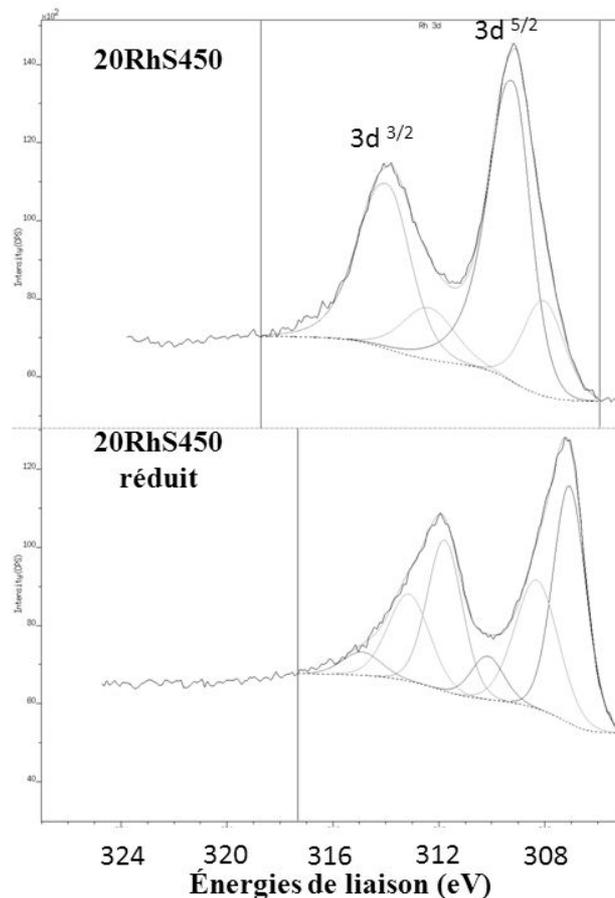


Figure III.3-7 : Analyse XPS et déconvolution de la raie Rh 3d des échantillons 20RhS450 avant et après réduction sous 3%H₂/Ar à 300°C.

On peut néanmoins s'interroger sur la présence d'un tel composé en surface d'un échantillon ayant été calciné à basse température (450°C) avant d'être successivement réduit à 300°C et vieilli. Afin de valider l'hypothèse de la formation d'une solution solide sur le système Rh/spinelle sous atmosphère hydrothermale, une analyse TPR est réalisée sur un échantillon 20RhS450 vieilli (Figure III.3-8).

L'analyse TPR révèle la présence de signaux de réduction à 210°C et à partir de 600°C. Des traces d'oxyde de rhodium sont réduites à 210°C. L'oxyde présent ici peut provenir d'une couche de passivation en surface des particules de Rh. Cette hypothèse est plausible car nous avons montré précédemment, par l'étude thermodynamique du système Rh-O/Rh sous

Chapitre 3 : Comportement des phases actives sous atmosphère hydrothermale

atmosphère hydrothermale (Figure III.3-1), qu'une température de 940°C est nécessaire pour que l'équilibre Rh-O/Rh soit totalement déplacé vers la formation de Rh métal.

La température de vieillissement étant de 900°C, une faible quantité d'oxyde de rhodium peut coexister avec la phase métallique, en surface des particules. Un deuxième pic de réduction est identifié, qui s'étale entre 600°C et 1000°C. Cette température correspond à celles précédemment établies Figure II.2-16 pour la réduction de la solution solide $MgAl_{2-x}Rh_{2x}O_4$. Néanmoins, ce signal de réduction est trop large pour correspondre à un seul composé.

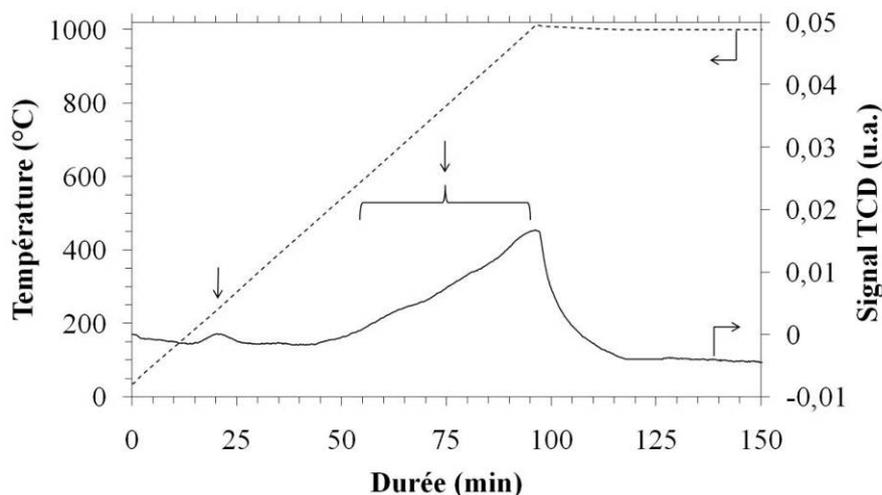


Figure III.3-8 : Analyse TPR d'un échantillon 20RhS450 vieilli sous atmosphère hydrothermale pendant 12h.

Nous émettons l'hypothèse que la solution solide se forme, pendant le vieillissement, à l'interface entre les particules de Rh et le support spinelle. L'insertion de Rh dans le spinelle doit générer des gradients de composition dans l'interphase, expliquant ainsi l'étalement du pic de réduction entre 600°C et 1000°C.

Nous avons également cherché à caractériser l'hydroxylation de surface des phases actives avant et après vieillissement, dans le but d'étayer l'hypothèse élaborée par Sehested sur des catalyseurs base Ni, selon laquelle la présence de groupements hydroxyles en surface des particules métalliques favorise la désactivation du catalyseur par coalescence.

Nous avons vu précédemment par microscopie MET et par chimisorption d'hydrogène sur des phases actives vieilles que les particules de Rh coalescent sous atmosphère hydrothermale. Si l'on suit le raisonnement de Sehested, la coalescence peut être engendrée par la formation d'hydroxyles de surface, en présence de vapeur d'eau.

Chapitre 3 : Comportement des phases actives sous atmosphère hydrothermale

Dans le but de caractériser la formation éventuelle de groupements hydroxyles en surface de spinelle ou des particules de Rh, nous nous intéressons plus particulièrement à la raie O 1s des échantillons vieillis. Une comparaison de l'évolution des différentes contributions de la raie O 1s, après calcination, puis réduction et enfin vieillissement de la phase active 20RhS450, est présentée Figure III.3-9 et Tableau III.3-5.

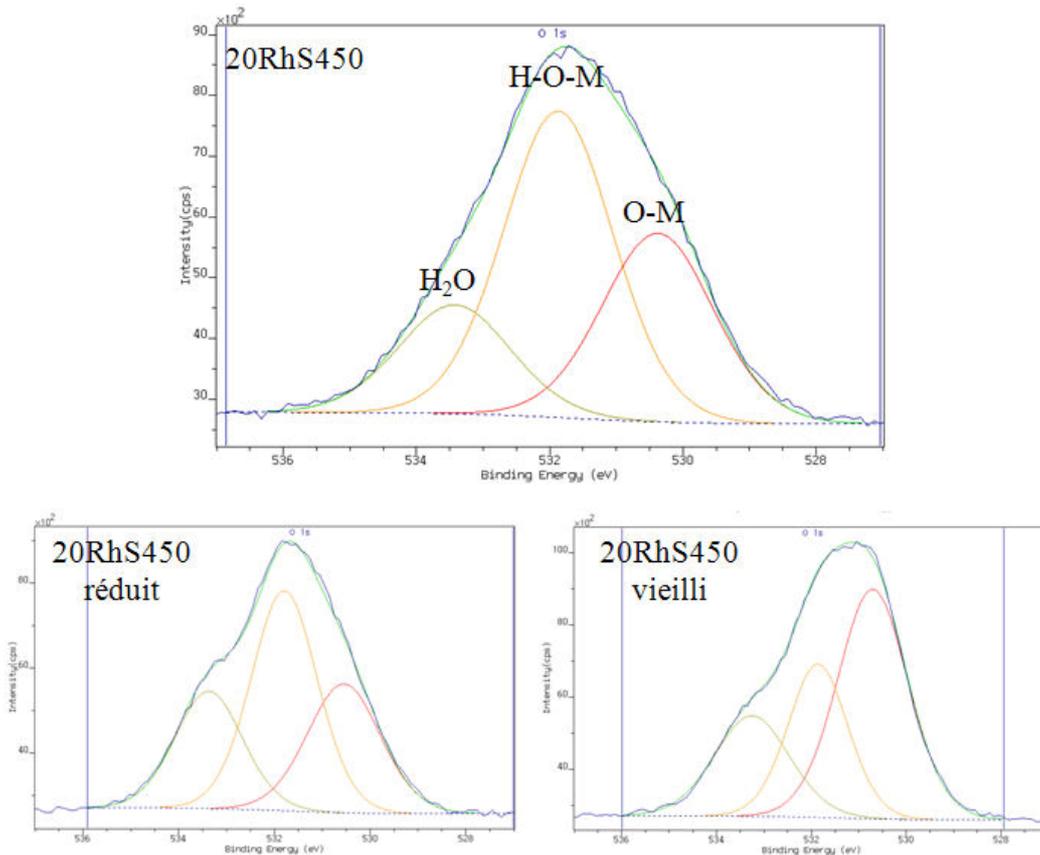


Figure III.3-9 : Analyses XPS et déconvolution de la raie O 1s des échantillons 20RhS450 après 1h, 5h, 48h ou 30 jours de vieillissement.

		Contributions de la raie O 1s					
		O-M		H-O-M		H ₂ O	
		Aire	%Aire	Aire	%Aire	Aire	%Aire
	-	5978	31,4	9562	50,3	3471	18,3
20RhS450	réduit	5330	29,6	8211	45,5	4488	24,9
	vieilli	10845	49,2	6134	27,8	5050	23,0

Tableau III.3-5: Parts relatives des différentes contributions de la raie O 1s des phases actives 20RhS450 (brute, réduite et vieillie quelque soit la durée) analysées par XPS.

Chapitre 3 : Comportement des phases actives sous atmosphère hydrothermale

Après calcination et après réduction de la phase active 20RhS450 calcinée, les trois contributions de la raie O 1s se retrouvent dans des proportions similaires à celles précédemment déterminées sur le spinelle commercial (Figure II.2-20 et Tableau II.2-6). En revanche, après vieillissement à 900°C sous atmosphère hydrothermale, on observe une nette diminution de la contribution associée aux liaisons H-O-M (hydroxyles de surface), alors que nous nous attendions à observer plutôt une augmentation de cette contribution et ainsi expliquer l'hypothèse du mécanisme de désactivation thermique par coalescence des particules de Rh en présence de vapeur d'eau.

Nous savons néanmoins que la surface spécifique des phases actives évolue avec le vieillissement : elle diminue de 30 m².g⁻¹ à 11,5 m².g⁻¹ (Figure III.2-1). On suppose d'autre part que les groupements H-O-M, tout comme l'eau physisorbée (H₂O), sont uniquement présents en surface des phases actives, à l'interface solide/gaz. Ainsi les contributions représentatives des liaisons en surface des phases actives diminuent en intensité lorsque la surface spécifique diminue. Les aires des différentes contributions associées aux groupements de surface (H-O-M et H₂O), rapportées à une surface spécifique de 30 m².g⁻¹, sont reportées dans la Tableau III.3-6. Ainsi, on remarque que la part de la contribution des liaisons H-O-M, qui est de 40% après avoir pris en considération une surface spécifique plus élevée, est toujours inférieure à celle mesurée précédemment sur la même phase active calcinée et réduite (respectivement 50,3% et 45,5%). On ne peut donc pas affirmer ici que l'évolution de surface spécifique est impliquée dans la distribution des différentes contributions à la raie O 1s.

	Surface spécifique m ² .g ⁻¹	Contributions de la raie O 1s					
		O-M		H-O-M		H ₂ O	
		Aire	% _{Aire}	Aire	% _{Aire}	Aire	% _{Aire}
20RhS450 vieilli	11,5	10845	49,2	6134	27,8	5050	23,0
	rapportée à 30	10845	27,1	16010	40,0	13181	32,9

Tableau III.3-6: Parts relatives des différentes contributions de la raie O 1s de la phase active 20RhS450 vieillie, rapportées à une surface spécifique de 30 m².g⁻¹.

Le taux d'hydroxylation des surfaces pour les phases actives vieilles est inférieur à celui mesuré sur les échantillons calcinés ou réduits, quel que soit la surface spécifique considérée. Nous remarquons néanmoins que le taux d'hydroxyles de surface après

vieillissement (27,8%, Tableau III.3-5) est proche de celui observé après calcination à 1000°C de la phase active 20RhS450 (29,1%, Tableau II.2-6). Le taux d'hydroxylation de surface du système Rh/spinelle dépendrait donc de la température du traitement thermique, plutôt que de la présence d'eau. La formation d'hydroxyles de surface ne permettrait donc pas d'expliquer directement la coalescence des particules de Rh.

III.3.3. Influence du vieillissement sur l'évolution des microstructures

Nous avons vu par caractérisation des températures de réduction sur les échantillons vieillis, ainsi que par analyses XPS de la surface de ces mêmes échantillons, qu'une solution solide est présente en surface. Cette solution solide apparaît après vieillissement sous vapeur d'eau, elle n'est pas présente avant vieillissement lorsque les échantillons sont calcinés à basse température. Nous supposons dès lors qu'elle est présente à l'interface entre les particules de rhodium et le support. L'apparition de cette solution solide est corrélée ci-après à une évolution flagrante des microstructures au cours du vieillissement.

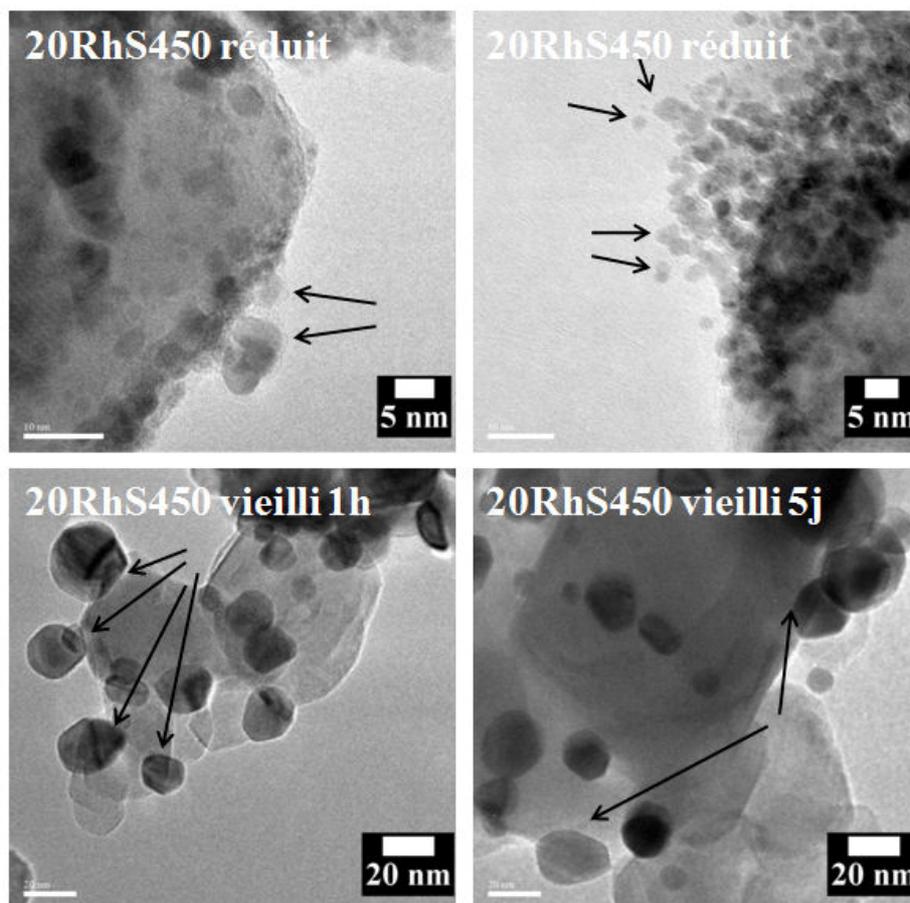


Figure III.3-10 : Évolution des microstructures au cours du vieillissement pour les phases actives 20RhS450.

Avant vieillissement, les micrographies des échantillons 20RhS450 réduits (Figure III.3-10) montrent des particules de rhodium assez sphériques, simplement déposées sur les grains de spinelle, et présentant une faible surface de contact avec ceux-ci. Après 1h de vieillissement sous atmosphère hydrothermale, les particules de rhodium ont coalescé mais leur morphologie a peu évolué (Figure III.3-10). Enfin, après 5j de vieillissement, on peut voir un changement important dans la forme des particules de rhodium qui ne sont plus sphériques, mais hexagonales (Figure III.3-10). Ces particules développent alors une surface de contact importante avec le spinelle : elles mouillent d'avantage le support.

Nous avons vu précédemment par analyse TPR des échantillons vieillis pendant 12h (Figure III.3-8) ainsi que par analyses XPS de la surface des phases actives 20RhS450 vieilles qu'une solution solide apparaît au cours du vieillissement. La solution solide est obtenue par réaction entre le rhodium et le spinelle. La réaction ne peut donc se produire qu'aux endroits où ces deux espèces sont présentes, *i.e.* à l'interface entre les particules de rhodium et leur support. En assimilant l'évolution morphologique des particules de rhodium à l'apparition de la solution solide, nous pouvons supposer que l'interface entre les particules de rhodium et le spinelle est constituée, après vieillissement des phases actives, d'une solution solide de type $MgAl_{2-x}Rh_{2x}O_4$.

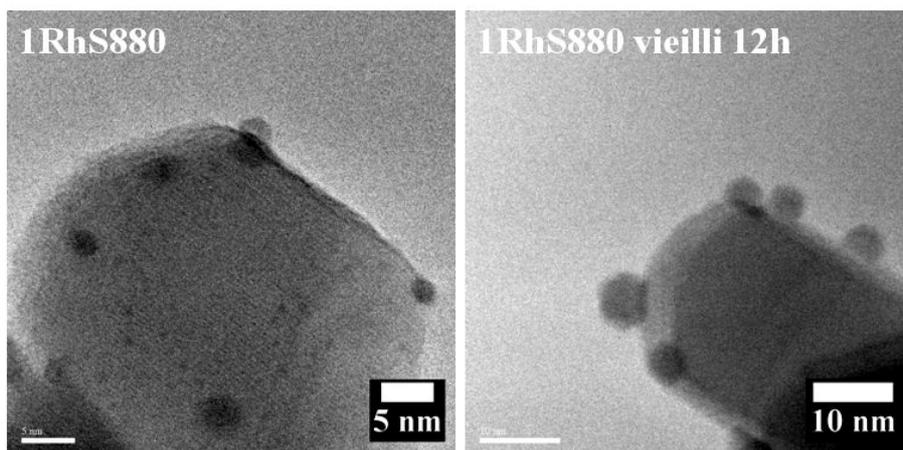


Figure III.3-11 : Évolution des microstructures au cours du vieillissement pour les phases actives 1RhS880 : après réduction (à droite) et après vieillissement (à gauche).

Nous nous sommes de ce fait intéressés à la microstructure des phases actives obtenues par réduction d'une solution solide à 1000°C, comme par exemple l'échantillon 1RhS880. Nous pouvons constater Figure III.3-11 que les particules de rhodium après réduction de la solution solide présentent déjà une forme hexagonale, développant ainsi une surface de contact importante avec le spinelle. On retrouve une microstructure similaire après vieillissement de cet échantillon. Au regard des images MET, la réduction d'une solution solide permet d'obtenir des morphologies similaires à celles obtenues après vieillissement sous vapeur d'eau.

Nous avons remarqué précédemment que la coalescence des particules métalliques pour les échantillons produits par réduction d'une solution solide est beaucoup moins importante que pour les échantillons obtenus par réduction d'oxyde de rhodium. D'autre part, la solution solide apparaissant au cours du vieillissement sur les échantillons 20RhS450 marque également la fin de la coalescence des particules de rhodium. Nous avons en effet pu mesurer que l'essentiel de la surface métallique est perdue dans la première heure de vieillissement. La solution solide, à l'interface entre les particules de rhodium et le support, agirait donc comme un ancrage chimique, limitant la coalescence des particules de rhodium.

III.4. Comportement des phases actives RhS' sous atmosphère hydrothermale

Nous venons de voir, par analyses de l'évolution des microstructures et des dispersions du rhodium sur les phases actives RhS, que les échantillons issues de la réduction de solutions solides de type $Mg_{1-x}Rh_xO$ ou $MgAl_{2-x}Rh_{2x}O_4$, *i.e.* 1RhS720 et 1RhS880, évoluent très peu après vieillissement sous atmosphère hydrothermale. Nous avons pu de plus constater que le vieillissement favorise la formation d'une interphase de type solution solide entre les particules métalliques de rhodium et le support de spinelle. Nous caractérisons à présent la stabilité de la phase active 20RhS'950 sous atmosphère hydrothermale par observation MET et chimisorption d'hydrogène.

Phases actives*	Durée de vieillissement	Dispersion en Rh	Surface spécifique métallique	Taille des particules de Rh (nm)	
	(h)	(%)	($m_{(Rh)}^2 \cdot g_{(Rh)}^{-1}$)	Chimisorption ^a	MET ^b
20RhS'950	0 (réduit)	15,8	13,8	7,0	2-5
	12	10,4	9,2	10,5	2-5 (10-15)

a : Chimisorption d'hydrogène (5% H₂/Ar).

b: Lorsque deux populations de tailles de particules ont été observées, les particules de plus grande taille sont indiquées entre parenthèse.

*: Les phases actives sont calcinées à 950°C sous air avant d'être réduites sous 3% H₂/Ar à 1000°C pendant 1h.

Tableau III.4-1: Influence du vieillissement sur la dispersion du Rh des phases actives 20RhS'950.

La réduction partielle de la solution solide, sur des échantillons tels que 20RhS'950, explique les faibles valeurs de dispersions métalliques mesurées et l'incohérence entre les résultats de chimisorption et les observations MET. On remarque néanmoins que la dispersion du rhodium évolue peu après vieillissement. Une part importante des particules de rhodium conserve un diamètre inférieur à 5 nm, avec toutefois quelques agglomérats de rhodium d'un diamètre compris entre 10 nm et 15 nm.

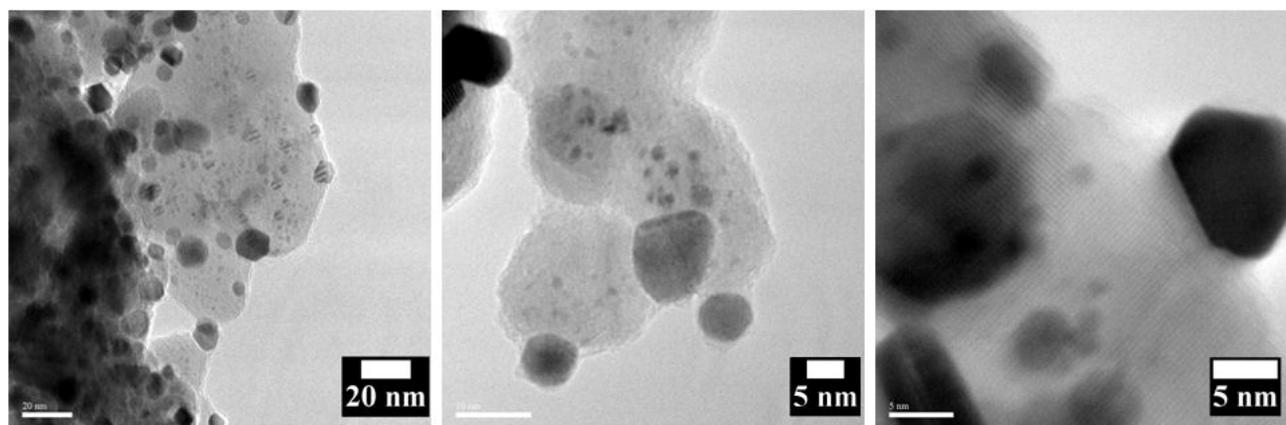


Figure III.4-1 : Images MET de la surface des phases actives 20RhS'950 réduites à 1000°C et vieilles sous atmosphère hydrothermale.

De plus, la forme des particules de rhodium est très similaire à ce qui a pu être observé précédemment sur les phases actives vieilles et/ou issues de la réduction d'une solution solide (Figure III.3-10, Figure III.3-11). Les particules de rhodium observables Figure III.4-1

semblent ancrées dans le spinelle. L'interface entre les particules et le support est plane et très large. On retrouve également des particules de rhodium de forme hexagonale.

Nous montrons ainsi une fois de plus que les particules de rhodium obtenues par réduction d'une solution solide présentent une microstructure bien différente de celles obtenues par réduction d'oxyde de rhodium. La faible évolution de la dispersion du rhodium après vieillissement de 20RhS'950 vient étayer l'hypothèse émise précédemment, selon laquelle la présence d'une solution solide, à l'interface entre les particules de rhodium et le spinelle, limite la coalescence des particules de rhodium par ancrage chimique.

III.5. Comportement des phases actives RhS_L sous atmosphère hydrothermale

Les phases actives préparées à partir de spinelle lavée ne comportent pas ou très peu d'hydroxydes de magnésium et d'aluminium en surface. En conséquence, nous avons vu précédemment par analyse des températures de réduction sur l'échantillon 1RhS_L880 que l'on forme majoritairement de l'oxyde de rhodium par calcination. L'objectif de l'étude présentée ci-après consiste à établir l'impact de l'absence de ces hydroxydes sur la stabilité des dispersions des particules de rhodium après vieillissement sous atmosphère hydrothermale.

Phases actives*	Durée de vieillissement (h)	Dispersion en Rh (%)	Surface spécifique métallique (m _(Rh) ² ·g _(Rh) ⁻¹)	Taille des particules de Rh (nm)	
				Chimisorption ^a	MET ^b
1RhS _L 500	0 (réduit à 300°C)	71,3	313,9	1,5	1,5-2,5
	12	20,7	91,2	5,3	5 (10)
1RhS _L 880	0 (réduit à 1000°C)	21,3	93,6	4,3	-
	12	16,1	70,77	6,8	-

a : Chimisorption d'hydrogène (5% H₂/Ar).

b: Lorsque deux populations de tailles de particules ont été observées, les particules de plus grande taille sont indiquées entre parenthèse.

*: Les phases actives sont calcinées à 500°C et 880°C sous air avant d'être réduites sous 3% H₂/Ar pendant 1h.

Tableau III.5-1: Influence du vieillissement sur la dispersion du Rh des phases actives 1RhS_L.

La dispersion du rhodium présent en surface des phases actives 1RhS_L est initialement très élevée après une calcination à 500°C, comme dans le cas des phases actives 1RhS. Cette

Chapitre 3 : Comportement des phases actives sous atmosphère hydrothermale

dispersion diminue fortement après un vieillissement de 12h sous atmosphère hydrothermale. Elle passe ainsi de 71,3% à 20,7%.

Pour rappel, la dispersion du rhodium sur les phases actives 1RhS500 est de 23,5% après vieillissement (Tableau III.3-2). L'absence des précurseurs du spinelle en surface de la poudre sur les phases actives 1RhS_L ne semble donc pas influencer la dispersion du rhodium après vieillissement.

La dispersion initiale des phases actives 1RhS_L calcinées à 880°C et réduite à 1000°C est assez faible (21,3%). Nous avons pu constater précédemment (Cf. paragraphe II.4.2.2, Tableau II.4-1, Figure II.4-2) que cet échantillon doit être réduit à 1000°C car il comporte une part de solution solide. Nous constatons que la dispersion après vieillissement (16,1%) est peu différente de celle mesurée avant vieillissement. Cette remarque vient étayer l'hypothèse d'un ancrage chimique de type solution solide, qui diminue la mobilité des particules de rhodium et favorise ainsi de bonnes dispersions.

La phase active 1RhSL500 est observée par MET après vieillissement (Figure III.5-1).

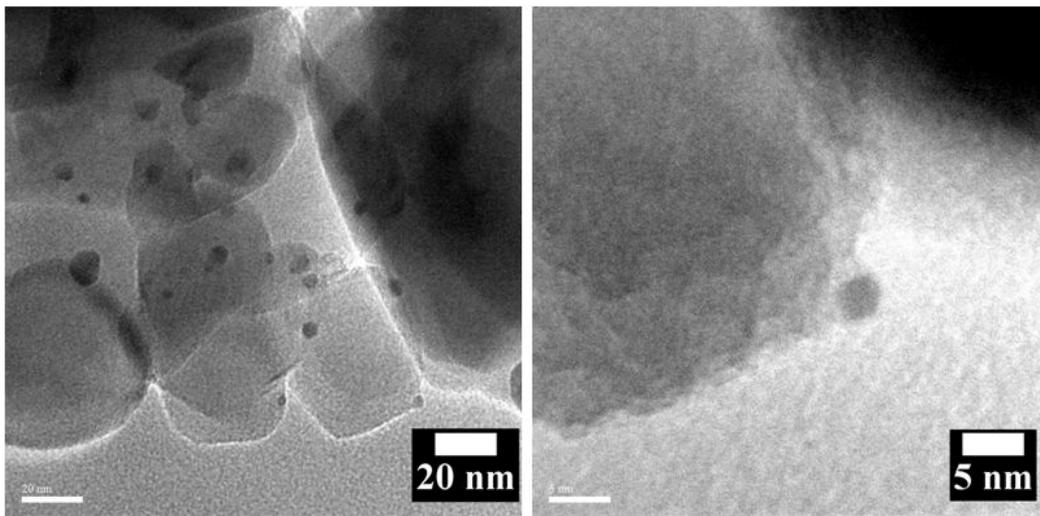


Figure III.5-1 : Images MET de l'échantillon 1RhS_L500 vieilli.

D'une part, les particules de rhodium en surface du spinelle lavé vieilli (Figure III.5-1) coalescent de la même manière que les phases actives 1RhS (Figure III.3-5). Des particules de rhodium d'un diamètre moyen égal à 10 nm se forment comme pour les phases actives 1RhS. Ces particules cohabitent avec des particules de rhodium de diamètre inférieur.

D'autre part, les particules de rhodium ont la même forme que celles observées sur les échantillons 20RhS et 1RhS vieillis. Celles-ci semblent ancrées dans le support, comme on peut le voir sur la micrographie de gauche Figure III.5-1.

L'absence d'hydroxydes de magnésium et d'aluminium en surface du spinelle ne semble donc pas modifier la stabilité des particules de rhodium.

Les mesures de chimisorption et les observations directes sont corrélées à l'évolution de la composition de l'échantillon après vieillissement analysée par TPR (Figure III.5-2).

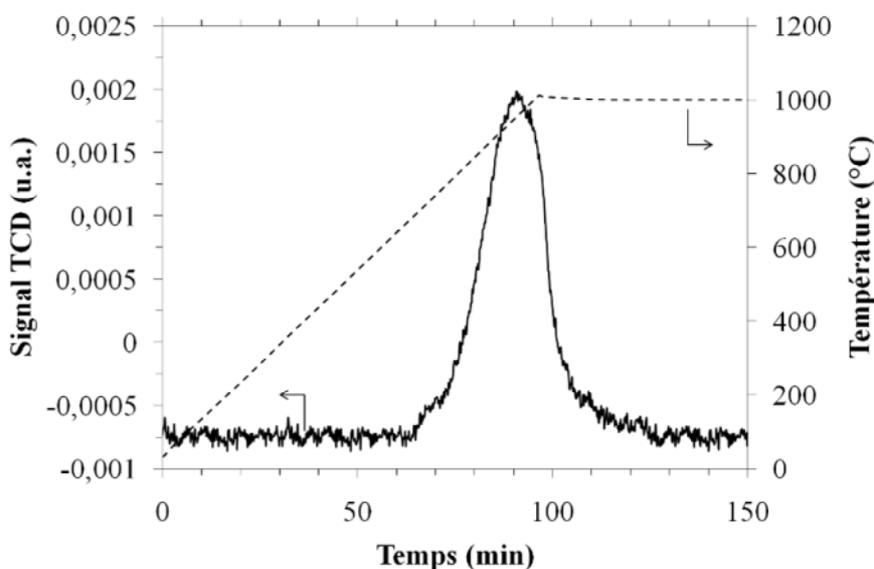


Figure III.5-2 : Analyse TPR d'une phase active 1RhS_L vieillie sous atmosphère hydrothermale à 900°C pendant 12h sous pression atmosphérique.

L'analyse TPR des phases actives 1RhS_L vieilles sous atmosphère hydrothermale révèle la présence de solution solide. En observe en effet Figure III.5-2 un pic de réduction entre 700°C et 1000°C, de faible intensité. Ce pic est attribué à la réduction d'une solution solide formée par réaction entre les particules de rhodium et le spinelle. Ce composé est localisé à l'interface entre le rhodium et le support. L'évolution est donc similaire à ce qui a été observé dans le cas des phases actives RhS, préparées à partir de spinelle commercial, *i.e.* possédant des précurseurs de types hydroxydes d'aluminium et de magnésium en surface. L'absence de ces précurseurs du spinelle sur la poudre lavée ne semble donc pas gêner la formation d'une interphase de type solution solide au cours du vieillissement hydrothermal.

III.6. Conclusion

Les différentes phases actives préparées dans le cadre de la thèse par dispersion de rhodium sur des supports pulvérulents de spinelle ou de précurseurs de spinelle ont été vieilles sous atmosphère hydrothermale. L'évolution de la dispersion du rhodium au cours du vieillissement ainsi que l'évolution de la composition du système Rh/spinelle nous a permis d'optimiser la formulation et la préparation de la phase active pour une application dans le procédé de vaporeformage.

Concernant la préparation des phases actives et leur caractérisation avant vieillissement, nous avons pu voir en conclusion du Chapitre 2 que l'on obtient de bonnes dispersions en Rh associées à des surfaces métalliques importantes par réduction de quantités importantes d'oxyde de rhodium calciné à températures modérées, *e.g.* 20RhS500. Après vieillissement, nous pouvons affirmer que :

- i.* Une teneur élevée en rhodium favorise la coalescence de celui-ci,
- ii.* Les particules de rhodium obtenues par réduction d'oxyde de rhodium coalescent d'avantage que celles obtenues par réduction d'une solution solide Mg-Rh ou Mg-Al-Rh,
- iii.* La coalescence des particules de rhodium est limitée dans le temps, au cours du vieillissement,
- iv.* Une solution solide apparaît au cours du vieillissement, à l'interface entre les particules de rhodium et le spinelle
- v.* Et enfin, cette solution solide apparaissant au cours du vieillissement n'est pas due aux hydroxydes de magnésium et d'aluminium présents en surface de la poudre.

Il s'avère donc que la présence d'une solution solide à l'interface entre les particules de rhodium et le spinelle limite la coalescence dans le temps sous vapeur d'eau à 900°C. Cette solution solide apparaît naturellement au cours du vieillissement. Nous avons vu qu'il est également possible de former une solution solide par calcination des phases actives 20RhS à 1050°C.

Chapitre 3 : Comportement des phases actives sous atmosphère hydrothermale

Néanmoins, une température de calcination élevée favorise aussi la coalescence de l'oxyde de rhodium. Nous avons montré qu'il est possible de former une solution solide dès la préparation de la phase active, à des températures de calcination bien inférieures.

Il existe deux possibilités pour créer une telle solution solide :

- i.* En introduisant des précurseurs, *e.g.* les hydroxydes de magnésium et d'aluminium, favorisant la formation d'une solution solide au cours de la calcination,
- ii.* En synthétisant directement une solution solide par mélange des précurseurs de la phase spinelle.

Chapitre IV. Elaboration des mousses d'alumine

IV.1. Introduction

Nous développons ici la technique de fabrication utilisée pour produire des mousses d'alumine à porosité ouverte et à taille de pores contrôlées. Cette technique est largement inspirée de la littérature. Elle a été néanmoins adaptée aux exigences du procédé de vaporeformage. Ainsi, les mousses d'alumine sont produites aux cotes des réacteurs tubulaires. D'autre part des gradients de porosité ont été conçus, en réponse aux gradients de température observés au sein du lit catalytique. Les mousses d'alumine produites sont caractérisées afin de déterminer si elles peuvent être utilisées comme support de catalyseur dans le cadre du projet BioH2Gen. Nous nous focalisons tout particulièrement sur la tenue mécanique des mousses d'alumine, leurs comportements sous atmosphère hydrothermale et en termes de pertes de charges.

IV.1.1. Introduction à la fabrication des mousses céramiques

Plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour produire des mousses céramiques à porosité ouverte [184-189].

Trois méthodes sont particulièrement bien adaptées. Elles ont recours à :

- (i) L'utilisation de porogènes (*'sacrificial template'*).
- (ii) L'utilisation de monomères qui polymérisent en libérant des gaz dans une barbotine céramique (*'direct foaming'*),
- (iii) L'utilisation d'un support d'imprégnation possédant une architecture de type mousse (*'replica templating'*)

La méthode (i) utilise un empilement de porogènes pour générer la porosité au sein de la matrice céramique.[184, 189] Les porogènes sont des particules de taille contrôlée, d'origine synthétique (*e.g.* des sphères de polystyrène, des billes d'alginate de sodium ou des gels de silice) ou naturelle (*e.g.* des copeaux de bois). Ils sont éliminés par pyrolyse lors de l'étape de déliantage pour créer la porosité. Les porogènes sont généralement mis en œuvre de deux manières différentes. Ils peuvent être mélangés directement à une barbotine céramique : le composite porogène/céramique est alors mis en forme avant d'être séché, calciné et densifié. Les porogènes peuvent être également empilés de manière contrôlée, avant qu'une barbotine céramique ne soit coulée sur l'empilement. La porosité est dans ce cas directement contrôlée par l'empilement initial des porogènes.

Chapitre 4 : Elaboration des mousses d'alumine

Néanmoins, cette technique nécessite l'emploi de volumes importants de porogènes : près de 40% vol est généralement nécessaire pour l'obtention d'une matrice céramique à porosité ouverte.

La méthode (ii) crée la porosité par la génération d'un gaz issu de la réaction de polymérisation de monomères dans une suspension céramique. Les bulles de gaz, piégées dans la matrice céramique, créent la porosité de la structure après séchage, déliantage du polymère et densification de la matrice.[184, 188, 189] La méthode (ii) permet la création de mousses céramiques par voie directe et sans avoir recours à une structure porogène. La porosité est néanmoins difficile à contrôler. Il est en effet fréquent d'obtenir une large distribution de taille de pores. Une fraction de la porosité peut de plus rester fermée.

La méthode (iii) est très certainement la plus employée aujourd'hui pour fabriquer des mousses céramiques à porosité ouverte.[184-200] Ce procédé, décrit pour la première fois en 1963 par Schwartzwalder et Somers [198], consiste à reproduire un motif déjà défini par ailleurs. Une mousse constituée d'un matériau pyrolysable, comme par exemple une mousse polyuréthane, est imprégnée d'une suspension céramique. Ce support peut être imprégné de deux manières différentes :

- ✓ Il peut être totalement imprégné par une suspension céramique. La porosité est alors créée par le départ des organiques qui constituent le support pyrolysable. On obtient dans ce cas la reproduction en négatif du support organique.
- ✓ La mousse organique peut également être imprégnée de manière contrôlée afin de laisser ouverte la porosité. On obtient par cette méthode la réplique exacte du support organique.

La mousse imprégnée est successivement séchée, les organiques présents sont pyrolysés puis la matrice céramique est densifiée. Dans le cas où l'on cherche à obtenir une mousse céramique par réplique du support pyrolysable, la taille des pores est imposée par celle du support. Cette technique (iii) est aujourd'hui assez aboutie et plusieurs brevets décrivent ce procédé de fabrication.[190-193, 195-200]

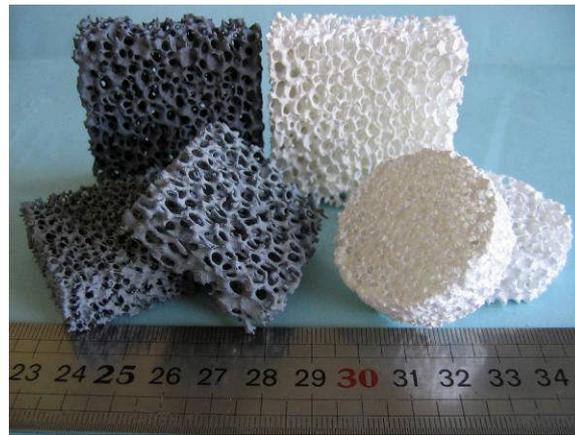


Figure IV.1-1 : Exemples de mousses céramiques commerciales.

De nombreuses entreprises commercialisent aujourd'hui des mousses céramiques. Une liste non-exhaustive de ces entreprises est donnée Tableau IV.1-1. Quelques exemples de mousses céramiques sont présentées Figure IV.1-1.

Entreprises	Pays	Nature des mousses	Références
Aluminium Martigny	France	Al ₂ O ₃ , SiC	[201]
Selee Corporation	Etats-Unis	Al ₂ O ₃ , SiC, ZrO ₂ -MgO	[202]
Good Fellow Ltd	Grande-Bretagne	Al ₂ O ₃ , SiC	[203]
Drache GmbH	Allemagne	Al ₂ O ₃ , SiC, ZrO ₂ -MgO	[204]
VHG GmbH	Allemagne	Al ₂ O ₃ , SiC	[205]
Lanik	Pologne	Al ₂ O ₃ , SiC, ZrO ₂ -MgO, C	[206]

Tableau IV.1-1 : Fabricants de mousses céramiques.

Les mousses céramiques sont aujourd'hui principalement utilisées comme filtres pour les métaux fondus, en sidérurgie. Les oxydes métalliques employés (SiC, Al₂O₃, ZrO₂) confèrent à ces mousses la réfractarité nécessaire à cette application à très haute température. Les mousses céramiques produites sont très poreuses (60% à 95%). Elles présentent de plus une tortuosité élevée. Ces caractéristiques en font un support de choix pour la catalyse hétérogène.[132-134, 137-139] Les mousses céramiques commerciales sont principalement fabriquées par imprégnation contrôlée d'une mousse synthétique pyrolysable par la voie (iii). Nous utilisons ce même procédé de fabrication pour la fabrication de nos mousses d'alumine.

IV.1.2. Fabrication et caractérisation des mousses d'alumine

Dans le cadre de la thèse, les mousses d'alumine ont été préparées par le procédé d'imprégnation utilisant la réplique d'une mousse pyrolysable. Nous présentons ci-après les différents paramètres clés pour une fabrication par ce procédé. Les différentes étapes sont illustrées par des photographies présentées Figure IV.1-2.

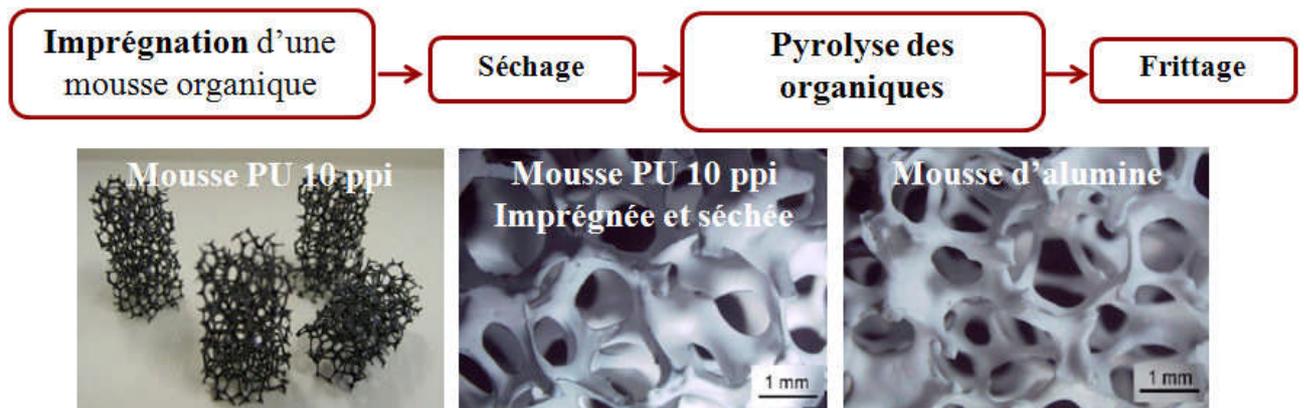


Figure IV.1-2 : Les principales étapes de la fabrication d'une mousse d'alumine, ici à partir d'un support polyuréthane (PU).

Avant de présenter le protocole de fabrication des mousses d'alumine, nous définissons quelques grandeurs caractéristiques des mousses fabriquées.

IV.1.2.1. Grandeurs caractéristiques des mousses d'alumine

La taille des pores des mousses PU utilisées comme support d'imprégnation est commercialement désignée par l'unité ppi (*pore per inch*). Il s'agit d'une mesure linéaire indicative du nombre de pores par unité longueur (*inch*). Par extension, nous dirons qu'une mousse d'alumine présente des pores de taille 10 ppi si elle est fabriquée à partir d'un support dont la taille des pores est de 10 ppi.

Nous définissons une valeur appelée taux d'imprégnation comme représentant la quantité de suspension déposée lors d'une étape d'imprégnation. Le taux d'imprégnation (τ_i) est défini comme suit :

$$\tau_i = \frac{m_{imp}}{m_{imp} + m_{PU}}$$

Chapitre 4 : Elaboration des mousses d'alumine

avec m_{PU} la masse du support en PU et m_{imp} la masse de la mousse PU imprégnée de suspension et séchée.

Nous définissons également la masse volumique de la mousse d'alumine densifiée (ρ_i), calculée de la manière suivante :

$$\rho_i = \frac{4 \cdot m_i}{H_i \cdot \pi \cdot D_i^2}$$

avec m_i la masse de la mousse d'alumine, H_i sa hauteur moyenne et D_i son diamètre moyen.

Enfin, la porosité apparente de la mousse d'alumine (φ_i) est calculée comme étant le ratio entre la masse volumique de la mousse (ρ_i) et la masse volumique théorique de l'alumine (3,98 g.mL⁻¹).

$$\varphi_i = \frac{\rho_i}{\rho_{Al_2O_3}}$$

IV.1.2.2. Choix du support d'imprégnation

Le support d'imprégnation est l'architecture de base utilisée pour la fabrication d'une mousse céramique. La géométrie, la porosité de la mousse céramique et dans une certaine mesure la résistance mécanique dépendent directement du choix du support pyrolysable.[187-189]

Plusieurs critères interviennent dans le choix des supports d'imprégnation :

- (i) La souplesse et l'élasticité,
- (ii) L'hydrophobicité de surface,
- (iii) La température de décomposition thermique.

En effet, l'imprégnation se fait bien souvent par compression de la mousse immergée dans la suspension. La mousse doit donc être suffisamment souple pour être comprimée et elle doit être élastique afin de retrouver sa forme initiale une fois imprégnée. De plus, la suspension doit être retenue sur les brins de mousse avant séchage. La nature même des suspensions utilisées, qui sont souvent formulées sur une base aqueuse, et la surface des mousses imprégnées, de nature organique, n'est pas favorable à une bonne mouillabilité. Enfin, après imprégnation et séchage, le support est pyrolysé.

Chapitre 4 : Elaboration des mousses d'alumine

Il doit se décomposer sans générer de contraintes (*e.g.* des dégagements gazeux créant des surpressions), auquel cas des fissures se créent au sein des branches de mousses qui fragilisent la structure après densification.

Ainsi, plusieurs supports peuvent être choisis, selon le mode d'imprégnation retenu et selon la formulation de la suspension utilisée. Les mousses polymériques peuvent être composées de polystyrène (PS), de polyuréthane (PU), de polychlorure de vinyle (PVC), de cellulose ou de latex.[187-189] Des mousses dites pré-céramiques, comme les mousses en polysilane ou en polycarbosilanes, peuvent également être utilisées associées à une suspension de silice, pour produire des mousses en carbure de silicium.[207] Les supports les plus utilisés sont souvent un dérivé du PU. Ces supports sont souples et se décomposent thermiquement sans générer de contraintes (pour de faibles vitesses de montée en température).[187-189] Une étude de mouillabilité de la surface des mousses PU par des suspensions aqueuses a montré que toutes les formulations de PU ne sont pas équivalentes.[186] Ainsi, il est préférable d'utiliser un PU de type ester. Quelques auteurs ont même essayé de modifier les propriétés de surface des mousses PU utilisées. Ils ont ainsi rendu la surface des mousses hydrophile par des lavages successif avec des sols de silice.[208] D'une manière générale, l'utilisation d'agents mouillants, appliqués directement sur la mousse ou introduits dans la suspension céramique, permet de rendre l'imprégnation plus homogène.[209, 210]

Nous utilisons donc des mousses PU de type ester pour la fabrication de nos mousses d'alumine. Ces mousses PU sont achetées directement auprès des fabricants. Deux fabricants européens ont été démarchés à cet effet (Tableau IV.1-2). La principale caractéristique qui différencie les mousses PU utilisées est la taille des pores (en ppi). Les mousses de taille de pores 10, 20 et 30 ppi proviennent de Recticel alors que les mousses 5 ppi proviennent de Caligen. Un exemple de mousse PU utilisées est présenté Figure IV.1-3.

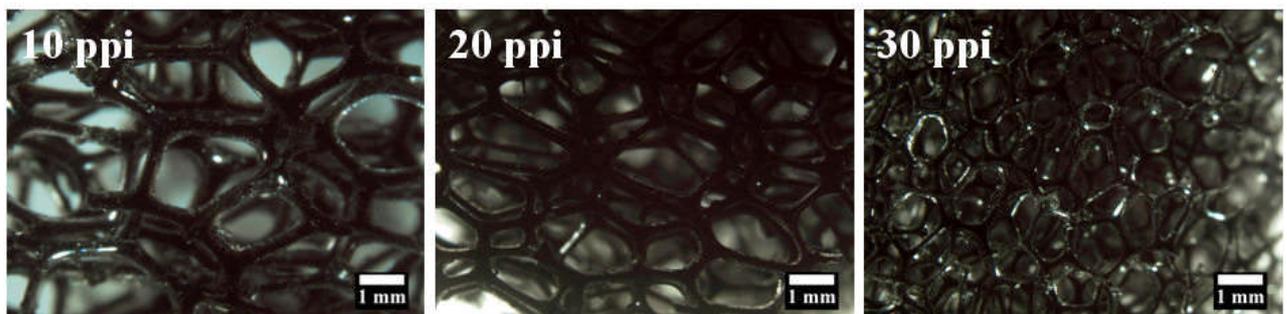


Figure IV.1-3 : Mousses PU de différentes tailles de pores (Bulpren®, Recticel).

Entreprises	Pays	Noms commerciaux	Caractéristiques	Références
Recticel	Belgique	Bulpren® type S	mousses PU type ester large gamme de taille de pores (10-80 ppi)	[211]
Caligen Europe BV (groupe VITA)	Pays-Bas	Calipore®	mousses PU type ester large gamme de taille de pores dont 5 ppi	[212]

Tableau IV.1-2 : Les fabricants des mousses PU utilisées pour la fabrication des mousses d'alumine.

Les mousses sélectionnées sont livrées sous forme de blocs de plusieurs mètres cubes. Ils doivent être découpés au format désiré. La découpe se fait au fil abrasif (Plastiform's, France). Différentes tailles et formes de mousses sont retenues, selon l'application visée. Les catalyseurs supportés fabriqués sont en effet testés dans des réacteurs de taille différente.

Nous utilisons généralement des cylindres de mousses d'un diamètre approprié aux cotes des réacteurs tubulaires, en tenant bien entendu compte du retrait au frittage des mousses d'alumine.

Il est à noter que des mousses de géométrie conique et des empilements cylindriques de mousses à gradient de porosité sont également employés pour produire des catalyseurs supportés à gradients de porosité.

IV.1.2.3. Formulation de la suspension d'alumine pour l'imprégnation

Les suspensions céramiques utilisées pour l'imprégnation des mousses PU sont constituées de poudre désagglomérée et dispersée de manière homogène le plus souvent dans l'eau. La formulation de la suspension doit être optimisée afin de faciliter le procédé d'imprégnation des mousses PU. Une quantité importante de suspension doit être déposée sur le support dès la première imprégnation. Pour ce faire, le premier paramètre à prendre en considération est la teneur en poudre dans la suspension. Plus la teneur en poudre est élevée plus le taux d'imprégnation est important dès la première imprégnation. Néanmoins, augmenter la teneur en poudre tend à augmenter la viscosité de la suspension, comme le montre la Figure IV.1-4.

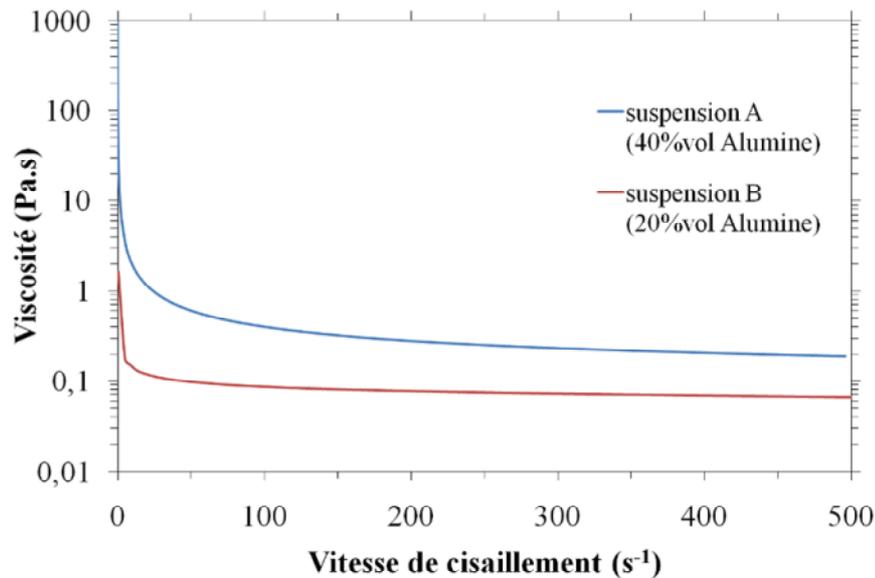


Figure IV.1-4 : Évolution de la viscosité de la suspension en fonction de la teneur en poudre.

Deux suspensions contenant des teneurs différentes en alumine sont utilisées pour l'imprégnation des mousses PU (suspension A) et pour la post-imprégnation de mousses d'alumine séchées ou pré-frittées (suspension B), selon le protocole qui sera détaillé au paragraphe IV.1.3.2 (L'impact du procédé de fabrication sur la résistance mécanique).

Des additifs organiques sont couramment ajoutés aux suspensions afin de leur conférer les propriétés désirées.

On distingue plusieurs types d'additifs :

- (i) Les dispersants,
- (ii) Les liants,
- (iii) Les agents mouillants,
- (iv) Les anti-moussants.

Les dispersants (i) préviennent l'agglomération des particules céramiques en suspension.[213-215] Ils se fixent en surface des poudres en suspension et stabilisent les dispersions par création de forces répulsives entre les particules. On recense plusieurs types de dispersant selon le mécanisme de répulsion invoqué. Les dispersants électrostatiques sont des polymères chargés qui greffés à la surface des poudres créent des charges

Chapitre 4 : Elaboration des mousses d'alumine

électrostatiques.[214, 215] Plus les charges de surface sont importantes, plus les particules se repoussent, prévenant ainsi tout risque d'agglomération.

Les dispersants stériques sont des polymères à longues chaînes qui s'adsorbent en surface des poudres et génèrent un encombrement stérique qui inhibe également l'agglomération.[216] Une dernière catégorie de dispersants qui cumule ces deux propriétés est dite électro-stérique. Dans le cadre d'une utilisation pour des suspensions aqueuses d'alumine fortement concentrées, nous employons un polymère de polyméthacrylate de sodium (sel de sodium de l'acide 2-méthyl-2-propénoïque, noté PMAA), dispersant électrostérique qui s'adsorbe sur la surface des particules d'alumine qu'il charge négativement par l'intermédiaire des groupements carboxylates.[214, 215] Nous utilisons de préférence un dispersant commercial contenant le PMAA, le Darvan® C (R.T. Vanderbilt Company Inc., États-Unis).

Les liants (ii) servent à maintenir une cohésion au sein du dépôt de poudre après séchage du solvant. Plusieurs types de liants sont mentionnés dans la littérature pour l'imprégnation de mousses. On distingue les liants organiques et les liants inorganiques. Les liants organiques présentent l'avantage d'être entièrement éliminés au cours du déliantage alors que les liants inorganiques restent piégés dans le dépôt céramique. Les liants inorganiques sont cependant utiles lorsqu'il est nécessaire de consolider le dépôt au cours du cycle thermique avant densification. Ils permettent en effet de ponter les grains de poudre jusqu'à des températures élevées, c'est à dire jusqu'à la température de décomposition des hydroxyles qui lient les sols inorganiques.

Qu'ils soient organiques ou inorganiques, le principe reste le même : les liants sont physisorbés en surface des grains de poudre et relient les grains entre eux. Dans le cas des liants organiques, des polymères à longues chaînes sont utilisés. Dans le cas des liants inorganiques, ce sont les liaisons hydrogènes qui forment le réseau qui, tout comme dans le cas des polymères, lie les grains entre eux.

Les liants peuvent également conférer une rhéologie particulière aux suspensions. Ainsi, la présence de liants inorganiques formant des liaisons hydroxyles tend à augmenter la viscosité des suspensions. Le même phénomène est observé pour les liants organiques comme le PVA, utilisé dans la formulation de nos suspensions d'imprégnation (Figure IV.1-5).

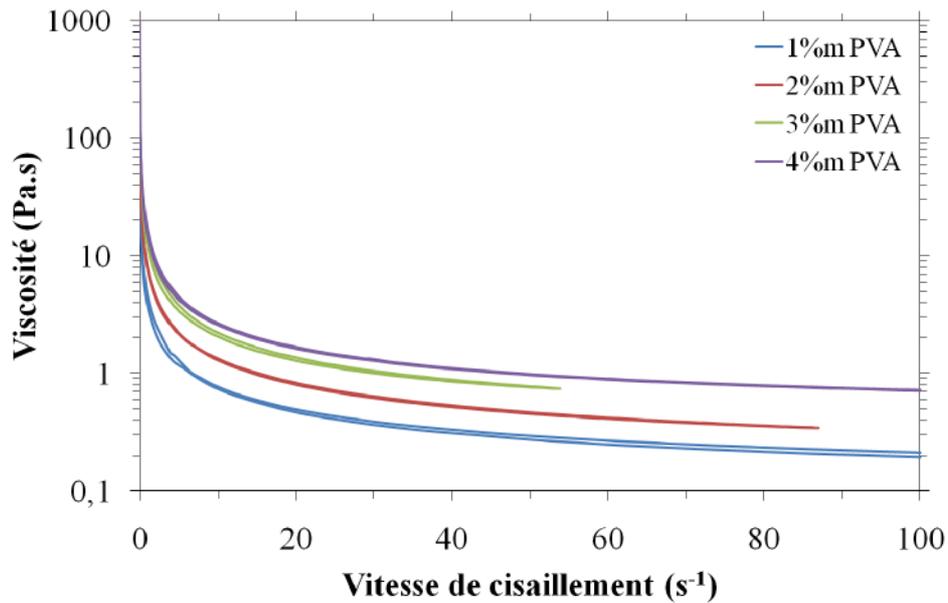


Figure IV.1-5 : Évolution de la viscosité en fonction du gradient de cisaillement et du pourcentage massique de liant

Les liants inorganiques ont été les premiers utilisés dans les formulations de suspensions pour l'imprégnation de mousses. Ainsi divers auteurs ont fait usage des silicates de sodium ou de potassium, des orthophosphates d'aluminium ou des gels d'hydroxyde d'aluminium ou de silicium. [191, 192, 198, 200]. L'utilisation des liants organiques comme le polyoxyde d'éthylène (PEO) [185] et l'alcool polyvynilique (PVA) est plus récente [210].

Dans nos suspensions d'alumine pour l'imprégnation, nous utilisons une formulation commerciale à base de PVA (Optapix® PAF 35, Zschimmer & Schwarz GmbH, Allemagne).

Enfin, des agents mouillants et des anti-moussants sont ajoutés en très faibles quantités afin d'optimiser les propriétés de la suspension d'alumine. Les agents mouillants diminuent la tension de surface et permettent d'augmenter la quantité de suspension déposée dès la première imprégnation. Un copolymère polyether/polysiloxane (BYK® 348, Byk Chemie GmbH, Allemagne) est utilisé dans la formulation de nos suspensions. L'anti-moussant empêche quant à lui la formation de bulles d'air dans la suspension, pendant l'imprégnation de la mousse PU. Un mélange d'alcools possédant de longues chaînes carbonées (Contraspum®, Zschimmer & Schwarz GmbH, Allemagne) est utilisé dans nos suspensions d'alumine.

Chapitre 4 : Elaboration des mousses d'alumine

Au final, deux formulations de suspensions ont été retenues après des tests préliminaires d'imprégnation. La formulation « suspension A » permet la première imprégnation de la mousse PU. Sa composition est décrite dans la Tableau IV.1-3. La suspension est formulée en milieu aqueux (60%vol d'eau) et est chargée à 40%vol en alumine. L'alumine utilisée est commercialement disponible sous la référence CT3000SG® (Almatis GmbH, Allemagne). L'alumine se présente sous la forme d'une poudre agglomérée de surface spécifique $7,80 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, le diamètre moyen des agglomérats étant compris entre $0,5 \mu\text{m}$ (d_{50}) et $2,0 \mu\text{m}$ (d_{90}). Les principaux additifs sont le dispersant et le liant, qui représentent respectivement 2% massique et 4% massique de la masse d'alumine en suspension. Les additifs minoritaires sont l'agent mouillant (0,05% massique) et l'antimoussant (0,1% massique).

Produits	Composition des produits	Distribution volumique	Distribution massique
	(% m)	(% vol)	(% m/Al ₂ O ₃)
	99,8% Al ₂ O ₃		
Alumine	MgO (0,04%), Na ₂ O (0,03%), Fe ₂ O ₃ (0,015%), SiO ₂ (0,015%), CaO (0,015%)	40%	-
Eau	-	60%	-
Darvan®C	25% PMAA	-	2%
Optapix®PAF 35	35% PVA	-	8,6%
Contraspum®	-	-	0,1%
BYK®348	-	-	0,05%

Tableau IV.1-3 : Formulation de la suspension A de première imprégnation.

La deuxième suspension (suspension B) est obtenue en diluant deux fois la suspension A. Elle est utilisée pour une éventuelle seconde imprégnation (post-imprégnation sur mousse déjà imprégnée et séchée ou sur mousse imprégnée une première fois, séchée, déliantée et préfrittée). Le but de cette post-imprégnation est d'augmenter le taux d'imprégnation et/ou de renforcer les propriétés mécaniques des mousses. Plus fluide que la suspension A, elle permet d'imprégner la porosité de la mousse rigidifiée par le premier dépôt de suspension ou le déliantage/préfrittage et donc impossible à compresser. Dans ce cas l'élimination de l'excès de suspension se fait par simple gravité.

Les suspensions A et B sont préparées par désagglomération de la poudre d'alumine, en présence des différents additifs, à l'aide d'un broyeur-mélangeur planétaire (Fritsch

Pulverisette 5® (Fritsch GmbH, Allemagne), pendant 4h à 200 tr.min⁻¹. Les suspensions sont ensuite conservées sous agitation à l'aide de rouleaux.

IV.1.2.4. Méthodologie d'imprégnation

Les mousses d'alumine sont préparées par imprégnation des supports PU. A l'échelle du laboratoire, l'imprégnation des mousses PU est simple. Le support à imprégner étant souple et élastique, il reprend sa forme initiale après déformation. Les mousses utilisées se comportent comme des éponges : il suffit de comprimer manuellement la mousse PU immergée dans la suspension A, puis de relâcher la pression et de laisser la mousse aspirer la suspension, qui remplit alors intégralement la porosité du support. Une fois le support imprégné, les pores sont totalement comblés par la suspension. La mousse est alors comprimée légèrement afin d'éliminer l'excès de suspension, ce qui permet également de distribuer de manière homogène la suspension dans le corps de la mousse. La quantité de suspension éliminée en comprimant la mousse imprégnée permet de contrôler le taux d'imprégnation de la mousse. Le taux d'imprégnation peut être également contrôlé en imprégnant plusieurs fois un même support après une étape intermédiaire de séchage. Le taux d'imprégnation de la mousse peut être directement corrélé à la porosité apparente de celle-ci (Figure IV.1-6). Ainsi, plus le taux d'imprégnation augmente, plus la porosité apparente de la mousse d'alumine obtenue après les étapes successives d'imprégnation, de séchage, de pyrolyse et de densification est faible. De façon à assurer une fabrication reproductible des mousses d'alumine, le taux d'imprégnation est systématiquement contrôlé par pesée des échantillons imprégnés.

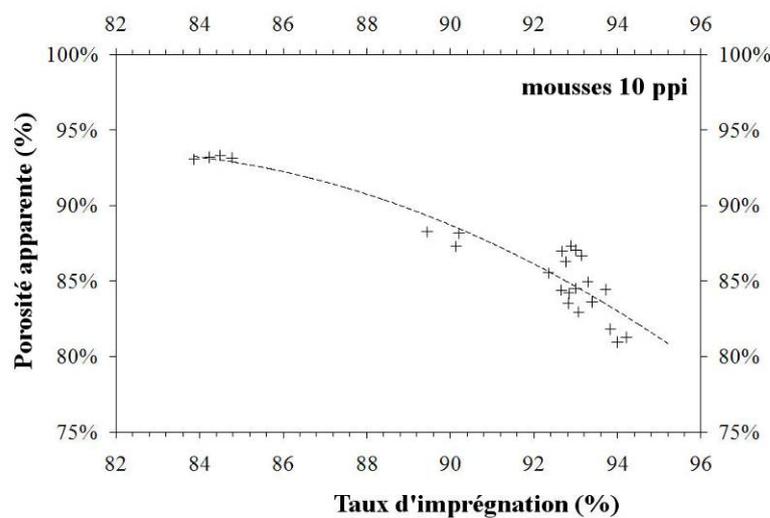


Figure IV.1-6 : Évolution de la porosité apparente des mousses d'alumine en fonction du taux d'imprégnation.

A l'échelle semi-industrielle, l'imprégnation n'est pas aussi simple. Les mousses sont immergées à l'aide d'un panier dans une suspension d'alumine très diluée. Les mousses ne sont pas compressées pour évacuer l'excédent de suspension : la faible viscosité permet à celle-ci de s'écouler par gravité. L'opération peut être répétée après un séchage intermédiaire, afin d'obtenir le taux d'imprégnation désiré. Cette méthode, qui n'est pas d'avantage développée ici, présente l'avantage d'être automatisable.

Deux types d'imprégnation sont utilisés pour la préparation des mousses d'alumine :

- une imprégnation dite simple, réalisée en une seule étape. Le support PU est imprégné avec la suspension notée A avant d'être séchée. La mousse imprégnée est alors déliantée et densifiée par frittage de l'alumine.
- une imprégnation dite multi-étapes, réalisée en deux étapes. Après une première imprégnation simple, la mousse d'alumine est pré-frittée (1100°C-1300°C). La mousse est alors réimprégnée avec une suspension diluée notée B, avant d'être séchée. Après déliantage des additifs organiques présents dans la suspension la mousse réimprégnée est densifiée. Les avantages de cette multi-imprégnation sont présentés au paragraphe IV.1.3.2.

L'étape cruciale, dans la préparation des mousses céramiques par répliation d'un support, consiste à libérer la porosité en évacuant l'excès de suspension. Si la porosité n'est pas vidée de la suspension qui l'obstrue à l'étape d'imprégnation, il est impossible d'obtenir une mousse à porosité ouverte après les autres étapes du procédé (séchage et densification) (Figure IV.1-7).

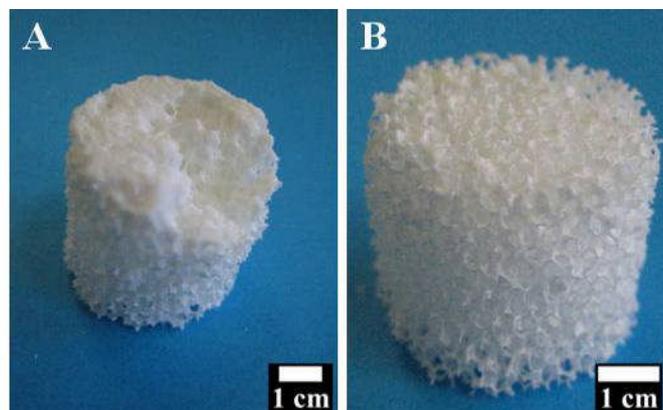


Figure IV.1-7 : Exemples de mousses d'alumine dont la porosité est bouchée (A) ou ouverte (B).

Chapitre 4 : Elaboration des mousses d'alumine

Différentes méthodes d'évacuation de l'excès de suspension, décrites dans la littérature, ont été reprises au laboratoire et testées successivement. On distingue principalement trois méthodes pour évacuer l'excès de suspension :

- (i) La mousse imprégnée peut être centrifugée [197, 210],
- (ii) Elle peut être compressée de manière uniaxiale, entre deux plans (statique) [217],
- (iii) Elle peut également être compressée en continu, de manière uniaxiale, entre des rouleaux tournant dans des sens opposés.[196, 200]

La centrifugation des mousses PU imprégnée (i) est réalisée à l'aide du montage présenté Figure IV.1-8A. Les mousses imprégnées sont placées sur une grille métallique, dans un tube de centrifugation. En contrôlant la durée de la centrifugation et la vitesse de rotation, le contrôle fin du taux d'imprégnation est possible. Néanmoins cette méthode est limitée aux échantillons de diamètre inférieur au diamètre du tube de centrifugation.

La compression uniaxiale statique (ii) permet d'éliminer l'excès de suspension. Mais cette méthode ne permet pas de distribuer de manière homogène la suspension dans la mousse imprégnée.

La méthode (iii) représente une alternative intéressante. Elle consiste en l'utilisation de rouleaux, entre lesquelles la mousse avance en continu, ce qui présente l'avantage de redistribuer la suspension dans la porosité de la mousse PU. Un tel montage a été conçu au laboratoire pour l'imprégnation de petits échantillons de mousse de faible porosité (50-75 ppi), pour l'élaboration de biomatériaux à porosité contrôlée (Figure IV.1-8B). Les mousses imprégnées sont compressées entre des rouleaux en téflon® et un filet à mailles fines (1 mm²) entraîné par un moteur électrique.

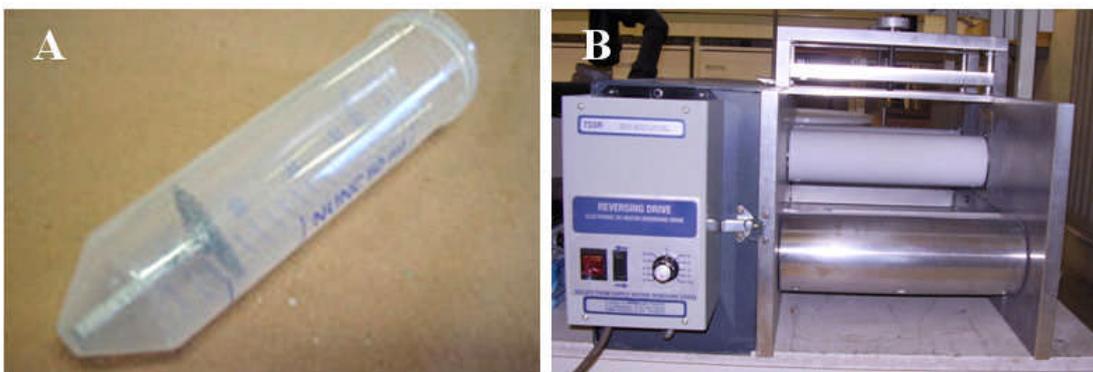


Figure IV.1-8 : Méthodes testées au laboratoire pour évacuer l'excès de suspension lors de l'imprégnation des mousses PU : (A) centrifugation et (B) compression entre des rouleaux.

Ce montage s'est avéré relativement inefficace pour évacuer l'excédent de suspension : la suspension sèche trop rapidement et ne s'évacue alors plus au travers des mailles du filet qui se bouchent rapidement.

Au final, les meilleures solutions pour nos échantillons de laboratoire sont l'imprégnation simple et la post-imprégnation, effectuées manuellement.

IV.1.2.5. Pyrolyse des organiques et densification de l'alumine

Une fois les mousses imprégnées et séchées, les organiques présents doivent être éliminés et l'alumine doit être densifiée. Une analyse des températures de combustion et de décomposition thermique est réalisée par ATD-ATG sur un échantillon de mousse imprégné et séché (Figure IV.1-9). Une première perte de masse (7% massique) est observée vers 210°C. Elle est associée à un pic faiblement exothermique. Ces signaux sont attribués à la combustion de certains additifs organiques de la suspension. Le principal pic exothermique est observé vers 320°C et est associé à une forte perte de masse (15% massique). Il résulte de la combustion de la mousse PU. A partir de 350°C, une faible perte de masse (5% massique) associée à pic exothermique provient de la combustion du liant présent dans la formulation de la suspension. Ce liant reste donc présent et permet de conserver l'intégrité de la structure d'empilement granulaire après le départ de la mousse PU. Enfin, il existe un pic endothermique vers 500°C associé à une très faible perte de masse qui peut correspondre à la décomposition thermique des résidus de combustion. A partir de 550°C, plus aucune perte de masse n'est constatée.

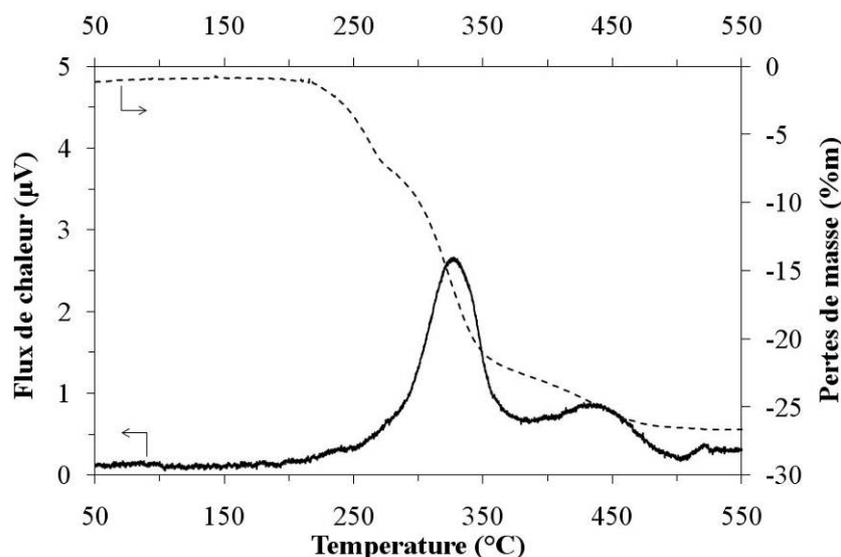


Figure IV.1-9 : ATD-ATG d'une mousse PU imprégnée de suspension et séchée.

Les mousses imprégnées doivent donc être calcinées jusqu'à une température d'au moins 550°C pour pyrolyser l'ensemble des organiques présents. Il est d'autre part nécessaire d'imposer une vitesse de montée en température assez lente, surtout lors de la combustion du support organique. Il a été reporté dans la littérature que les gaz dégagés par une combustion trop rapide génèrent des contraintes qui provoquent l'apparition de fissures sur la mousse céramique.[185, 209] Le déliantage des organiques se fait donc entre l'ambiante et 600°C, à la vitesse de 0,1°C.min⁻¹.

La mousse déliantée doit également être consolidée. La consolidation des mousses d'alumine, également appelée frittage, décrit le passage d'un compact pulvérulent à un matériau cohérent, sous l'action de la chaleur.[171] Le frittage est initié par chauffage à des températures inférieures à la température de fusion des matériaux concernés. Le traitement thermique permet de développer des liaisons solides entre les grains de poudre par des mécanismes mettant en œuvre le transport d'espèces (atomes ou ions).

La force motrice du frittage réside dans la tendance d'un système dispersé à réduire son énergie superficielle, *i.e.* le nombre d'interfaces solide/gaz. Sans entrer dans les détails des mécanismes, on distingue généralement deux mécanismes distincts. Comme indiqué Figure IV.1-10, des liaisons peuvent être formées par consolidation granulaire par mûrissement d'Ostwald (*voie 1*) ou par consolidation accompagnée d'une densification du matériau (*voie 2*).

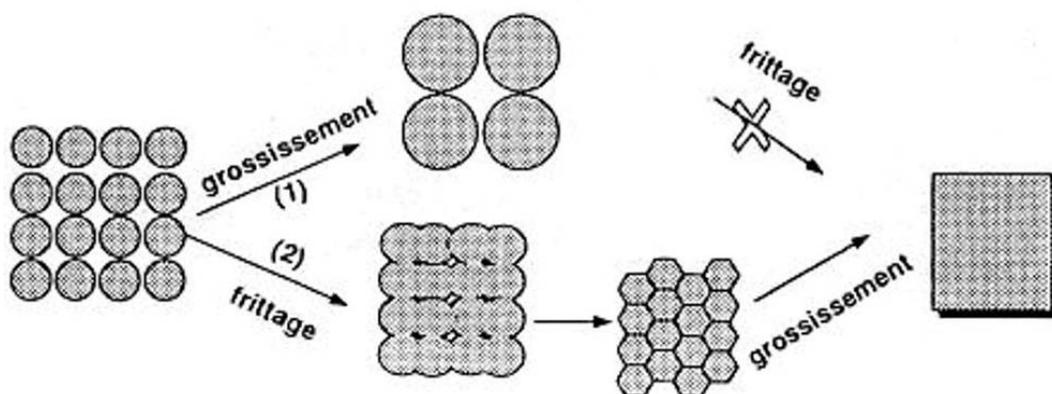


Figure IV.1-10 : Les différentes évolutions morphologiques correspondant à une diminution de l'énergie superficielle.[171]

Ainsi, la *voie 1* permet de diminuer le nombre d'interfaces solide/gaz par diminution du nombre de grains alors que la *voie 2* permet de transformer les interfaces solide/gaz en interfaces solide/solide, énergétiquement plus stables, par le pontage des grains. Seule la deuxième voie permet d'obtenir des matériaux denses. Les différentes étapes mises en jeu dans cette *voie 2* pour l'obtention d'une architecture dense sont présentées Figure IV.1-11.

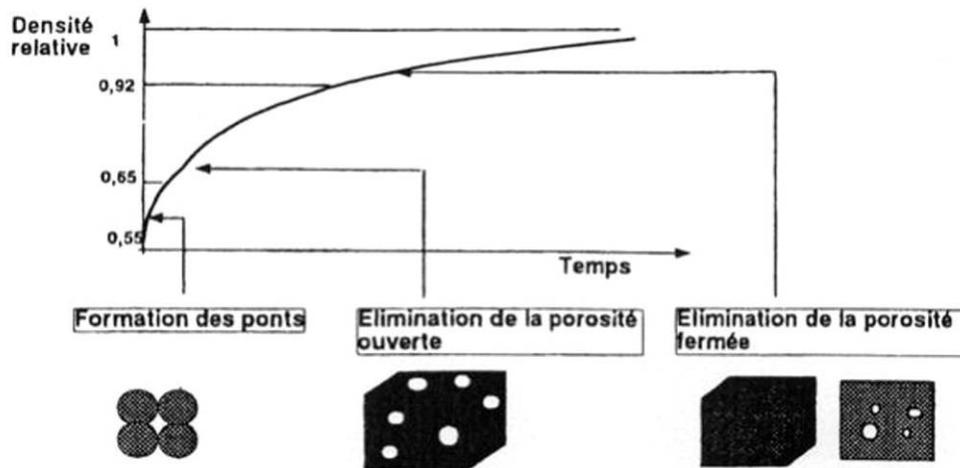


Figure IV.1-11 : Les différentes étapes du frittage densifiant en phase solide.[171]

La première étape du frittage correspond à la formation de liaisons, appelées ponts, entre les grains. On estime que cette étape se poursuit jusqu'à une densité relative du matériau de 65% environ. La seconde étape du frittage correspond à l'élimination de la porosité ouverte. Cette étape se termine pour des densités relatives voisines de 95%. Enfin, le dernier stade correspond à l'élimination de la porosité fermée, dans une matrice devenue très cohésive.

Expérimentalement, la température de densification idéale est estimée par mesure dilatométrique du retrait au frittage et par observation directe de la porosité fermée résiduelle sur des échantillons densifiés. Une analyse dilatométrique des mousses d'alumine en cru (*i.e.* simplement déliantées) est présentée Figure IV.1-12.

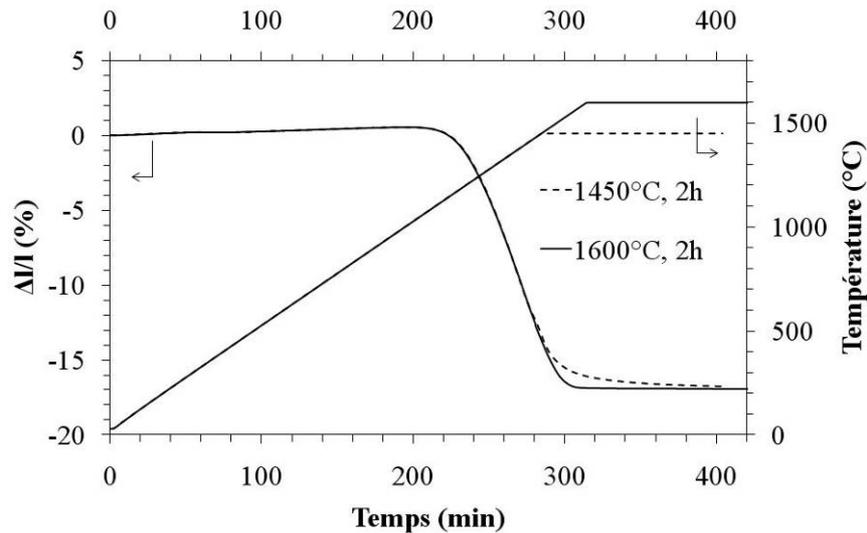


Figure IV.1-12 : Analyse dilatométrique d'une mousse d'alumine en cru (*i.e.* imprégnée en une étape puis simplement déliantée).

Deux cycles thermiques sont comparés Figure IV.1-12. Les mousses imprégnées en une seule étape sont densifiées à des températures de 1450°C ou de 1600°C, pendant 2h (vitesse de chauffe 5°C.min⁻¹). A 1450°C, la mousse d'alumine n'est pas totalement dense : un retrait linéaire de près de 2% est observé pendant la durée du palier. En revanche, la mousse est dense à 1600°C (*Cf.* Annexes_analyse d'images), avec un retrait linéaire de près de 17% au frittage. La microstructure à cœur de la mousse densifiée à 1600°C pendant 1h est observée après polissage de la surface (Figure IV.1-13A) et révélation thermique des joints de grains (Figure IV.1-13B) (vitesse de montée en température 20°C.min⁻¹ jusqu'à 1550°C sous air suivi d'un palier de 12 minutes).

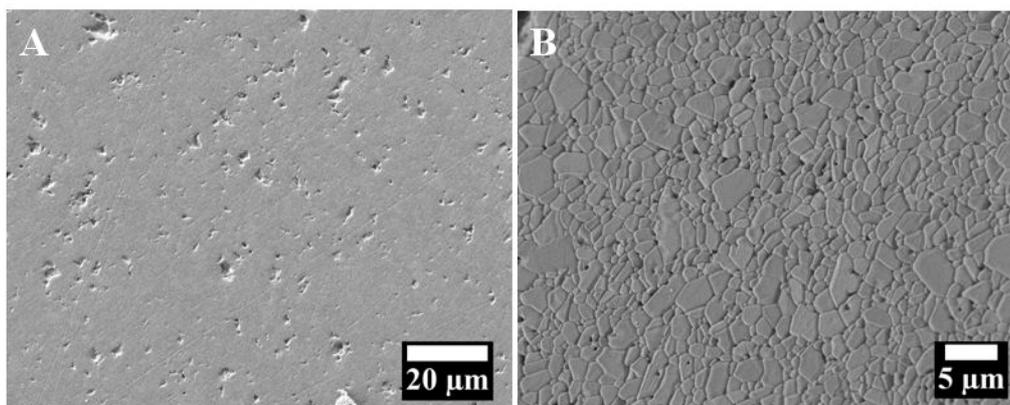


Figure IV.1-13 : Microstructure d'une mousse d'alumine densifiée à 1600°C pendant 1h après polissage (A) et après révélation thermique des joints de grains (B).

Chapitre 4 : Elaboration des mousses d'alumine

L'analyse d'images est utilisée pour déterminer, à partir de clichés identiques à la Figure IV.1-13 (A et B), la taille des grains et la densité relative de l'alumine. Les analyses d'images sont effectuées à partir du logiciel libre Image J.[218] La méthodologie est décrite succinctement en annexe. Cette analyse a montré que la porosité représente moins de 1% de la surface observée. Ces mousses d'alumine sont denses à plus de 99% après un cycle thermique à 1600°C/1h (

Tableau IV.1-4). L'analyse d'images permet également de déterminer la distribution en taille des grains. Les données recueillies pour une série de mousses d'alumine montrent que les grains ont une taille moyenne comprise entre 1,1 et 1,6 μm . L'influence du taux de densification et de la taille des grains sur les résistances mécaniques en compression est ensuite évaluée sur une série de cinq éprouvettes (Figure IV.1-14, Tableau IV.1-4).

La résistance en compression des mousses d'alumine (imprégnées initialement en une seule étape) est mesurée pour des éprouvettes densifiées à différentes températures (Figure IV.1-14). La température de densification n'a qu'un faible impact sur la résistance mécanique, pour des températures de frittage comprises entre 1440°C et 1650°C. En toute logique avec la notion de taille de défauts critiques associés à la mécanique de la rupture des matériaux fragiles, la résistance en compression varie surtout en fonction de la porosité macroscopique apparente des éprouvettes et oscille ainsi entre 0,4 MPa (porosité apparente de 95%) et 2,8 MPa (porosité apparente de 81%).

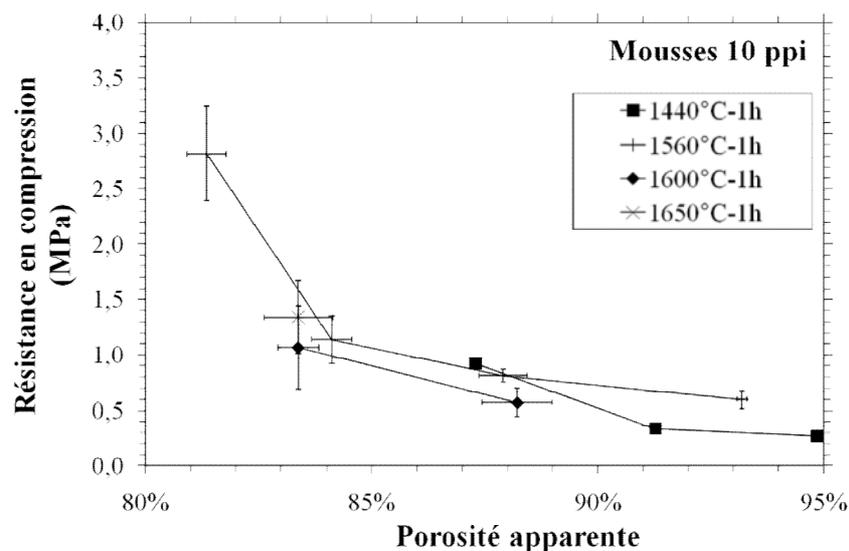


Figure IV.1-14 : Evolution de la résistance en compression en fonction de la porosité macroscopique apparente pour des mousses d'alumine densifiées à différentes températures.

Chapitre 4 : Elaboration des mousses d'alumine

Le Tableau IV.1-4 permet de rapprocher la résistance en compression de cinq séries d'éprouvettes de mousses d'alumine, densifiées à 1600°C/1h, de la taille des grains et du taux de densification déterminé par analyse d'images. Les éprouvettes présentent des valeurs de porosité apparente proches, afin de s'affranchir de l'influence de ce paramètre sur la résistance en compression clairement établie Figure IV.1-14. Les résultats des analyses d'images reportés dans le Tableau IV.1-4 sont établis à partir de micrographies d'éprouvettes cassées pour la mesure de la résistance en compression. Ces résultats montrent que la taille des grains d'alumine n'a aucune influence, dans la gamme 1,1-1,6 μm , sur la résistance en compression des mousses.

Eprouvettes	Taux de densification (T) (%)	T _{moy} (%)	Porosité macroscopique (%)	Taille des grains d ₅₀ (μm)	RM (MPa)
5000-02	99,5				
5000-06	99,6				
662 5000-08	99,6	99,4±0,2	86%	1,1	1,20
5000-10	99,3				
5000-12	99,2				
5000-02	99,2				
668 5000-04	99,2	99,2±0,0	84%	1,3	2,13
5000-06	99,2				
5000-02	99				
5000-06	99,2				
673 5000-08	99,3	99,2±0,1	85%	1,2	1,48
5000-10	99,4				
5000-12	99,2				
5000-02	99,2				
680 5000-04	99,5	99,4±0,2	86%	1,3	2,07
5000-12	99,4				
5000-04	99,1				
694 5000-08	99,3	99,3±0,1	84%	1,6	2,17
5000-10	99,4				

Tableau IV.1-4 : Distribution de la taille des grains d'alumine et taux de densification, déterminés par analyses d'images réalisées à partir des micrographies prises sur cinq séries d'éprouvettes de mousses d'alumine densifiée à 1600°C/1h.

Les échantillons présentant la résistance en compression la plus importante sont ceux qui correspondent à une faible dispersion du taux de densification. Au contraire, une certaine variabilité du taux de densification, notamment en local au sein d'une même éprouvette, peut être à l'origine de ruptures prématurées des brins de mousse se matérialisant par un abaissement de la résistance en compression.

En conclusion, le traitement thermique à 1600°C permet de densifier l'alumine et d'obtenir des microstructures denses à plus de 99%. Les mousses d'alumine fabriquées et présentées par la suite sont toutes densifiées à 1600°C/1h sous air.

IV.1.3. Optimisation de la résistance en compression des mousses d'alumine

Plusieurs paramètres peuvent influencer la résistance en compression des mousses d'alumine. Nous avons vu précédemment que si la température de densification importe peu dans la gamme considérée, la porosité apparente de la mousse est un paramètre clé. L'influence d'autres paramètres, comme la taille des pores ou le procédé d'imprégnation utilisé, est présentée ci-après. Il faut tenir compte de chacun de ces paramètres et définir une valeur seuil de la résistance mécanique, en fonction de l'utilisation dans le procédé de vaporeformage.

IV.1.3.1. La résistance mécanique minimale

Une valeur seuil de la résistance en compression des mousses d'alumine, support du catalyseur devant être utilisé dans les réacteurs tubulaires du procédé de vaporeformage, peut être calculée. Seule la résistance des mousses d'alumine aux contraintes mécaniques est ici considérée : dans les réacteurs tubulaires verticaux, les mousses d'alumine situées dans la partie basse du lit catalytique doivent supporter la contrainte imposée par la masse des mousses empilées au-dessus d'elles. Ainsi, la masse volumique de l'alumine ($3,98 \text{ kg.m}^{-3}$) et la porosité des mousses (estimée en moyenne à 85%) nous permet de calculer la masse volumique des mousses d'alumine (600 kg.m^{-3}). Les tubes de vaporeformage mesurent en moyenne 13 m de hauteur et 10 cm de section, soit un volume utile d'environ $0,1 \text{ m}^3$. Les réacteurs tubulaires sont ainsi chargés avec près de 60 kg de mousses d'alumine (la part du catalyseur déposé sur les mousses est négligeable), soit une résistance seuil requise pour les mousses supportant l'ensemble de l'empilement de près de 0,8 MPa.

La résistance mécanique des éprouvettes de mousses d'alumine précédemment présentées Figure IV.1-14, pour une porosité apparente de 85%, est supérieure ou égale (à l'écart type près) à la valeur seuil de 0,8MPa. La nécessité de travailler avec des coefficients de sécurité élevés dans les unités industrielles, nous amène à considérer que les résistances mécaniques effectives de ces types de mousse sont toutefois trop proches de la valeur seuil. Afin d'augmenter la tenue mécanique des mousses d'alumine, un nouveau procédé d'imprégnation est décrit ci-après.

IV.1.3.2. L'impact du procédé de fabrication sur la résistance mécanique

Les mousses d'alumine sont dans un premier temps préparées par une méthode d'imprégnation simple dans la suspension A avant d'être séchée. L'observation par microscopie électronique à balayage des mousses densifiées a révélé la présence d'une cavité de forme triangulaire au cœur de chaque brin de mousse (Figure IV.1-15). Le support d'imprégnation est à l'origine de cette cavité, qui apparait dès le déliantage des organiques. La présence de ce canal fragilise considérablement les mousses.

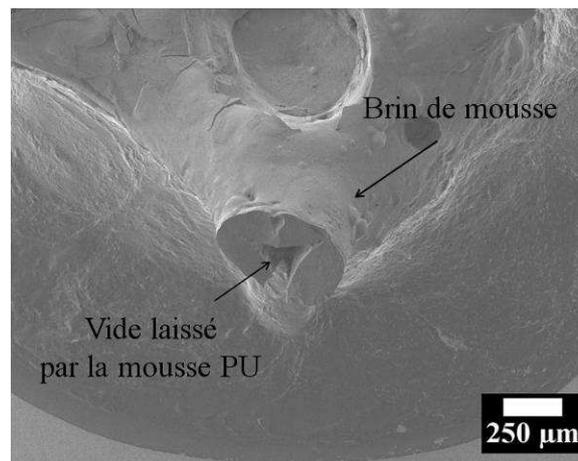


Figure IV.1-15 : Microstructure à cœur d'un brin de mousse d'alumine obtenue par imprégnation conventionnelle.

A notre connaissance, aucune solution n'est à ce jour apportée à ce problème. Les essais d'imprégnation après densification reportés dans la littérature ont pour seul objectif de combler les fissures apparues au cours du déliantage.[185, 209] Nous avons donc mené des essais de post-imprégnation, à l'aide de la suspension B très diluée, sur des mousses d'alumine densifiées ou partiellement densifiées. Après post-imprégnation, les matériaux sont densifiés selon les conditions habituelles (1600°C/1h). Les résultats de cette étude ont fait l'objet d'un brevet, qui décrit le procédé d'imprégnation multi-étapes et explique ses

Chapitre 4 : Elaboration des mousses d'alumine

avantages sur l'imprégnation simple.[219] Ce brevet montre que si le taux de densification atteint est trop élevé avant post-imprégnation, ceci ne permet pas à la suspension de post-imprégnation, même très diluée, de pénétrer au cœur des branches de mousse et ainsi de combler le vide laissé par le départ du support d'imprégnation. Les mousses doivent donc être seulement pré-frittées, à des températures très inférieures (idéalement 1300°C pour l'alumine) à la température de densification de 1600°C. Dans ce cas, la porosité résiduelle permet à la suspension de post-imprégnation de pénétrer à cœur et de boucher partiellement ou complètement le canal (Figure IV.1-16).

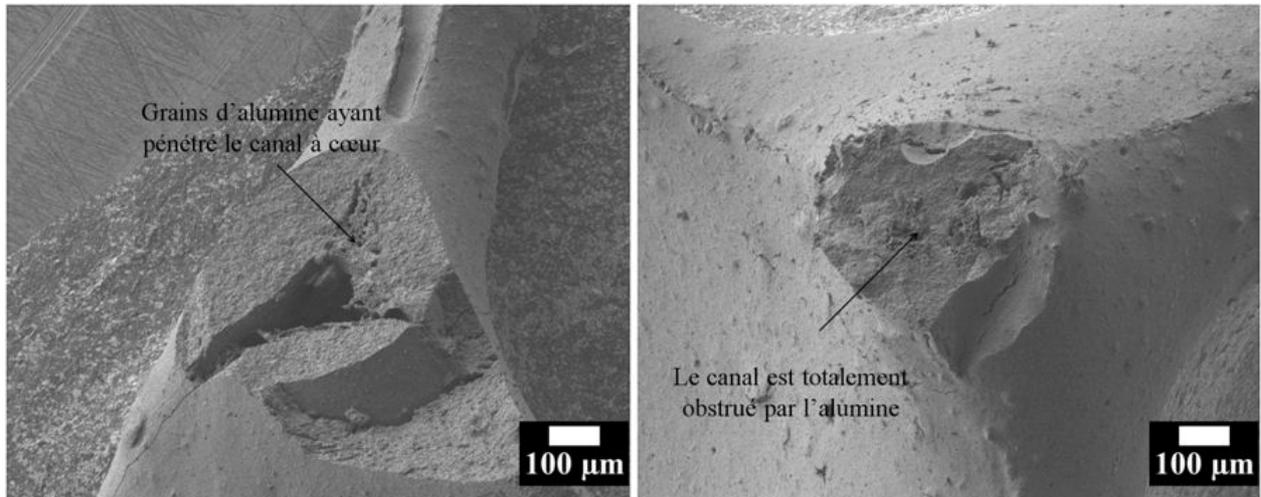


Figure IV.1-16 : Microstructure à cœur de brins de mousses d'alumine obtenues par post-imprégnation.

L'imprégnation multi-étapes a des conséquences directes sur la tenue mécanique des mousses (Figure IV.1-17).

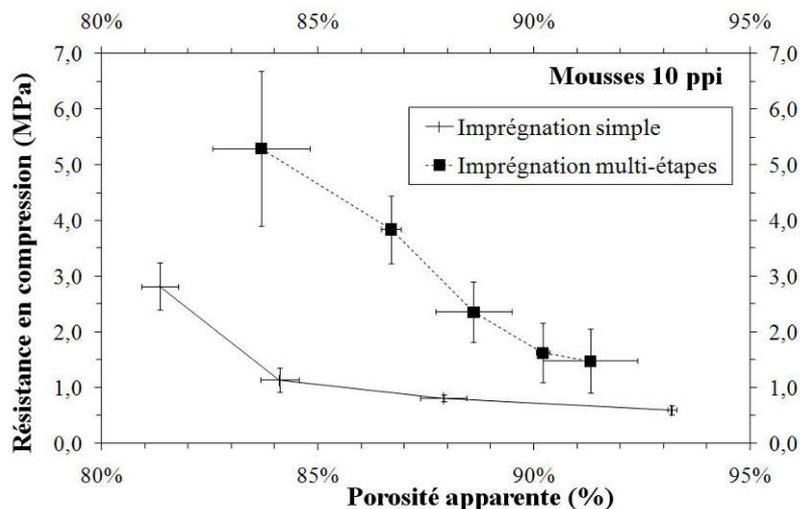


Figure IV.1-17 : Comparaison des résistances en compression des mousses d'alumine obtenues par un procédé d'imprégnation simple ou par le procédé d'imprégnation multi-étapes.

Nous observons en effet une nette différence des valeurs de résistance mécanique en compression entre des mousses préparées par imprégnation simple ou par post-imprégnation. Aux valeurs de porosité apparente élevées, la résistance mécanique est deux fois plus importante en moyenne pour une mousse post-imprégnée. Cet écart augmente avec la diminution de la porosité apparente des mousses.

Ainsi, une mousse post-imprégnée, d'une porosité apparente d'environ 85%, présente une résistance mécanique en compression au moins cinq fois supérieure à la valeur seuil précédemment fixée. De telles mousses d'alumine peuvent donc être utilisées sans risque mécanique d'écrasement de la structure dans un réacteur de vaporeformage.

IV.1.3.3. L'influence de la taille des pores sur la résistance mécanique

Dans les unités industrielles de production d'hydrogène, il est prévu d'utiliser des mousses de tailles de pores importantes, principalement des mousses 5 et 10 ppi. Figure IV.1-18 sont comparées les résistances mécaniques en compression de ces deux types de mousses en fonction de la porosité apparente.

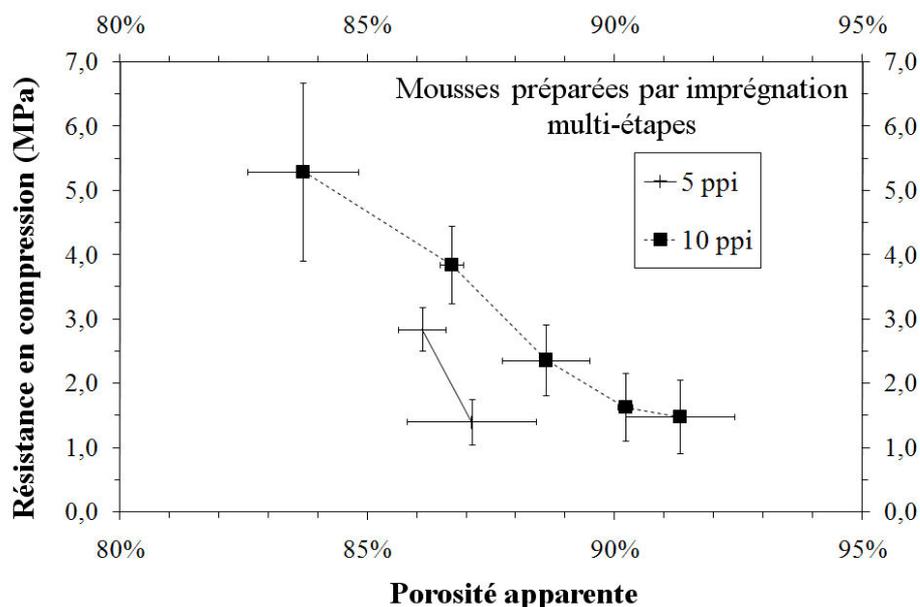


Figure IV.1-18 : Résistance mécanique en compression des mousses d'alumine 5 ppi et 10 ppi élaborées par imprégnation multi-étapes.

La tenue mécanique en compression des mousses 5 ppi est inférieure aux mousses 10 ppi. Cette observation est justifiée par l'utilisation de supports d'imprégnation différents. En effet, les supports PU 5 ppi fournis par Caligen (Calipore®) ont un diamètre de brins supérieur aux échantillons 10 ppi fournis par Recticel (Bulpren®).

En conséquence, nous avons pu observer une cavité de taille plus importante au cœur des brins de mousse d'alumine qui n'est totalement pas comblée par post-imprégnation conduisant à des brins plus fragiles. La résistance en compression des mousses d'alumine de taille de pore 5 ppi demeure toutefois supérieure à la valeur seuil, pour une porosité apparente de 85%. Les mousses 5 et 10 ppi pourront donc être utilisées comme support de catalyseurs dans un procédé industriel de vaporeformage.

IV.2. Évolution de l'alumine sous atmosphère hydrothermale

Nous avons montré précédemment que la tenue mécanique des mousses répondait au cahier des charges pour une utilisation dans un réacteur tubulaire propre au procédé de vaporeformage. Cette constatation doit toutefois être modulée. Nous devons nous assurer également que les mousses d'alumine produites peuvent être utilisées sans dommage dans une atmosphère riche en vapeur d'eau à une température de 900°C. En effet, même recouvertes d'une couche de phase active de quelques microns d'épaisseur (Cf. Chapitre V), les mousses subissent potentiellement les effets des conditions opératoires corrosives du procédé de vaporeformage.

IV.2.1. Stabilité thermodynamique de l'alumine en présence de vapeur d'eau

La stabilité de l'alumine sous vapeur d'eau est tout d'abord vérifiée thermodynamiquement. Un logiciel de calcul basé sur la minimisation de l'énergie libre (GEMINI, pour *Gibbs Energy Minimisation* [220]), associé à une base de données thermodynamique (COACH [221]), est utilisé pour prédire les évolutions thermodynamiques possibles du système $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$. On considère que deux composés sont susceptibles de se former en présence de vapeur d'eau, dans la gamme de température 650°C-1800°C : $\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{g})}$ et $\text{Al}(\text{OH})_{2(\text{g})}$. Les équilibres thermodynamiques dans cette gamme de température et dans une atmosphère (aussi proche que possible des conditions industrielles de vaporeformage) composée d'un mélange de vapeur d'eau, de méthane et en présence de traces d'azote ($\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$, 1:3 ; $P_{\text{N}_2} = 0,1$ bar), sous une pression de 31 bars, sont présentés Figure IV.2-1 et Tableau IV.2-1. Le système initial est composé de 100 moles d'alumine.

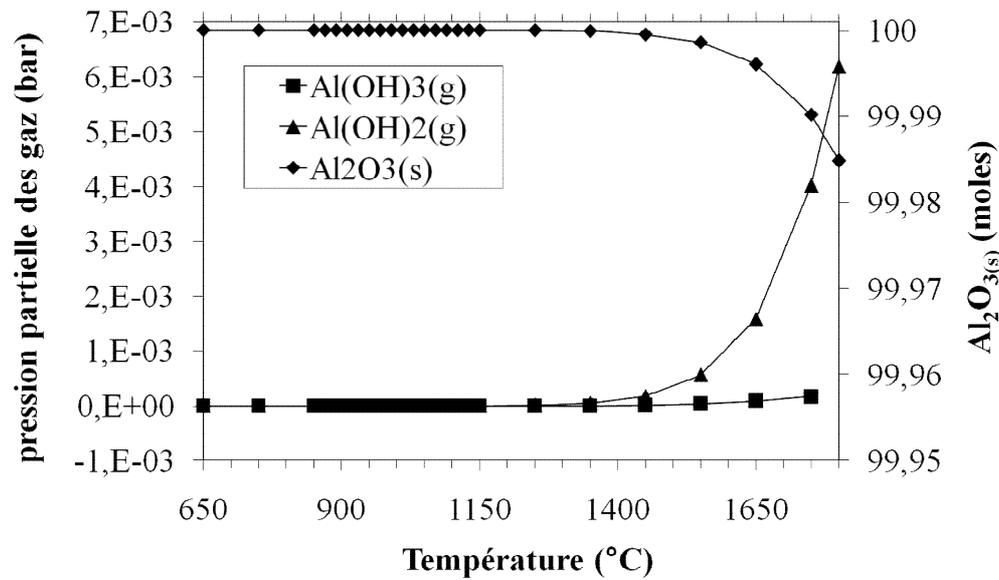


Figure IV.2-1 : Évolution thermodynamique de l'alumine dans des conditions proches du vaporeformage.

Températures (°C)	Composition de l'atmosphère (atm)						Evolutions du support		
	H ₂ O	H ₂	CH ₄	CO ₂	CO	N ₂	Al ₂ O ₃	Al(OH) ₂	Al(OH) ₃
							mol	atm	atm
650	16,2	7,8	4,6	1,8	0,4	0,1	1,0000E+02	0,00E+00	0,00E+00
750	13,3	11,3	3,0	2,0	1,3	0,1	1,0000E+02	0,00E+00	0,00E+00
850	10,8	14,3	1,4	1,8	2,6	0,1	1,0000E+02	0,00E+00	0,00E+00
950	9,5	15,9	0,4	1,5	3,6	0,1	1,0000E+02	2,75E-08	0,00E+00
1050	9,2	16,3	0,1	1,2	4,0	0,1	1,0000E+02	2,79E-07	1,16E-07
1150	9,3	16,3	0,0	1,1	4,2	0,1	1,0000E+02	1,97E-06	5,09E-07
1250	9,4	16,2	0,0	0,9	4,3	0,1	1,0000E+02	1,08E-05	1,84E-06
1350	9,5	16,1	0,0	0,8	4,4	0,1	1,0000E+02	4,76E-05	5,70E-06
1450	9,5	16,1	0,0	0,8	4,5	0,1	1,0000E+02	1,76E-04	1,54E-05
1550	9,6	16,0	0,0	0,7	4,6	0,1	9,9999E+01	5,62E-04	3,72E-05
1650	9,7	16,0	0,0	0,7	4,6	0,1	9,9996E+01	1,58E-03	8,17E-05
1750	9,7	15,9	0,0	0,6	4,7	0,1	9,9990E+01	4,02E-03	1,65E-04
1800	9,7	15,9	0,0	0,6	4,7	0,1	9,9985E+01	6,18E-03	2,29E-04

Tableau IV.2-1 : Évolution thermodynamique de la composition de l'atmosphère dans des conditions proches de celles du vaporeformage.

L'alumine commence à former en quantités non négligeables des composés volatiles à partir de 1450°C (Figure IV.2-1). Le Tableau IV.2-1 montre que des traces de ces mêmes composés volatiles commencent à apparaître à partir de 950°C. Les températures à partir desquelles l'alumine réagit avec l'atmosphère pour former des hydroxydes d'aluminium volatils sont au-delà de la gamme de températures considérée dans le cadre du procédé de vaporeformage (600°C-900°C). L'alumine est donc thermodynamiquement stable dans les conditions de vaporeformage.

Afin de s'assurer expérimentalement des prévisions thermodynamiques, une analyse des pertes de masse sous atmosphère humide (N₂ à 95% d'humidité relative, Cf. Annexes) est réalisée (Figure IV.2-2).

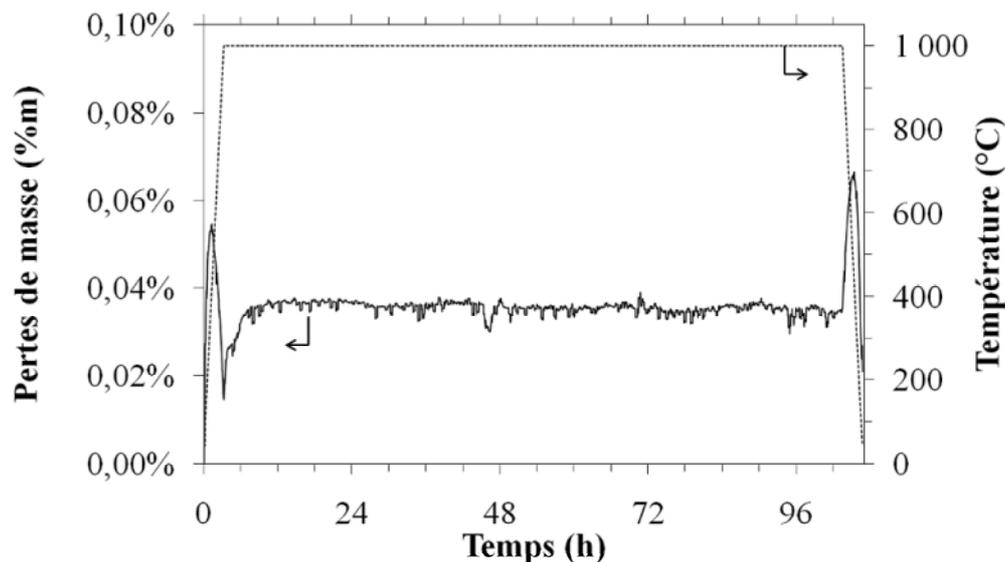


Figure IV.2-2 : ATG sous atmosphère d'azote humidifiée à 95%.

Un échantillon d'alumine est placé sous atmosphère humide (H₂O:N₂, 3:1 ratio molaire) pendant 4 jours à 1000°C, soit une température légèrement supérieure à la température de formation de premières traces de composés volatils. Même si l'atmosphère de vieillissement n'est pas parfaitement identique à celle du vaporeformage, aucune perte de masse mesurable n'est enregistrée par ATG sous atmosphère humide (Figure IV.2-2). Ceci confirme nos prévisions thermodynamiques : l'alumine est stable sous atmosphère hydrothermale, dans la gamme de température propre au vaporeformage. Ces résultats sont corrélés à des images MEB de la surface des échantillons vieillis, afin de vérifier les traces d'une éventuelle corrosion de l'extrême surface non détectable par pesée.

IV.2.2. Corrosion de surface de l'alumine en présence de vapeur d'eau

Les échantillons présentés ci-après sont vieillis pendant des durées variables, sous atmosphère hydrothermale ($H_2O:N_2$, 3:1 ratio molaire) à $900^\circ C$ sous pression atmosphérique. La surface des échantillons vieillis est observée au microscope électronique à balayage.

Les micrographies de la surface d'un échantillon de mousse d'alumine 10 ppi vieilli pendant 5 et 30 jours mettent en évidence des différences de microstructures (Figure IV.2-3). Avant vieillissement, les bords des grains d'alumine sont bien définis (Figure IV.2-3A). Les marches atomiques, apparues par réorganisation de la matière en température lors de la densification apparaissent clairement. Après 5 jours de vieillissement hydrothermal (Figure IV.2-3B), les arrêtes des grains d'alumine semblent « polis » et les marches atomiques sont moins marquées. Enfin, après 30 jours de vieillissement (Figure IV.2-3C, Figure IV.2-3D), les arêtes vives et les marches atomiques des grains d'alumine ont disparu laissant place à des grains globalement moins anguleux. Ce phénomène de corrosion est attribué à la volatilisation d'hydroxydes d'aluminium. Par ailleurs, des grains sphériques de nature non identifiée et d'un diamètre avoisinant les 50 nm se forment aux joints de grains en surface de la mousse (Figure IV.2-3D).

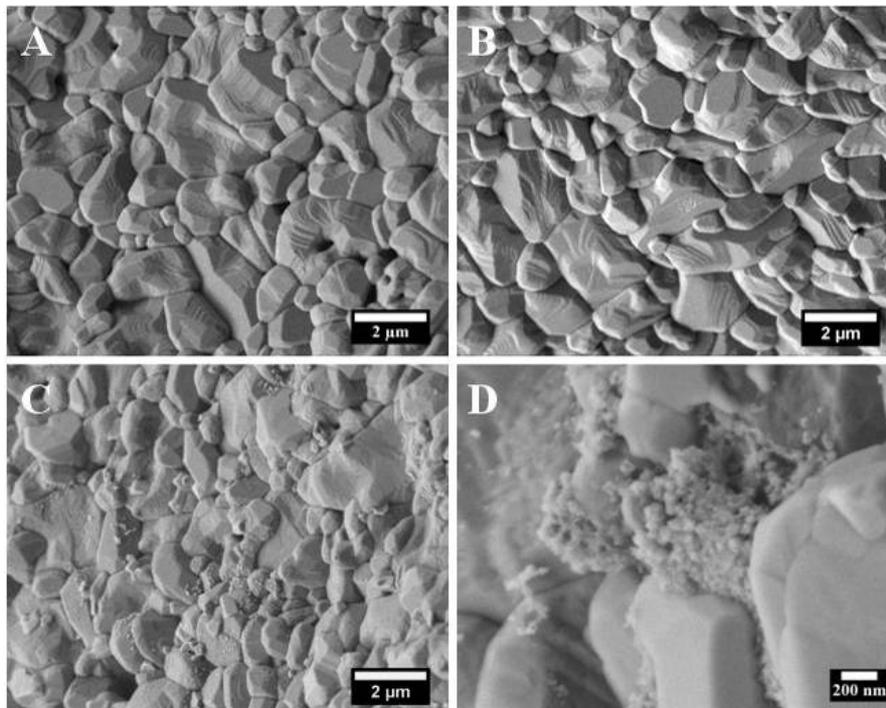


Figure IV.2-3 : Images MEB de la surface d'échantillons de mousses d'alumine avant (A) et après 5 jours (B) et 30 jours (C et D) de vieillissement sous atmosphère hydrothermale ($H_2O :N_2$ 3:1 ratio molaire) à $900^\circ C$ et à pression atmosphérique.

Deux hypothèses peuvent être ici émises pour expliquer l'apparition des particules aux joints de grains sans que les analyses EDS nous permettent de trancher :

- Il pourrait s'agir d'un transport de matière en phase gazeuse : les grains d'alumine seraient attaqués par la vapeur d'eau, des hydroxydes d'aluminium se formeraient et viendraient se recondenser aux joints de grains. Cette hypothèse est appuyée par l'absence de pertes de masse précédemment constatée par ATG sous atmosphère humide.
- Il pourrait s'agir plus simplement d'une pollution par les sels présents en quantités infimes dans l'eau osmosée utilisée pour les vieillissements hydrothermaux. Ces sels n'apparaissent sur les micrographies que si une quantité suffisante se dépose en surface, ce qui peut être le cas après 30 jours de vieillissement.

De la même façon, nous nous sommes interrogés sur l'impact de l'atmosphère hydrothermale à cœur des mousses d'alumine. Des micrographies réalisées sur des fractures avant et après polissage n'ont révélé aucun impact. Le vieillissement est donc faible et essentiellement limité à l'extrême surface.

Les mécanismes de corrosion de l'alumine en présence de vapeur d'eau ont été étudiés principalement pour des températures élevées, supérieures à 1000°C.[222-225] Les expériences réalisées par Opila et Myers montrent que la corrosion de l'alumine se fait par formation d'hydroxydes d'aluminium volatiles $\text{Al}(\text{OH})_3$. [223] Ces auteurs mettent toutefois en évidence que ce composé est présent en quantité négligeable à 1250°C, pour des pressions partielles de vapeur d'eau comprises entre 0,15 et 0,68 atm. D'autres auteurs ont montré que le mécanisme de corrosion de surface ne s'accompagne pas forcément d'une perte de masse dans le cas de l'alumine.[225] En effet, une augmentation de la masse de l'échantillon peut être observée lorsque de l'eau s'insère dans la structure hexagonale de l'alumine. Le bilan massique de l'échantillon est alors nul dans la plupart des cas, car les pertes de masse par corrosion de surface sont compensées par le gain de masse par insertion d'eau. Tous les auteurs ont observé un réarrangement de la surface des grains d'alumine, avec l'apparition de facettes, occasionnellement accompagné à haute température par du grossissement granulaire.[223-225] A notre connaissance, de tels phénomènes n'ont jamais été mis en évidence à des températures modérées, comme celles utilisées dans le cadre de la réaction de vaporeformage.

Afin de mettre en évidence plus précisément un éventuel phénomène de transport de matière en phase gazeuse qui expliquerait la corrosion de surface observée Figure IV.2-3, des échantillons sont préalablement polis miroir avant d'être vieillis à 900°C pendant 5 jours.

Les atomes présents à l'interface solide/gaz d'une surface polie miroir ne sont pas dans une position énergétiquement stable.[226] La matière a donc tendance à se réorganiser en redistribuant les atomes à l'interface vers des positions énergétiquement plus favorables. Les échantillons dont la surface a été polie miroir sont donc généralement gravés thermiquement : les joints de grains sont creusés et la matière est redistribuée sur les grains.

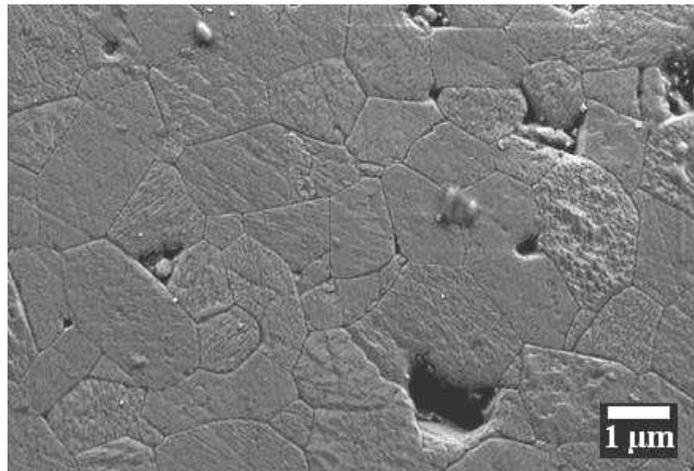


Figure IV.2-4 : Micrographie de la surface d'une mousse d'alumine polie miroir et vieillie 5 jours sous atmosphère hydrothermale (H₂O:N₂ 3:1 ratio molaire) à 900°C sous pression atmosphérique.

Après 5 jours de vieillissement, les joints de grains sont effectivement révélés (Figure IV.2-4) et des marches atomiques apparaissent. Il y a donc bien eu transport de matière par le biais d'oxydes d'aluminium volatils. L'alumine utilisée n'étant pas pure, les impuretés, qui se localisent aux joints de grains, peuvent également favoriser ce phénomène. Les impuretés présentes sont en effet pour la plupart des alcalins, qui forment facilement des composés volatiles en présence de vapeur d'eau.

En comparaison, pour révéler thermiquement les joints de grains de l'alumine sous air il est nécessaire de chauffer l'échantillon jusqu'à une température de 50°C inférieure à la température utilisée pour densifier l'échantillon. Afin de nous assurer que la révélation des joints de grain sous atmosphère hydrothermale à 900°C est bien due à la nature de l'atmosphère et non à la température, des échantillons polis miroir sont vieillis pendant 5 jours à 900°C sous air. Après vieillissement, les joints de grains ne sont pas révélés. La présence d'eau accélère donc considérablement le vieillissement de surface de l'alumine en facilitant le transport de matière via les hydroxydes gazeux.

En revanche, cette corrosion de surface n'a pas d'influence sur la tenue mécanique des mousses d'alumine comme le montre la Figure IV.2-5. Les valeurs mesurées, de l'ordre de 2 MPa, sont identiques avant et après vieillissement.

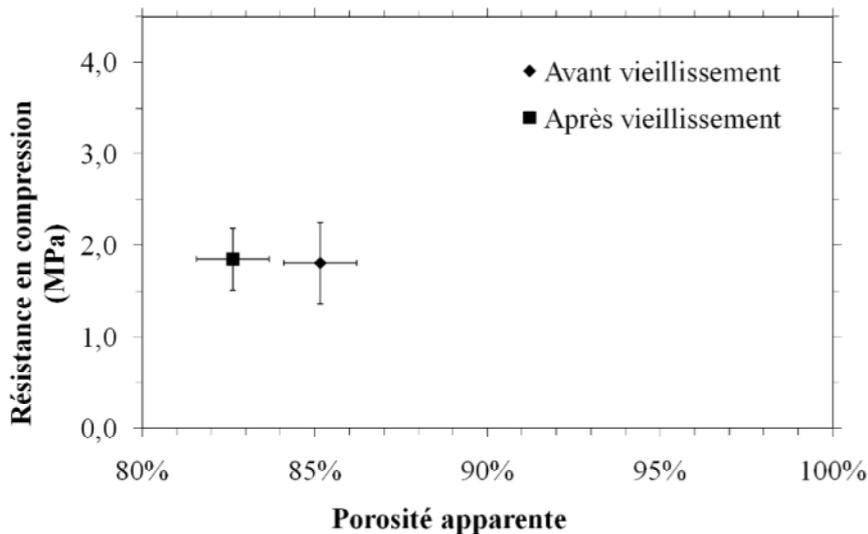


Figure IV.2-5 : Influence d'un vieillissement de 5 jours à 900°C sous vapeur d'eau et pression atmosphérique sur la tenue mécanique en compression des mousses d'alumine.

IV.3. Les mousses d'alumine à gradients de porosité

Plusieurs auteurs vantent les mérites des mousses céramiques comme supports de catalyseurs, même si peu d'applications ont vu le jour à l'échelle semi-industrielle ou industrielle.[132, 134-138] Le principal intérêt des mousses céramiques est leur forte porosité. Nous avons mis à profit cette porosité afin de mieux contrôler les gradients de températures inhérents au procédé de vaporeformage.

Il existe très peu d'exemples de lits catalytiques à gradients de porosité dans la littérature.[227-232] L'introduction d'un gradient de porosité au sein du réacteur, engendre également un gradient de concentration en phases actives : les zones les plus poreuses contiennent moins de phases actives. Des auteurs parviennent ainsi à contrôler le profil de température pour des procédés thermiquement limités, fortement endothermiques ou exothermiques.

En s'inspirant des avancées techniques présentées dans la littérature, nous produisons donc des mousses d'alumine à gradients de porosité (Figure IV.3-2).[233-235] Le gradient peut être axial et/ou radial, continu et/ou discontinu.

Chapitre 4 : Elaboration des mousses d'alumine

Le principe est simple : il suffit d'imprégner un support PU présentant lui même un tel gradient de porosité (Figure IV.3-1).

Deux types de support sont utilisés pour l'imprégnation des suspensions d'alumine : un support présentant un gradient radial discontinu (du centre vers l'extérieur de la mousse, 10 ppi, 20 ppi et 30 ppi) et un support présentant un gradient axial continu de porosité. De tels supports ne peuvent être produits directement par le procédé standard de fabrication des mousses PU. Il est donc nécessaire de les préparer *a posteriori*. Des essais similaires sont reportés dans la littérature. Hsu *et al.* ont développé cette technique pour la fabrication de biomatériaux à gradients de porosité.[234, 235] Ils emboîtent des cylindres de mousses PU de différentes porosités pour obtenir un support d'imprégnation présentant un gradient radial discontinu. Cichocki *et al.* produisent quant à eux des gradients de porosité continus.[233] Des mousses PU sont comprimées et chauffées à une température proche de la transition vitreuse du polymère constituant la mousse. Après refroidissement du support, la porosité des zones comprimées est réduite de manière homogène. Nous utilisons cette technique pour produire des cylindres de mousses à gradient continu de porosité axiale (Figure IV.3-2). Des mousses PU découpées en forme de cônes, sont introduites dans un tube métallique cylindrique, de diamètre identique au diamètre de la petite base du cône.

La mousse est ensuite placée dans une étuve, à 130°C pendant 6h avant d'être refroidie à température ambiante. Lorsque la mousse est retirée du tube métallique, elle a une géométrie cylindrique. La grande base du cône a été comprimée au diamètre de la petite base, réduisant dans le même temps la taille moyenne des pores dans la zone comprimée.

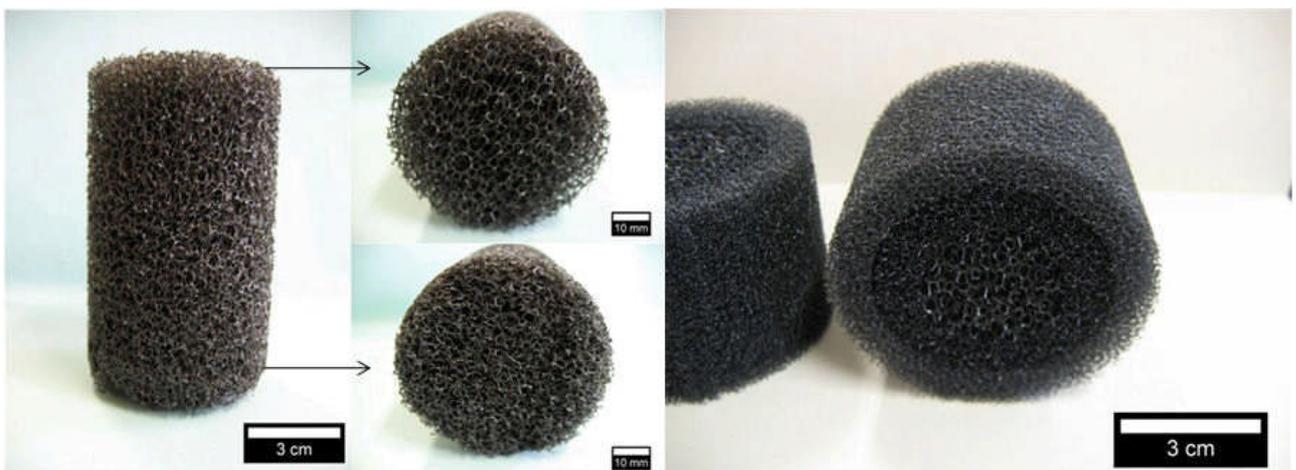


Figure IV.3-1 : Mousses PU à gradients de porosité, utilisées pour la fabrication des mousses d'alumine à gradients de porosité.



Figure IV.3-2 : Mousses d'alumines produites par imprégnation de supports PU présentant des gradients de porosité.

Le développement de ces supports de catalyseurs innovants a été conclu par trois brevets protégeant la fabrication d'une architecture catalytique de type mousse à gradients de porosité et/ou à gradients de concentration en phases actives et l'utilisation de ces structures en catalyse hétérogène.[236-238]

IV.4. Conclusion

Des mousses d'alumine ont été préparées par imprégnation d'un support pyrolysable en PU à l'aide de suspensions d'alumine. La formulation de la suspension d'alumine a été déterminée par le protocole d'imprégnation utilisé. A l'échelle du laboratoire, les mousses d'alumine ont été préparées par une imprégnation manuelle. Deux modes de préparation ont été étudiés. Les mousses peuvent être imprégnées en une étape en ajustant le taux d'imprégnation avant d'être séchées, déliantées puis frittées. Il a été montré que ce mode de préparation fragilise les mousses d'alumine, car des cavités subsistent au cœur des brins après pyrolyse de la mousse PU. Un deuxième mode de préparation a donc été développé qui favorise le remplissage de cette cavité au cœur des brins de mousse par post-imprégnation, à l'aide d'une suspension très diluée d'alumine, d'une mousse céramique déliantée et préfrittée. Les mousses produites par ce deuxième mode de fabrication ont une résistance mécanique en compression nettement supérieure à celle des mousses produites par la méthode conventionnelle d'imprégnation.

La porosité des mousses d'alumine est contrôlée par :

- i.* Le taux d'imprégnation de la mousse PU,
- ii.* La porosité de la mousse PU.

Il a ainsi été possible de produire des mousses d'alumine présentant des gradients de porosité, afin d'optimiser l'architecture du support du catalyseur, en vue d'une utilisation dans les réacteurs tubulaires du procédé de vaporeformage. Ces innovations ont donné lieu au dépôt de trois brevets et doivent permettre d'améliorer le profil de température au sein des réacteurs tubulaires.

Les mousses d'alumine produites résistent à des températures de 900°C en présence de vapeur d'eau. La résistance mécanique en compression après 5 jours de vieillissement n'est pas affectée. En revanche, la vapeur d'eau favorise le transport de matière et les mousses d'alumine sont sujettes à une corrosion effective, bien que limitée à l'extrême surface.

Chapitre V. Elaboration des catalyseurs supportés

V.1. Introduction

La catalyse hétérogène représente la majeure partie des catalyseurs commercialisés et utilisés en industrie.[239] Leur principale application concerne l'industrie lourde et notamment le raffinage pétrolier, la pétrochimie ou encore la production de gaz de synthèse (Cf. Chapitre 1_Introduction). Si la composition des catalyseurs dépend de la réaction chimique, le design des catalyseurs dépend quant à lui du procédé. Ainsi, dans le procédé de vaporeformage du gaz naturel, on utilise habituellement des catalyseurs possédant une géométrie cylindrique percée de plusieurs trous, couramment désignés sous l'appellation de barillets. En effet, le procédé SMR utilise des réacteurs tubulaires de faible diamètre. Le procédé fonctionne par ailleurs à des débits et des pressions de gaz élevés. La charge catalytique doit donc présenter une grande porosité pour limiter les pertes de charge tout en développant une surface géométrique de contact solide/gaz élevée.

Les barillets utilisés dans le procédé SMR sont l'exemple type du catalyseur supporté de part leur fabrication. Le support, initialement sous forme pulvérulente, est destiné à accueillir en surface les sites métalliques (industriellement du nickel). Les poudres d'oxydes métalliques constituant le support sont mises en forme par extrusion. Les adjuvants organiques contenus dans les formulations des pâtes d'extrusion, sont pyrolysés et le support est consolidé par frittage. Le support est ensuite imprégné par trempage dans une solution de précurseurs de nickel. Les catalyseurs imprégnés sont séchés, puis calcinés sous air avant d'être éventuellement activés par réduction des oxydes de nickel de la phase active.

Dans le cadre du projet BioH2Gen, nous avons choisi une architecture du support de catalyseurs de type mousse. Il est relativement difficile de déposer une phase active sur une structure aussi tortueuse qu'une mousse avec pour objectif d'obtenir une épaisseur homogène de la phase active sur la totalité de la surface des brins de mousse. Il existe différentes techniques accessibles pour le dépôt de phases actives sur des supports monolithiques. Mielle a récemment listé les différentes techniques utilisables pour déposer une phase active sur un catalyseur structuré.[240] Nous nous intéressons ici uniquement aux techniques de dépôts par voie liquide sur des substrats céramiques.

Les techniques les plus répandues utilisent :

- i.* des suspensions de poudre,
- ii.* un sol de précurseurs,
- iii.* une combinaison des deux techniques précédentes.

Le dépôt à partir d'une suspension (*i*) est la voie la plus utilisée. Elle permet de déposer une phase active déjà synthétisée, *i.e.* dont on a maîtrisé les paramètres de synthèse lors d'une étape antérieure. En revanche, cette méthode impose une parfaite dispersion des poudres, qui doivent elles mêmes être broyées ou le cas échéant désagglomérées, afin de garantir un dépôt homogène. Il a en effet été montré que la taille des particules en suspension influence directement la qualité des dépôts : la présence d'agglomérats produit des dépôts d'épaisseur variable, faiblement adhérents.[240-244] La rhéologie des suspensions utilisées est un autre paramètre clé.[240, 243-246] Les suspensions doivent être suffisamment fluides pour pénétrer les macroporosités des mousses ou des extrudés de type nid d'abeilles. La viscosité des suspensions est généralement ajustée par modification de la teneur en poudre. Les dépôts de poudre doivent également être consolidés à cru afin de garantir leur tenue sur le support jusqu'à la phase de consolidation par calcination. Des liants sont alors utilisés, qui peuvent être organiques (cellulose, PVA, PEO) ou inorganiques (sols).[240] Dans le cas des alumines de transition obtenues à basse température comme l'alumine *gamma*, une acidification de la suspension permet de solubiliser des hydroxydes d'aluminium qui consolident le dépôt de poudre par la formation d'un réseau, comme pour un sol.[245]

Les dépôts de sols (*ii*) sont également très employés.[240] Ils consistent en l'utilisation d'une solution ou d'une suspension colloïdale de précurseurs de la phase active désirée. Le sol est déposé sur le support et forme ensuite un gel par polymérisation, ce qui consolide le dépôt en cru. Cette méthode présente l'avantage de réduire le nombre d'étapes lors de la fabrication des catalyseurs supportés. Les sols présentent de plus une faible viscosité qui permet leur utilisation pour les dépôts sur des structures très fines, comme les réacteurs micro-canaux.[240] En revanche, il est parfois difficile de contrôler la microstructure, la phase cristallographique ou l'homogénéité de la composition du dépôt, notamment lorsque plusieurs précurseurs sont utilisés.

Enfin, il est possible de combiner les deux méthodes précédentes (*iii*).[240] Cette voie est notamment utilisée pour remplacer les liants organiques par des sols, dans les suspensions de poudres.

Il est à noter que les phases actives (poudre support + particules catalytiques) peuvent être déposées directement en tant que telles par l'une de ces trois méthodes. Il est également envisageable de déposer dans un premier temps la poudre support, dans notre cas le spinelle, et d'imprégner le dépôt de spinelle *a posteriori* avec un précurseur des particules catalytiques.[163-165]

Dans le cadre de la thèse, deux méthodes de préparation des catalyseurs supportés sont utilisées :

- les phases actives préparées par imprégnation de poudres (Cf. Chapitre 2) sont déposées sur les mousses d'alumine. On parle généralement de *washcoat*.
- La poudre support des particules catalytiques, *i.e.* le spinelle, est déposé sur les mousses d'alumine. Les mousses sont ensuite imprégnées avec des solutions aqueuses de nitrates de rhodium dilués.

Ces deux modes de préparation sont présentés par la suite. Une illustration de structures multi-échelles types d'un catalyseur supporté obtenu par dépôt direct d'une poudre de phase active 20RhS sur une mousse d'alumine est présentée Figure V.1-1.

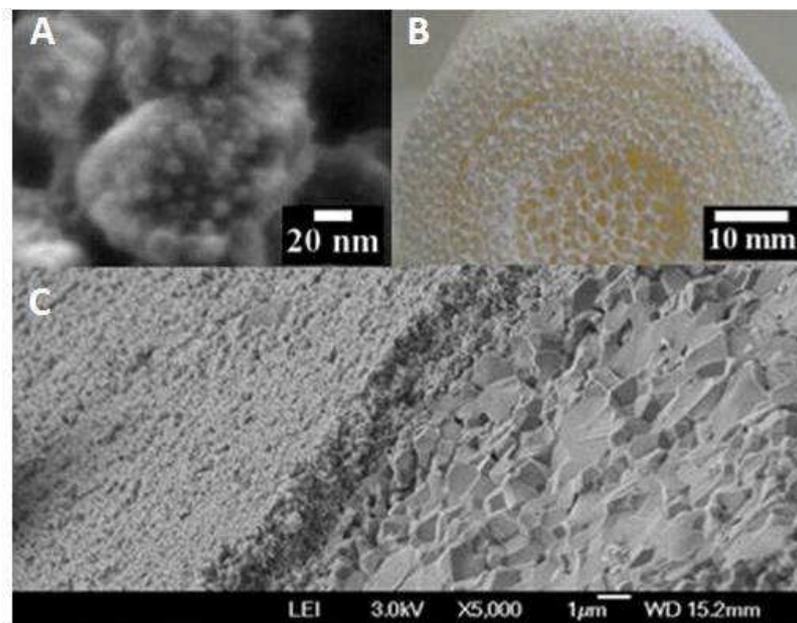


Figure V.1-1 : Exemple d'un catalyseur 20RhS supporté sur mousse d'alumine. A : phase active, B : mousse d'alumine et C : dépôt de la phase active sur la mousse d'alumine.

V.2. Fabrication des catalyseurs supportés

V.2.1. Fabrication des catalyseurs supportés par dépôt de phases actives

Les catalyseurs supportés sont ici préparés par dépôts de suspensions de phases actives, elles-mêmes précédemment synthétisées par imprégnation de poudres (Cf. Chapitre 2). Le mode opératoire utilisé pour réaliser ces dépôts est détaillé ci-après.

V.2.1.1. Formulation des suspensions

Les phases actives sont sous forme de poudres. Des suspensions sont préparées à partir de ces poudres, pour réaliser les dépôts. Une formulation type, développée au laboratoire pour les procédés de coulage céramique, comme notamment le coulage en bande, est utilisée.[247-250] La composition de la suspension est reportée dans le Tableau V.2-1.

	Composés	Fournisseurs	Quantités
Poudres	Phases actives	1RhS, 20RhS, 20RhS'	- 2% vol à 10% vol
	Supports	Spinelle (S)	
Dispersant	Beycostat® CP213	CeramPilot, France	2% m*
Liant	Degalan® LP 51/03	Evonik Industries AG, Allemagne	4% m*
Solvant	MEK/C ₂ H ₅ OH	-	90% vol à
	60:40 (vol/vol)		98% vol

* : par rapport à la masse de poudre présente en suspension.

Tableau V.2-1 : Formulation des suspensions de phases actives pour le dépôt sur l'architecture mousse.

Différentes concentrations de phases actives peuvent être dispersées en milieu organique, dans un mélange azéotropique de butane-2-one et d'éthanol (vol/vol). La viscosité des suspensions augmente avec la teneur en poudre (Figure V.2-1). Ceci nous permet de contrôler la rhéologie de la suspension qui influence directement l'épaisseur du dépôt, comme nous le verrons par la suite.

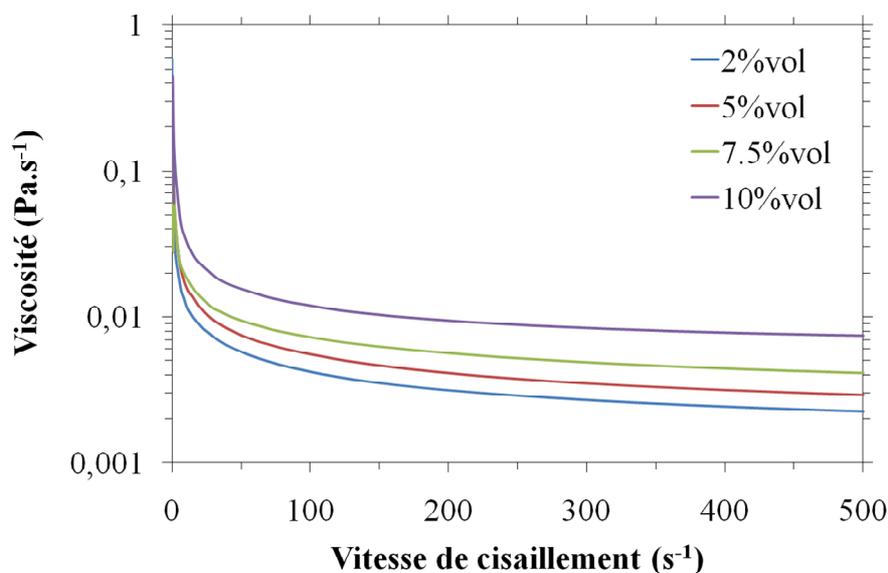


Figure V.2-1 : Évolution de la viscosité des suspensions de *washcoat* contenant différents teneurs en spinelle (%vol), en fonction de la vitesse de cisaillement.

Les poudres utilisées sont au préalable broyées par attrition (Cf. Chapitre 2). Des études ont montré en effet que la taille des agglomérats de poudre en suspension influence fortement la qualité du dépôt.[241, 242] Il est d'autre part nécessaire de maintenir la poudre à l'état divisé pour les performances catalytiques, et donc de prévenir la formation d'agglomérats en suspension.

Les suspensions sont préparées par désagglomération de la poudre, en présence des différents additifs, à l'aide d'un broyeur-mélangeur planétaire, pendant 4h à 200 tours par minute. Les suspensions sont ensuite conservées sous agitation à l'aide de rouleaux. La poudre est dispersée à l'aide d'un ester phosphorique (Beycostat® CP 213) agissant comme agent stérique. La distribution en taille de la poudre 1RhS450 (Figure V.2-2) dispersée ainsi en suspension est mesurée par granulométrie laser. Elle correspond bien à celle après broyage par attrition. Il n'y a donc pas de phénomène d'agglomération en suspension attestant de l'efficacité du dispersant. Un liant est également ajouté à la suspension, le Degalan® LP 51/03, un polyméthacrylate de méthyle (PMMA), afin de maintenir une cohésion au sein du *washcoat*, avant calcination et pyrolyse des organiques.

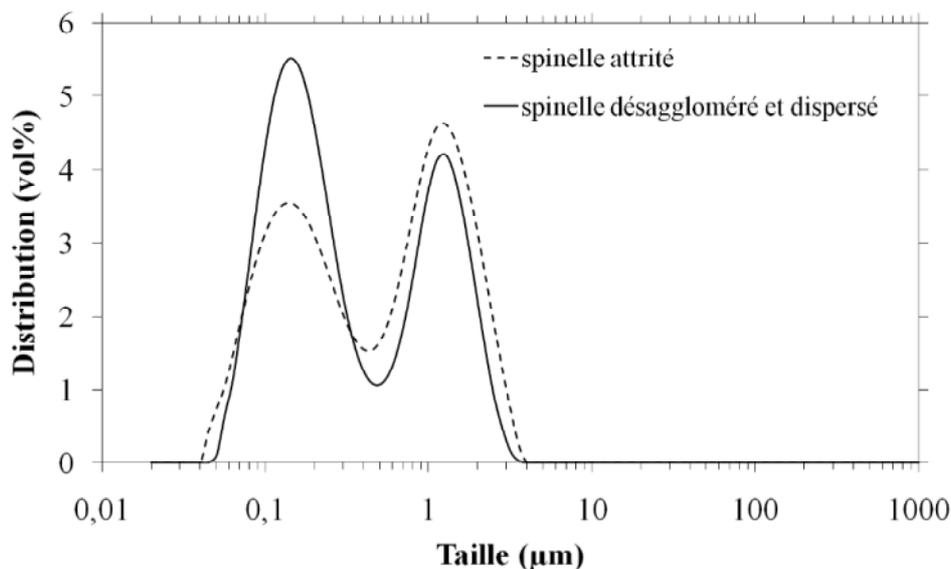


Figure V.2-2 : Distribution granulométrique d'une dispersion de poudre 1RhS450.

V.2.1.2. Optimisation des dépôts de suspension (*washcoat*)

Les suspensions de poudres sont directement utilisées pour réaliser les dépôts sur les mousses d'alumine. Les suspensions étant très fluides, elles pénètrent facilement jusqu'au cœur des mousses et s'écoulent ensuite par gravité. Il peut être néanmoins nécessaire de forcer l'évacuation de la suspension afin de ne pas boucher les pores de la mousse, notamment lorsque les échantillons à imprégner sont de taille importante ou lorsque les mousses d'alumine utilisées ont une faible taille de pores, comme dans le cas des mousses 30 ppi. Aucun montage spécifique n'a été conçu à cet effet au laboratoire. Les mousses imprégnées sont simplement soufflées à l'aide d'air comprimé, afin de casser les « fenêtres » de suspension qui obstruent les pores, lorsque cela est nécessaire. Après imprégnation, le *washcoat* est séché à température ambiante, puis la mousse ainsi recouverte est calcinée sous air, afin d'éliminer les organiques présents dans la formulation du *washcoat*.

L'épaisseur des *washcoats* est tout d'abord contrôlée par la teneur en poudre des suspensions. Des suspensions de concentration en spinelle (pas de Rh dans ce cas) variant entre 2%vol et 10%vol sont utilisées pour réaliser des dépôts sur des mousses d'alumine de porosité 10 ppi. La quantité de suspension déposée est calculée par pesée de la mousse avant et après imprégnation/calcination, selon la même formule que celle utilisée précédemment pour calculer le taux d'imprégnation des suspensions d'alumine sur supports PU (Cf. Chapitre 4). Pour chacune des concentrations en poudre présentées Tableau V.2-2, cinq échantillons ont été préparés afin d'établir une valeur moyenne de quantité de suspension déposée.

Suspensions d'imprégnation		Suspension déposée	Épaisseur du dépôt	Qualité du dépôt
charge en poudre (vol%)	viscosité à 200 s ⁻¹ (Pa.s)			
2	0,003	2,80 ± 0,2	0,3 à 1	inhomogène
5	0,004	5,40 ± 0,2	0,5 à 2	inhomogène
7,5	0,006	6,00 ± 0,5	1 à 5	homogène
10	0,010	10,50 ± 1,0	10 à 30	fissuré

Tableau V.2-2 : Dépôt de suspensions de spinelle préalablement attrité sur une mousse d'alumine 10 ppi - Influence du taux de charge en poudre dans la suspension de dépôt.

La quantité de suspension déposée peut être directement reliée à la viscosité de la suspension utilisée, déterminée à partir des courbes présentées Figure V.2-1. La quantité de suspension déposée augmente avec l'augmentation de la viscosité. L'épaisseur et la qualité des *washcoats* sont caractérisées par observation MEB-FEG des échantillons imprégnés, séchés et calcinés sous air à 450°C pendant 4h (Figure V.2-4). L'épaisseur du dépôt varie de moins de 1 µm pour des dépôts de suspension contenant 2%vol de spinelle, à plus de 10 µm pour les suspensions contenant 10%vol de spinelle.

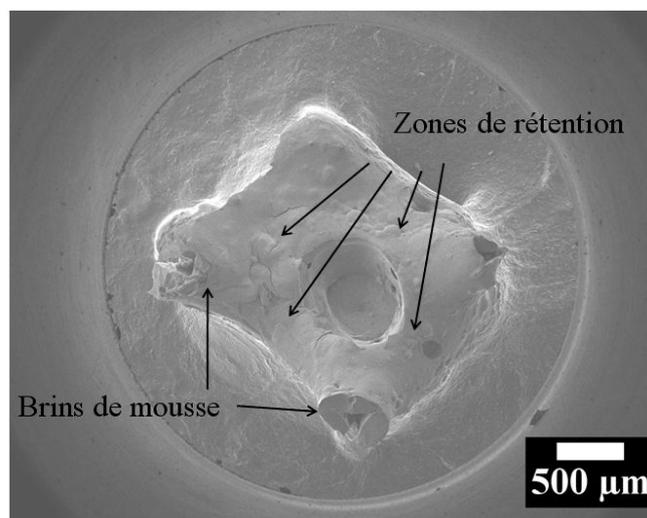


Figure V.2-3 : Hétérogénéités de structure des brins de mousses imprégnés d'une suspension de spinelle.

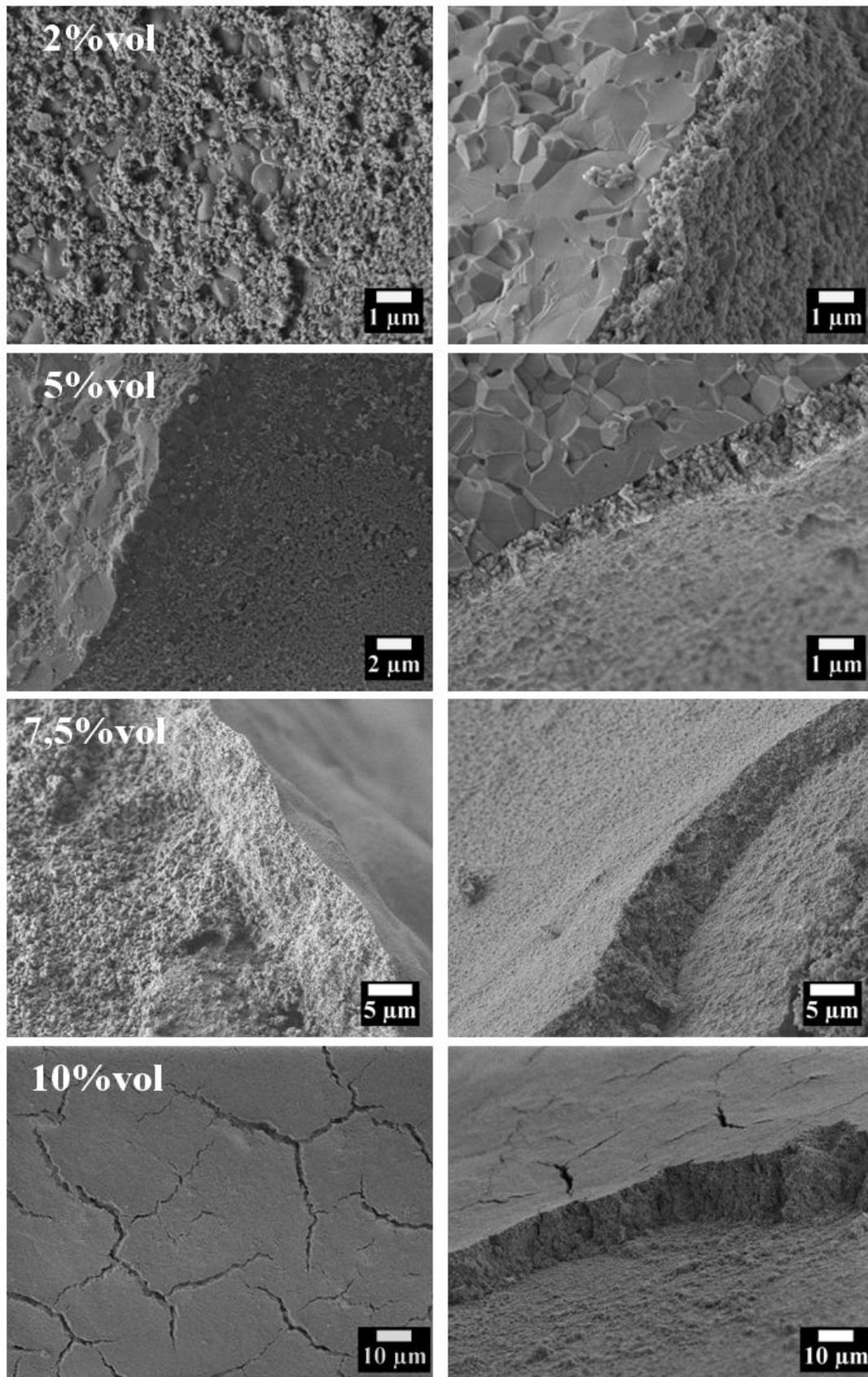


Figure V.2-4 : Évolution de la microstructure des dépôts de suspensions sur des mousses d'alumine 10 ppi.
Les suspensions contiennent 2%vol, 5%vol, 7,5%vol ou 10%vol de spinelle attrité.

Par ailleurs, la teneur en poudre des suspensions est cruciale pour l'homogénéité des dépôts. Ainsi la teneur en spinelle des suspensions chargées à 2%vol et à 5%vol n'est pas suffisante pour obtenir un dépôt homogène sur l'ensemble de la surface. Sur ces échantillons, certains brins de mousse ne sont qu'en partie recouverts par le spinelle (Figure V.2-4). De plus, lorsque la teneur en poudre est trop importante (*i.e.* 10%vol en spinelle), des fissures apparaissent dans le washcoat de part les contraintes générées par l'évaporation du solvant lors du séchage. Seul l'échantillon imprégné d'une suspension chargée à 7,5vol% en spinelle a permis d'obtenir un dépôt homogène sans fissure et recouvrant entièrement l'alumine.

Néanmoins, bien qu'il soit homogène, le dépôt de suspension chargée à 7,5%vol en spinelle n'est pas uniforme en épaisseur pour autant. Ce constat est en fait le même quelle que soit la teneur en poudre de la suspension considérée. Ce phénomène est dû à l'architecture très tortueuse des mousses d'alumine qui engendre des zones de rétention points de jonction entre les brins de mousse (Figure V.2-3). Or, un excès local d'épaisseur du *washcoat* peut conduire à une fissuration comme nous venons de le voir et ainsi fragiliser le dépôt. Des constats similaires ont été faits pour des dépôts directs de suspensions de phases actives 1RhS et 20RhS sur des mousses d'alumine de porosité 10 ppi. Le taux de charge en poudre dans la suspension d'imprégnation pour un recouvrement optimum des mousses d'alumine est de 6% vol pour les phases actives 1RhS et de 7% vol pour les phases actives 20RhS.

Enfin, l'épaisseur des dépôts dépend également de la taille des pores des mousses d'alumine imprégnées. Pour une teneur en poudre constante de la suspension d'imprégnation, plus la taille des pores diminue plus l'épaisseur des dépôts est importante. La suspension est en effet plus difficile à évacuer lorsque la taille des pores est faible. Cette effet est parfois combiné à un séchage trop rapide, qui intervient avant évacuation complète de la suspension formulée à partir d'un mélange de solvants organiques volatiles (mélange azéotrope MEK/C₂H₅OH). Nous ne développons pas ici d'avantage l'imprégnation de mousses de faible porosité car notre application requiert en priorité des catalyseurs supportés sur mousses 5 et 10 ppi pour limiter les pertes de charge. Néanmoins, pour les mousses à très faible porosité, il serait intéressant d'élaborer une formulation non plus organique mais aqueuse, qui ralentirait le séchage et faciliterait l'évacuation de la suspension.

Pour la fabrication des catalyseurs supportés, nous avons choisi d'imprégner les mousses d'alumine 5 et 10 ppi à partir de suspensions 1RhS chargées à 6%vol ou de suspensions 20RhS et 20RhS' chargées à 7% vol.

Les mousses de porosité plus fine (20 ppi et 30 ppi) sont quant à elle imprégnées avec des suspensions de formulation en organiques identique mais volontairement chargées à 5%vol en phases actives pour diminuer leurs viscosités et permettre le dépôt à coeur.

V.2.2. Fabrication des catalyseurs supportés par imprégnation d'un dépôt de spinelle

Une autre méthode de préparation des catalyseurs supportés est également abordée dans ce manuscrit. Des mousses d'alumine préalablement recouvertes d'un *washcoat* de spinelle sont ensuite imprégnées d'une solution de précurseurs métalliques.

Deux méthodes d'imprégnation en voie humide de la phase catalytique sont envisagées [163-165] :

- i.* Une méthode d'imprégnation classique,
- ii.* Une méthode d'imprégnation avec interactions électrostatiques.

Dans le cas (*i*), le dépôt de spinelle est imprégné directement avec les précurseurs de phases catalytiques.

Dans le cas (*ii*), le dépôt de spinelle est préalablement lavé des hydroxydes d'aluminium et de magnésium de surface et un polyélectrolyte anionique, le PSS (poly(styrène-4-sulfonate) de sodium), est adsorbé en surface pour faciliter la liaison avec le précurseur de phase catalytique lors de l'imprégnation.

Cette étude a été initiée sur un constat réalisé aussi bien en observant la microstructure des catalyseurs SMR commerciaux que celle des catalyseurs fabriqués dans le cadre du projet BioH2Gen. Nous avons en effet remarqué des hétérogénéités de dispersion et de taille des particules métalliques en surface des catalyseurs supportés préparés par imprégnation d'une solution de précurseurs (Figure V.2-5). Ce phénomène traduit une mauvaise maîtrise de l'étape d'imprégnation des précurseurs sur l'architecture support. Des constats similaires ont été faits dans la littérature, en rapport avec l'imprégnation de supports monolithiques préalablement recouverts d'un dépôt d'alumine.

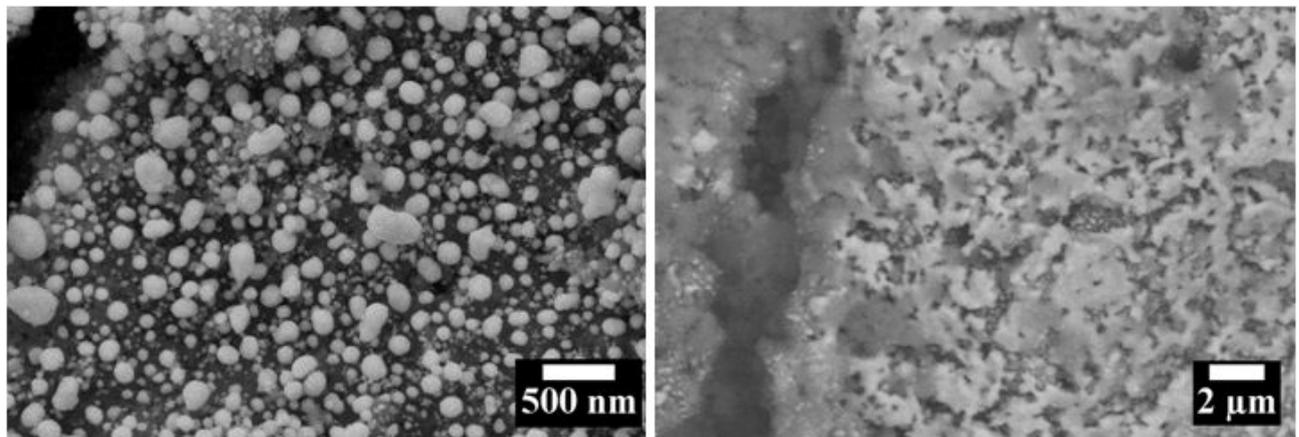


Figure V.2-5 : Images MEB montrant l'hétérogénéité de taille de particules de Ni sur des catalyseurs commerciaux préparés par imprégnation d'une solution de Ni^{2+} sur des barillets de spinelle.

Une des solutions proposées dans la littérature, pour améliorer la dispersion et la taille des particules métalliques résultant de l'imprégnation, consiste à figer la solution de précurseurs métalliques sur les monolithes après imprégnation par un séchage adapté (à température ambiante, par chauffage conventionnel ou par chauffage micro-ondes).[251, 252]

Une autre solution consiste à développer des interactions fortes entre les précurseurs en solution et le support du catalyseur, afin de limiter la migration des précurseurs après imprégnation et avant séchage.[161, 162, 166, 168, 253] Brunelle a été précurseur dans ce domaine en montrant l'intérêt de développer des interactions entre les sels métalliques dissouts et les poudres supports par contrôle du pH d'imprégnation.[162] Plusieurs études ont depuis démontré l'intérêt de ce type d'imprégnation sur les dispersions de phases actives.[163-167] Brunelle détermine trois paramètres clés qui gouvernent ces interactions : le point isoélectrique de l'oxyde support (PIE), le pH de la poudre en suspension et la nature du complexe métallique utilisé lors de l'imprégnation. Brunelle propose, suivant les charges développées en surface des supports à un pH donné, de considérer des complexes métalliques de charge complémentaire.[162] Ainsi, dans le cas du rhodium, nous pouvons utiliser le complexe $\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}$ si le support est chargé négativement ou le complexe RhCl_6^{3-} si le support est chargé positivement.

Dans le cadre du projet BioH2Gen, afin de réaliser des dispersions métalliques homogènes par imprégnation, nous avons développé une technique originale d'imprégnation, différente de celle décrite par Brunelle, mais basée sur le même principe de génération d'une

interaction forte entre les précurseurs métalliques et le support, *i.e.* le *washcoat* de spinelle sur lequel les nitrates de rhodium sont déposés.

V.2.2.1. Propriétés électrocinétiques du spinelle commercial

Dans le cadre de la thèse, nous avons développé une technique d'imprégnation, avec interaction, innovante. Plutôt que de choisir le précurseur métallique selon le PIE (Point Isoélectrique) du support, nous avons souhaité conserver le même précurseur métallique, le nitrate de rhodium $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Les nitrates étant la base associée d'un acide fort (HNO_3), ce précurseur est considéré comme étant totalement dissocié dans l'eau, formant ainsi un cation Rh^{3+} directement solvaté par les molécules d'eau. En s'inspirant des compétences du laboratoire dans le contrôle des charges de surfaces des poudres d'oxydes, nous avons cherché à modifier les charges de surface du spinelle en milieu acide, en adsorbant un polyélectrolyte anionique en surface de la poudre. [254-258] Les complexes de charge formés entre les précurseurs métalliques et le support dépendent directement des charges de surface de l'oxyde support. La charge de surface des particules d'oxyde en suspension dans de l'eau pure dépend directement des pKa des couples acido-basique $M\text{-OH}_2^+/M\text{-OH}$ et $M\text{-OH}/M\text{-O}^-$, M représentant le métal constituant les particules d'oxydes. Plus le pouvoir polarisant du cation M est important, plus les électrons de la liaison $O\text{-H}$ sont délocalisés vers l'atome d'oxygène. L'hydrogène de la liaison $O\text{-H}$ est alors plus labile, décalant le point de charge nulle (PCN) vers les valeurs de pH acide.[254]

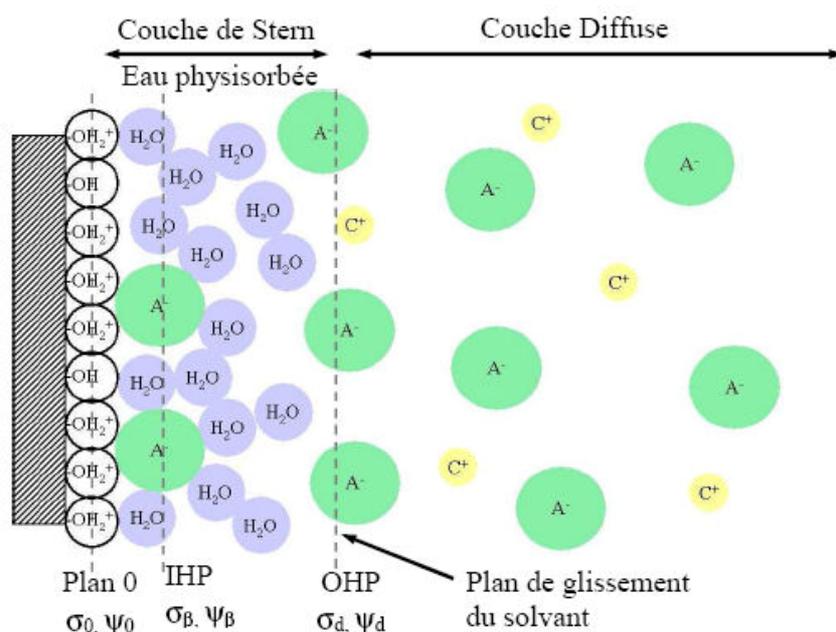


Figure V.2-6 : Représentation schématique de l'interface oxyde-solution.[254]

Le modèle de la double couche est le plus répandu pour représenter les interactions électrostatiques à l'interface oxyde-solution (Figure V.2-6).[254] Dans un système réel, la poudre est dispersée dans un milieu contenant des ions. La charge de surface des particules perturbe fortement la distribution des ions dans le milieu. La surface de la poudre étant chargée, elle attire les ions de charge opposée et repousse ceux de même charge. A ces forces coulombiennes s'ajoute l'effet destructurant de l'agitation thermique. Cela conduit à la formation de couches électriques qui régissent les phénomènes à l'interface entre l'oxyde dispersé et les espèces en solutions.

La couche de Stern est la couche électrique la plus proche de la surface de l'oxyde. Au sein de cette couche, au plus près de la surface, les molécules d'eau sont physisorbées et immobilisées par l'intermédiaire d'un réseau de liaisons hydrogène dans le plan IHP (plan interne de Helmutz). L'adsorption spécifique concerne également les espèces chargées en solution : leur attraction vers la surface de l'oxyde est gouvernée par les forces coulombiennes proportionnelles au nombre de charges. L'oxyde présente alors une charge apparente σ_{β} différente de la charge de surface initiale σ_0 . Des ions de charge opposée à cette charge apparente sont alors attirés par interactions électrostatiques au voisinage de la surface. Ces ions ne pénètrent pas dans la couche de Stern et ne sont liés avec la surface que de manière très faible. Ils forment la couche diffuse. La frontière entre la couche de Stern et la couche diffuse est matérialisée par le plan OHP (plan externe de Helmutz). Ce plan caractérise la transition entre le solvant structuré par les interactions électrostatiques, solidaire des déplacements des particules d'oxyde en suspension, et le solvant libre représenté par la couche diffuse.

Le point isoélectrique (PIE) est différent du PCN dans la mesure où le PIE tient compte des espèces ioniques adsorbées de manière spécifique. Selon les équilibres acido-basiques en surface des particules d'oxyde, la surface est globalement chargée positivement pour des valeurs de pH inférieures au PIE et elle est chargée négativement pour des valeurs de pH supérieures au PIE. Le PIE tout comme les charges de surface peuvent être déterminées par mesure du potentiel zêta ξ , qui caractérise la mobilité électrophorétique de particules chargées dans un champ électrique (Cf. Annexes).

Le comportement électrocinétique de la poudre de spinelle S attritée a été caractérisé par acoustophorométrie et mesure de la conductivité des suspensions. Ces mesures ont été effectuées sur des suspensions aqueuses (eau osmosée) chargées à 5% en volume (Figure V.2-7).

Chapitre 5 : Elaboration des catalyseurs supportés

Le pH naturel de la poudre est basique (pH 9). A pH naturel, la surface du spinelle est chargée positivement (15 mV). Par ajout d'acide (HNO_3 , 1M), le potentiel zêta augmente pour se stabiliser autour de 39 mV à partir de pH 2.

En outre, le potentiel zêta n'évolue pas linéairement par acidification de la suspension. Il en va de même quant à la conductivité de la suspension. On est ici en présence d'un effet tampon. Cet effet tampon est notamment révélé en mesurant les évolutions du pH par ajout d'acide (Figure V.2-8). Le pH est mesuré juste après l'ajout de l'acide, puis après stabilisation.

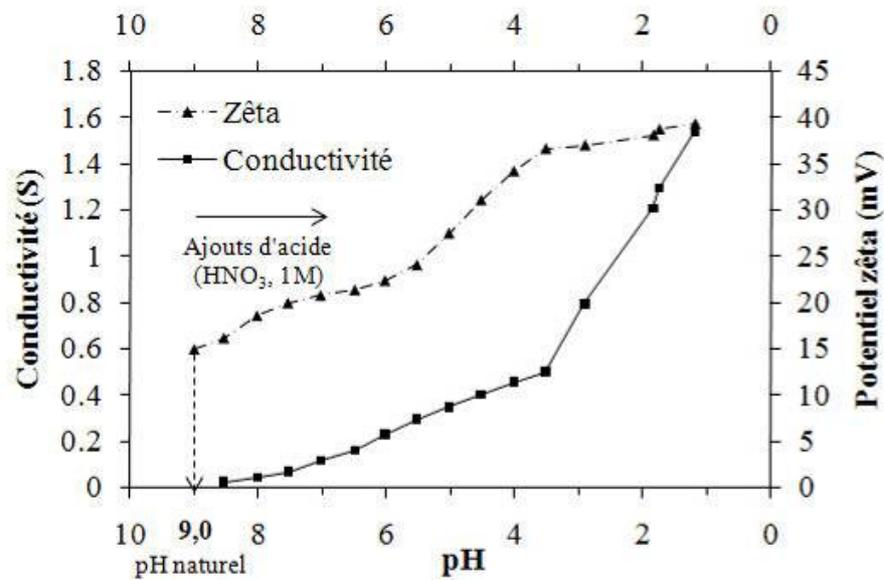


Figure V.2-7 : Mesures de potentiel zêta et de conductivité en fonction du pH de la poudre S attritée.

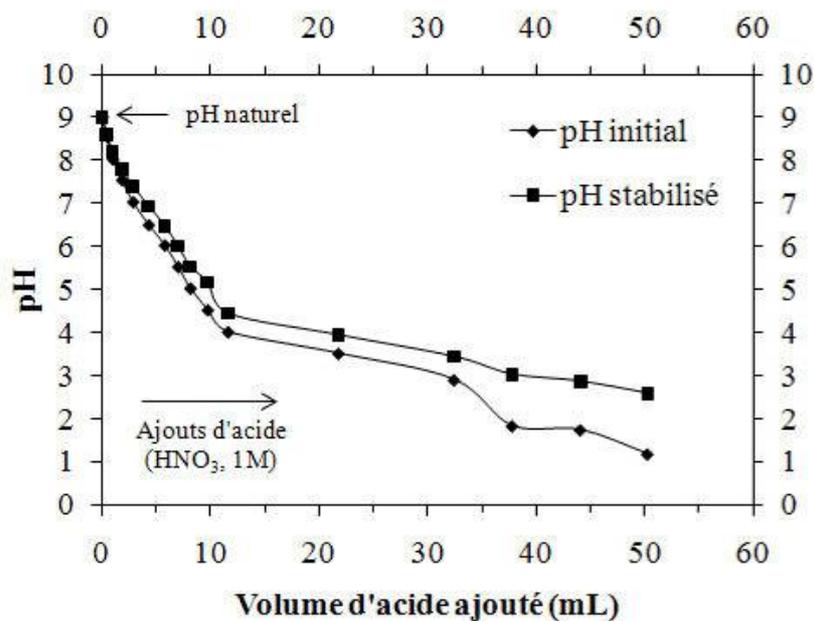


Figure V.2-8 : Évolutions du pH dans le temps après ajout d'acide.

Le pH évolue linéairement avec les premiers ajouts d'acide et se stabilise instantanément jusqu'à pH 7,5. A partir de pH 7,5, une évolution du pH dans le temps est observée : ce pH semble déjà influencé par un effet tampon et il ne peut être fixé instantanément. L'écart entre le pH initial et sa valeur à l'équilibre augmente considérablement entre pH 4 et pH 2. Parallèlement, il devient alors nécessaire d'ajouter plus de 20 mL d'acide pour diminuer le pH d'une unité, entre pH 4 et pH 3. Cet effet tampon est dû à la présence d'ions en solution ralentissant l'établissement de l'équilibre acido-basique. Il s'agit principalement d'hydroxydes de magnésium et d'aluminium, présents en surface de la poudre commerciale, qui sont solubles à pH acide, comme précédemment établi Figure II.2-7.

Nous présentons ci-après les différentes étapes du procédé d'élaboration d'un catalyseur supporté sur mousse d'alumine, en considérant successivement le dépôt du support, *i.e.* le spinelle, la consolidation de ce dépôt et son imprégnation par une solution diluée de nitrates de rhodium en présence d'une interaction support/précurseur métallique.

V.2.2.2. Dépôt du support des phases actives

Deux types de dépôts sont réalisés :

- A partir de spinelle commercial attritée S
- A partir du spinelle lavé pour une imprégnation ultérieure de PSS.

Dans le premier cas, le spinelle commercial (Puralox® MG30) préalablement broyé par attrition (*Cf.* Chapitre 2) est déposé sur la mousse d'alumine en utilisant des suspensions chargées à 7% vol en poudre. La formulation de ces suspensions est identique à celle présentée dans le paragraphe V.2.1. Le dépôt ainsi obtenu est ensuite séché puis calciné sous air à 450°C/4h (montée en température à 1°C.min⁻¹).

Dans le second cas, nous cherchons à améliorer la qualité de l'imprégnation en modifiant les charges de surface du dépôt, afin de favoriser des interactions entre les cations métalliques et la surface du catalyseur à imprégner. Nous venons en effet de montrer que le spinelle développe des charges de surface positives en milieu acide. Or, le rhodium est également chargé positivement en solution. L'adsorption entre les sels de Rh³⁺ et le spinelle n'est donc en principe pas favorisée.

V.2.2.3. Modification des charges de surface du dépôt de spinelle lavée

Afin de modifier les charges de surface du spinelle, nous avons utilisé un polyélectrolyte anionique, le PSS. Le sel de poly(styrène-4-sulfonate) de sodium (noté PSS, Sigma-Aldrich), dont la structure est présentée Figure V.2-9, est un polymère constitué de l'enchaînement d'un monomère de type styrène, possédant un groupement sulfonate en position para. Le polymère utilisé dans ces travaux possède une masse moléculaire d'environ $70\ 000\ \text{g.mol}^{-1}$.

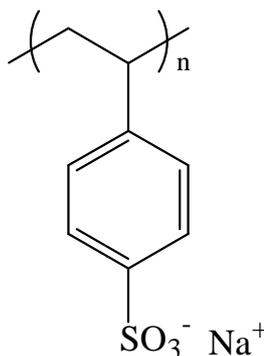


Figure V.2-9 : Le poly(styrène-4-sulfonate) de sodium (PSS).

Le sel de PSS est totalement dissocié dans l'eau. De plus, on considère que le groupement sulfonate n'est pas protoné dans une large gamme de pH. Ces groupements sulfonate développent des charges négatives le long des chaînes de PSS, favorisant ainsi l'adsorption du polymère en surface d'une poudre positivement chargée, par interaction électrostatique. Pringuet a montré que l'adsorption du PSS en surface d'une poudre de TiO_2 dépend fortement du pH.[254] En effet, la densité de charges positives en surface de la poudre d'oxyde de titane augmente lorsque le pH diminue, ce qui favorise l'adsorption du PSS, qui est chargé négativement. Il a également montré que les impuretés présentes sur la poudre de TiO_2 commerciale peuvent perturber l'adsorption de PSS. Or, nous avons remarqué que la poudre de spinelle commerciale utilisée présente des impuretés, essentiellement des hydroxydes de magnésium et d'aluminium, issus d'une synthèse incomplète.

Afin de ne pas perturber l'adsorption du PSS en surface de la poudre et pour éviter toute adsorption compétitive entre les cations Al^{3+} et Mg^{2+} d'une part, et Rh^{3+} d'autre part, notre poudre de spinelle est lavée en milieu acide (Cf. Chapitre 2), afin de solubiliser les hydroxydes d'aluminium et de magnésium qui précipitent à pH basique.

Les charges de surface du spinelle sont contrôlées de la manière suivante. Une suspension de spinelle préalablement attritée et lavée, concentrée à 2,5% vol, est préparée par dispersion dans de l'eau osmosée, à l'aide du broyeur-mélangeur planétaire (250 tours par minute, 4h). Parallèlement, une solution de PSS concentrée à 10^{-3} mol.L⁻¹ est préparée par dissolution des sels de PSS dans de l'eau osmosée. Une quantité connue de PSS est introduite dans la suspension de spinelle. L'évolution des charges de surface du spinelle par ajout de PSS est suivie par mesure du potentiel zêta (Figure V.2-10). Le potentiel zêta avant ajout de PSS est fortement positif (+70 mV) car la poudre a été lavée en milieu acide. La surface du spinelle est donc chargée positivement. Le potentiel zêta diminue par ajout de PSS. La valeur du potentiel zêta s'annule lorsque le PIE est atteint, pour un ajout d'environ 1,75% massique de PSS (par rapport à la masse de spinelle), puis elle diminue et atteint un pallier à -50 mV à partir de 4% massique de PSS. Les charges de surface du spinelle sont donc bien modifiées par ajout de PSS.

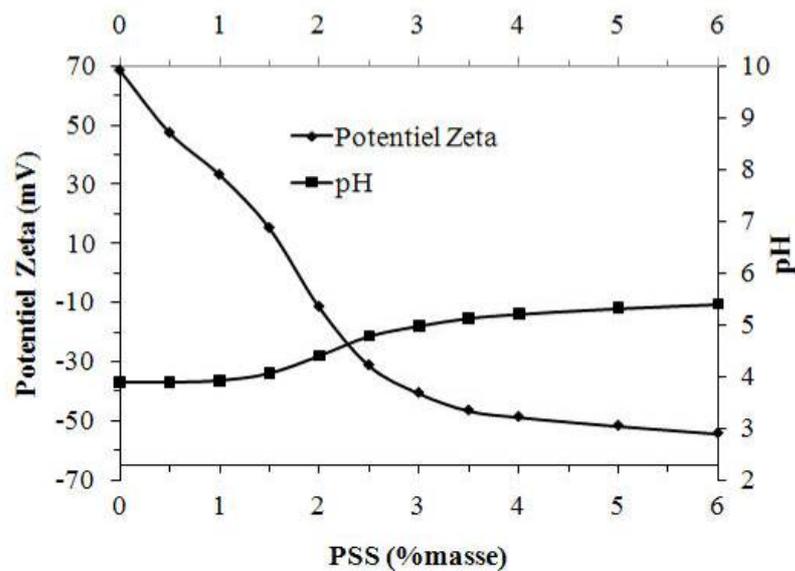


Figure V.2-10 : Évolution du potentiel zêta du spinelle par ajout de PSS.

La quantité de PSS adsorbée en surface du spinelle est déterminée par dosage ICP du surnageant après centrifugation des suspensions (Figure V.2-11). La compaction du lit de poudre par centrifugation ne provoque pas la désorption du polymère.[254] On peut ainsi mesurer la proportion de PSS adsorbée en surface du spinelle d'aluminate de magnésium par rapport à la quantité totale de PSS introduite (% massique par rapport à la masse de spinelle).

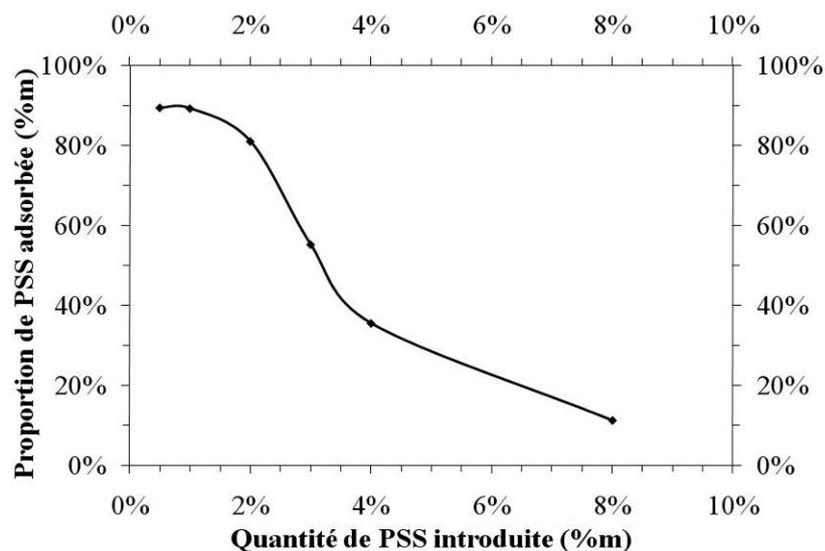


Figure V.2-11 : Adsorption du PSS sur le spinelle, à pH 5.

Ainsi, dans un second cas, afin de préparer des catalyseurs supportés par imprégnation avec interactions, nous avons réalisé des dépôts de spinelle attrité et préalablement lavé en milieu acide sur des mousses d'alumine. Le lavage permet de débarrasser la poudre des cations Al^{3+} et Mg^{2+} qui peuvent se fixer sur les groupements sulfonates du PSS et perturber l'adsorption des cations Rh^{3+} lors de l'imprégnation. Une fois le dépôt de spinelle calciné, la mousse est imprégnée dans une solution concentrée de PSS ($10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$). Ici, on utilise volontairement un excès de PSS afin de s'assurer que le polymère est bien présent en surface du dépôt. La mousse est imprégnée pendant une heure dans la solution de PSS, puis séchée dans une étuve ventilée à 50°C pendant deux heures.

V.2.2.4. Imprégnation des précurseurs métalliques

Nous avons vu qu'il est possible, par l'utilisation de PSS, de modifier les charges en surface du spinelle. Nous caractérisons ici l'influence de l'ajout de nitrates de rhodium sur la surface du spinelle modifié par ajout de PSS. L'adsorption de Rh^{3+} en surface de la poudre fonctionnalisée par le PSS est caractérisée en suspension par mesure du potentiel zêta et par analyse élémentaire. La quantité d'ions Rh^{3+} adsorbée en surface de la poudre de spinelle modifiée par ajout de PSS est ainsi déterminée.

On retrouve Figure V.2-12 la valeur fortement négative du potentiel zêta mesuré sur une suspension de spinelle chargée à 4% massique en PSS. Dès le premier ajout de nitrates de rhodium dans cette suspension, les charges de surfaces et le pH évoluent fortement.

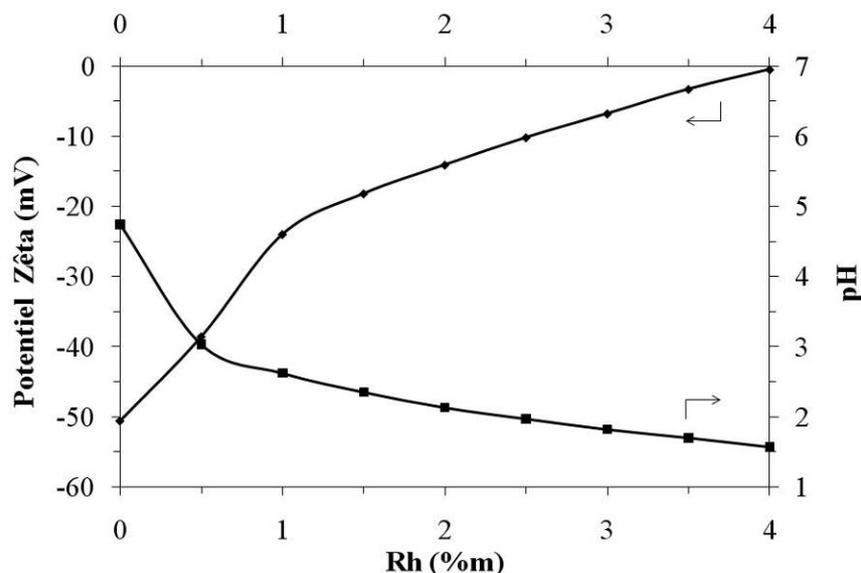


Figure V.2-12 : Évolution du potentiel zêta et du pH d'une suspension de spinelle concentrée à 2,5% vol et chargée à 4% massique en PSS par ajout de nitrates de rhodium.

Le nombre de charges négatives diminue en surface du spinelle, attestant ainsi de l'adsorption des cations Rh^{3+} , par interaction avec les groupes fonctionnels anioniques SO_3^- portés par le PSS. Cette évolution se poursuit jusqu'à un ajout de 1% massique de Rh. Pour des ajouts de Rh compris entre 1% massique et 4% massique, l'augmentation de la valeur moyenne des charges de surface est moins marquée. Le nombre d'anions libres en surface de la poudre diminuant, la densité de charges négatives diminue. Les cations en solution sont en conséquence moins attirés vers la surface du spinelle.

Ces résultats peuvent être directement corrélés aux dosages ICP présentés Figure V.2-13 visant à quantifier la proportion de Rh absorbée sur la surface par rapport à la quantité totale introduite. Des suspensions de spinelle attrité et lavé sont préparées, qui contiennent 4% massique de PSS, auxquelles sont ajoutées des concentrations en Rh allant de 0,5% massique à 8% massique par rapport à la masse de spinelle. Les suspensions sont homogénéisées à l'aide d'une sonde à ultrasons, puis laissées au repos pendant une nuit sur des rouleaux. Après 12h, les suspensions sont centrifugées et le surnageant est analysé par ICP. Pour une concentration en Rh introduite inférieure ou égale à 1% massique, 90% des cations Rh^{3+} s'adsorbent en surface du spinelle. La proportion de Rh^{3+} adsorbée diminue entre 1% massique et 4% massique de Rh introduit : pour 4% massique, la quantité adsorbée n'est plus que de 40% massique par rapport à la quantité totale introduite. Ces résultats semblent en accord avec les résultats présentés Figure V.2-12.

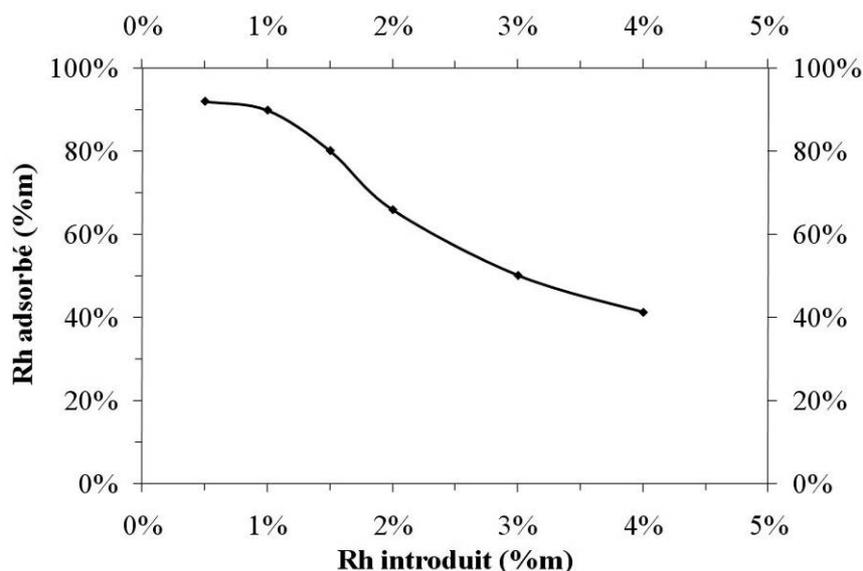


Figure V.2-13 : Adsorption de Rh^{3+} sur le système spinelle/PSS. La teneur en PSS est ici de 4%massique.

On distingue deux grands domaines :

- i. $[Rh] \leq 1\%m$: Rh est adsorbé fortement en surface du spinelle,
- ii. $1\%m \leq [Rh] \leq 4\%m$: Rh est toujours adsorbé, mais la densité de charges négatives diminuant, l'interaction Rh^{3+} /Spinelle diminue.

Au-delà de 4%*m* de Rh introduit, le potentiel zêta mesuré Figure V.2-12 nous indique que le PIE est atteint. On ne peut donc pas espérer adsorber d'avantage de Rh en surface de la poudre.

L'intérêt de cette méthode n'est pas de produire des phases actives par imprégnation, mais de contrôler l'imprégnation des nitrates de rhodium sur le spinelle déposé sur les mousses d'alumine. L'idée est d'homogénéiser la dispersion en Rh obtenue et surtout de maîtriser précisément, selon la concentration en Rh de la solution d'imprégnation, la teneur en Rh du catalyseur supporté.

Les catalyseurs supportés obtenus par les méthodes d'imprégnation avec et sans interaction sont comparées ci-après. Pour les deux types de support, on utilise une solution aqueuse de nitrates de rhodium concentrée à $2,5 \text{ g.L}^{-1}$ en Rh. Cette solution est volontairement diluée afin d'éviter de charger en excès les zones de rétention sur les mousses, comme identifié Figure V.2-3. Les mousses imprégnées de Rh sont séchées dans une étuve ventilée à 50°C pendant une nuit, avant d'être calcinées sous air à $450^\circ\text{C}/4\text{h}$ (vitesse de montée en température de 1°C.mn^{-1}) afin d'éliminer les nitrates issus du précurseur de rhodium ainsi que le PSS présent dans le cas d'une imprégnation avec interactions.

V.2.2.5. Caractérisation des catalyseurs supportés

Les mousses d'alumine recouvertes de spinelle avec/sans PSS et imprégnées de nitrates de rhodium sont caractérisées après calcination et réduction (Figure V.2-14). Les différences après calcination sont visuellement flagrantes. On observe Figure V.2-14 une différence de couleur des catalyseurs supportés, selon qu'ils ont été préparés par imprégnation du système spinelle/PSS (à droite) ou par imprégnation du spinelle seul (à gauche). La couleur gris/marron est due à la présence d'oxyde de rhodium en surface, au sein du dépôt de spinelle. Cette couleur marque la présence d'une quantité importante de rhodium. Une seule imprégnation suffit donc à charger considérablement en Rh la surface du catalyseur supporté, avec utilisation de PSS. En revanche, la mousse imprégnée sans PSS n'est que très peu colorée. Dans ce cas, il est nécessaire d'imprégner plusieurs fois la mousse afin d'obtenir une quantité suffisante de précurseurs de rhodium au sein de la phase active. Cette solution n'est pas satisfaisante car elle conduit à des inhomogénéités, comme nous l'avons vu Figure V.2-5.



Figure V.2-14: Catalyseurs supportés préparés par imprégnation d'un dépôt de spinelle (gauche) ou d'un dépôt de spinelle lavée et chargée en PSS (droite) par une solution de nitrates de rhodium diluée.

La quantité de Rh déposée sur les mousses d'alumine recouvertes de spinelle (Figure V.2-14) est quantifiée par pesée des échantillons avant et après imprégnation. Les valeurs obtenues sont reportées Tableau V.2-3.

Lots imprégnés	Quantité de Rh déposée
	Rh/S (% massique)
Spinelle/PSS	0,88 ± 0,1
Spinelle	0,16 ± 0,05

Tableau V.2-3 : Proportion de rhodium déposé par imprégnation par rapport au spinelle (S).

L'utilisation de PSS permet de déposer près de 0,9% massique de Rh sur le washcoat de spinelle. L'utilisation de spinelle seule permet de déposer seulement 0,16% massique de Rh. Ces valeurs confirment l'intérêt du PSS sur ce plan.

Nous avons également caractérisé la microstructure des catalyseurs supportés imprégnés avec et sans utilisation de PSS, afin de valider l'hypothèse émise selon laquelle ce procédé, en développant des interactions fortes entre précurseurs métalliques et support, empêche la formation d'agglomérats de précurseurs en surface, qui conduisent à des microstructures inhomogènes. Sur chaque échantillon réduit sous 3% H₂/Ar à 300°C, on observe par MEB des zones sombres et des zones claires, qui présentent des concentrations différentes en rhodium.

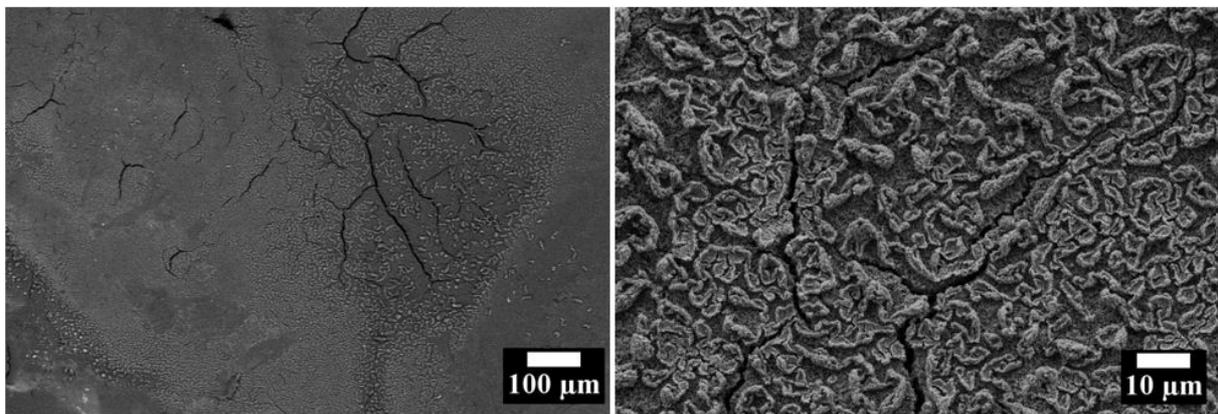


Figure V.2-15 : Hétérogénéités de dispersion de rhodium constatées en surface des catalyseurs supportés préparés sans PSS.

On considère dans un premier temps la mousse d'alumine recouverte de spinelle sans PSS, imprégnée de nitrates de rhodium. L'observation des zones riches en rhodium (zones sombres, Figure V.2-14) révèle la présence de nappes de rhodium en surface des mousses (Figure V.2-15). Il existe une hétérogénéité effective de concentration en rhodium : certaines parties sont recouvertes d'une nappe uniforme de rhodium alors qu'en d'autres endroits, la nappe de rhodium est morcellée et forme des îlots. La présence de rhodium en surface de l'échantillon est confirmée par analyses EDS (Figure V.2-16).

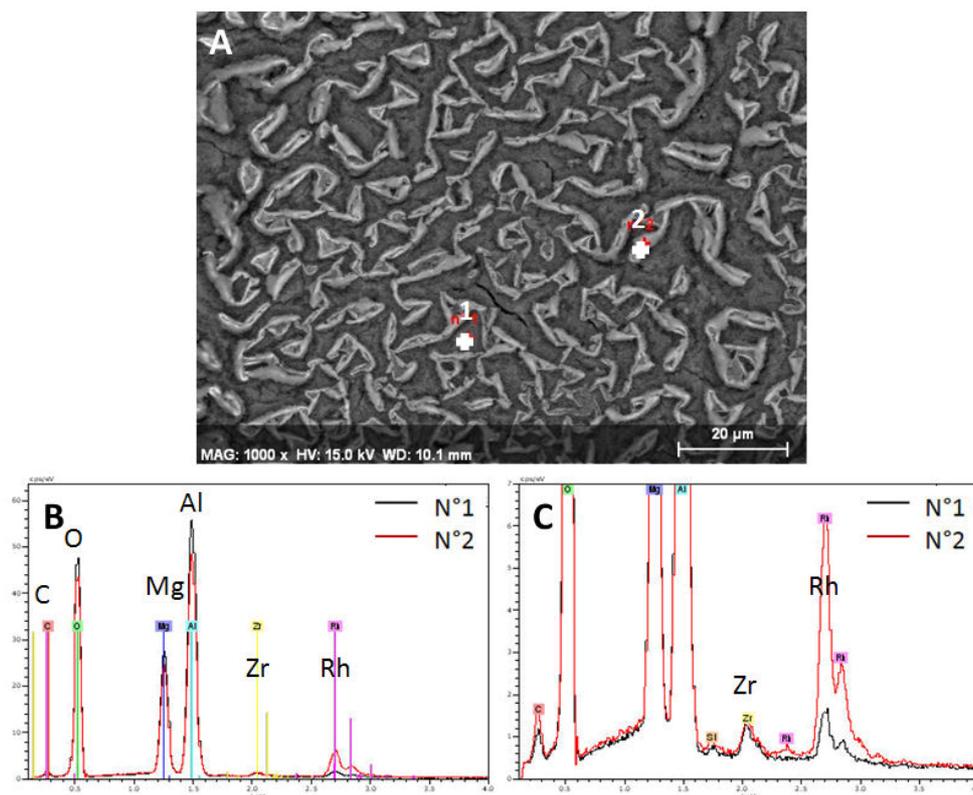


Figure V.2-16 : Analyse chimique par pointés EDS (aux points 1 et 2, A) en surface d'un catalyseur préparé sans PSS. Analyse pleine échelle (B) et échelle dilatée (C).

Ces zones sombres sont donc bien constituées d'îlots de rhodium. L'imprégnation du catalyseur n'est donc pas homogène et ne permet pas d'obtenir une bonne dispersion du rhodium.

L'observation des zones claires, supposées être moins riches en rhodium, révèle une microstructure différente (Figure V.2-17). On n'observe aucune nappe de rhodium en surface. Les forts grossissements ne permettent pas non plus de distinguer les particules de rhodium en surface du catalyseur. Néanmoins, l'analyse EDS de ces surfaces atteste de la présence de faibles quantités de rhodium (Figure V.2-18). Les traces de silicium et de zirconium présentes en surface sont des pollutions (Zr provient de l'attrition et Si provient du réfractaire des parois du four).

Le catalyseur supporté sur mousse d'alumine préparé par imprégnation de nitrates de rhodium sur le dépôt de spinelle sans PSS présente donc de grandes hétérogénéités de concentrations de rhodium en surface.

De la même manière, la surface du catalyseur supporté préparé par imprégnation de spinelle avec PSS est observée et analysée (Figure V.2-19, Figure V.2-20).

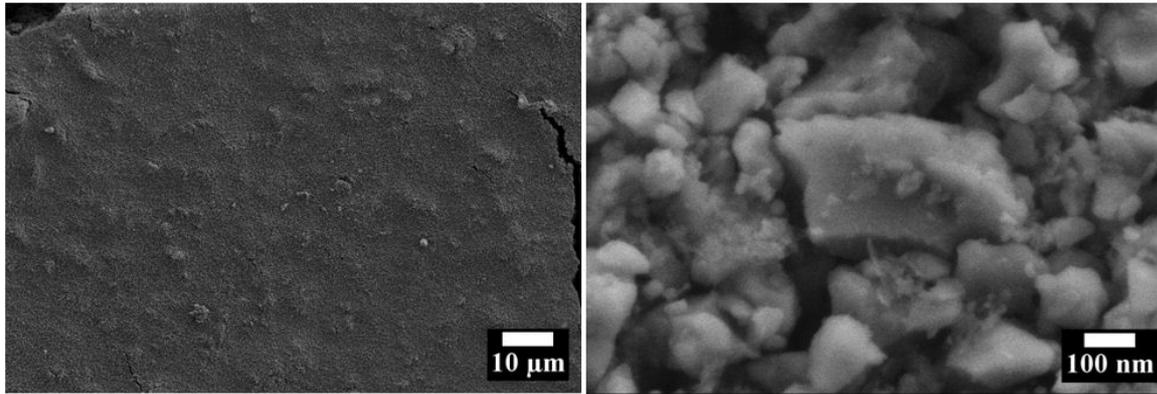


Figure V.2-17 : Microstructure des zones claires en surface des catalyseurs supportés préparés sans PSS.

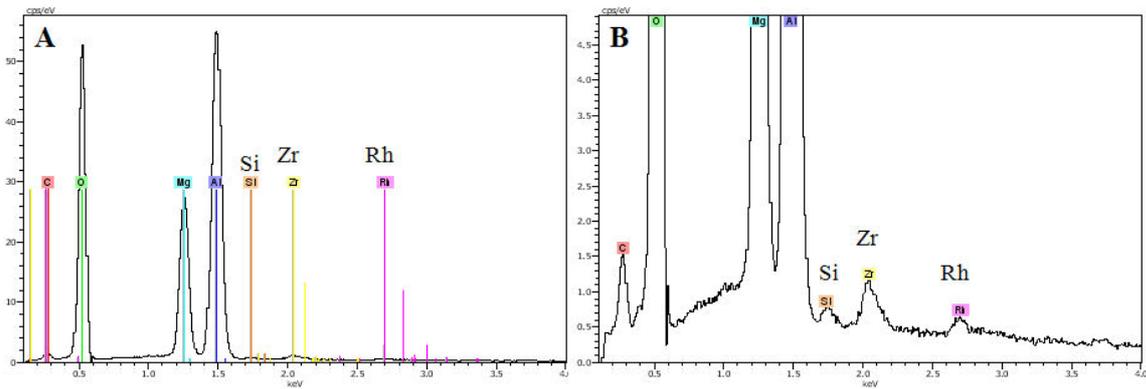


Figure V.2-18 : Analyse chimique par EDS en surface d'un catalyseur préparé sans PSS (zone claire).
Analyse pleine échelle (A) et échelle dilatée (B).

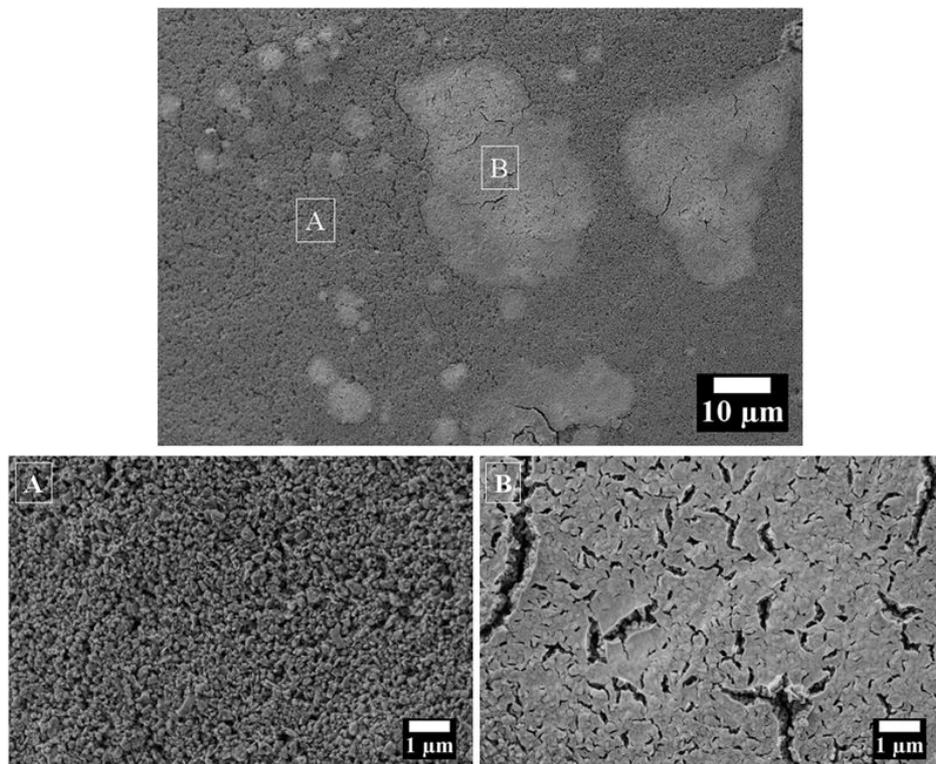


Figure V.2-19 : Hétérogénéités de dispersion de rhodium constatées en surface des catalyseurs supportés préparés avec PSS.

Chapitre 5 : Elaboration des catalyseurs supportés

Dans ce cas, pas ou peu de zones claires sont observées Figure V.2-14 : l'ensemble de la surface de catalyseur semble donc couverte de rhodium. Cependant, nous observons la même hétérogénéité de dispersion du rhodium en surface de l'échantillon préparé par imprégnation de spinelle avec PSS (Figure V.2-19) que sans PSS. Ce phénomène est même accentué par le fait que la quantité de rhodium adsorbée en surface est ici plus importante. La surface de l'échantillon présente des tâches claires identifiées comme étant des nappes de rhodium (Figure V.2-19, B), qui côtoient des zones où le rhodium semble mieux dispersé (Figure V.2-19, A).

Une analyse chimique par EDS de la surface du catalyseur supporté (Figure V.2-20) confirme la présence de rhodium au sein des lacs observés Figure V.2-19. On observe également la présence de soufre en surface de l'échantillon.

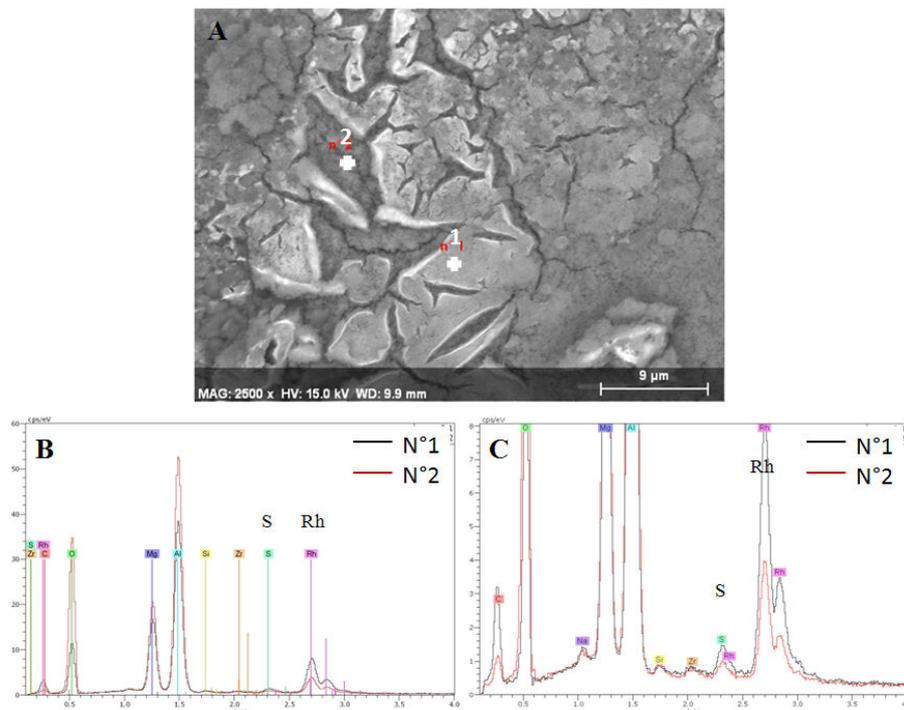


Figure V.2-20 : Analyse chimique par pointés EDS (aux points 1 et 2, A) en surface d'un catalyseur préparé avec PSS. Analyse pleine échelle (B) et échelle dilatée (C).

Le soufre est introduit avec l'utilisation de PSS, polyélectrolyte anionique possédant des groupements sulfonates. La calcination sous air à 450°C et la réduction sous 3% H₂/Ar à 300°C ne permettent donc pas d'éliminer le soufre. Or, le soufre est un poison des catalyseurs. Sa présence peut donc nuire à l'activité catalytique du catalyseur supporté.

L'utilisation de PSS permet de contrôler la quantité de rhodium adsorbée par imprégnation des mousses d'alumine recouvertes de spinelle. Elle permet également de déposer une quantité importante de rhodium en une seule imprégnation. Néanmoins, son utilisation ne semble pas permettre d'améliorer l'homogénéité de la dispersion métallique en surface du catalyseur.

V.3. Caractérisation de l'adhérence du dépôt des catalyseurs supportés

V.3.1. Technique de caractérisation de l'adhérence du dépôt

Afin d'évaluer l'accroche des dépôts sur les mousses d'alumine, les catalyseurs supportés sont soumis à un vieillissement artificiel sous ultrasons. Des mousses d'alumine recouvertes d'un simple dépôt de spinelle sont calcinées sous air à différentes températures et vieillis pendant 30 s, 1 min, 5 min ou 30 min sous ultrasons. Les échantillons sont plongés dans de l'eau osmosée en présence d'ultrasons (120 W). Après vieillissement, les échantillons sont séchés dans une étuve ventilée à 110°C avant d'être pesés. On compare ainsi la masse des échantillons avant et après vieillissement, afin de mesurer la perte de masse éventuelle provoquée par le décollement du dépôt. Les échantillons vieillis 30 min ont également été observés par MEB-FEG afin d'évaluer l'impact des ultrasons sur la microstructure des dépôts. Les ultrasons sont couramment utilisés dans la littérature pour caractériser l'accroche des dépôts sur des catalyseurs supportés.[243, 246, 259-261] L'onde générée par les ultrasons entraîne des variations locales de la densité de l'eau. Ces variations de densité sont à l'origine du phénomène de cavitation. La cavitation générée par les ultrasons crée des micro-bulles d'air ou de vapeur d'eau. Lorsque ces bulles se forment au sein du dépôt, elles peuvent en favoriser le décollement lorsque celui-ci adhère faiblement au support.

V.3.2. Choix de la température de calcination

Les dépôts réalisés sur les mousses d'alumine sont habituellement calcinés à 450°C, ce qui permet de pyrolyser les organiques présents dans la suspension d'imprégnation tout en préservant l'état divisé du dépôt. Les dépôts calcinés à 450°C/4h n'ont aucune cohésion : ce sont des dépôts de poudre en surface de la mousse d'alumine. Le dépôt s'égraine par simple frottement. Afin de consolider le dépôt de spinelle, il convient de ponter les grains de poudre entre eux.

Une analyse dilatométrique réalisée sur une pastille de spinelle attrité nous permet de déterminer la température de début de frittage du spinelle (Figure V.3-1).

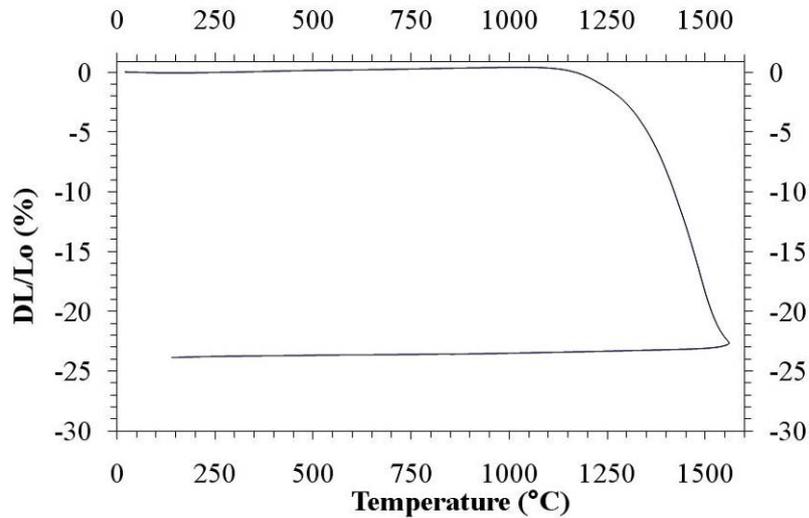


Figure V.3-1 : Analyse dilatométrique d'une pastille de spinelle attrité (calcination sous air à 1550°C, 10°C.min⁻¹).

Un retrait relatif à la densification de la pastille de spinelle intervient par frittage des grains dès 1100°C. La densification par frittage de la structure se poursuit jusqu'à l'obtention d'un retrait linéaire de 23% à partir de 1550°C. Le choix de la température de calcination prend en compte deux paramètres :

- i. Le pontage des grains de spinelle, qui s'effectue en l'absence de retrait significatif,
- ii. La densification de l'empilement de grains de spinelle qui provoque un retrait.

Ces deux phénomènes interviennent successivement au cours du frittage d'un matériau. Si la formation de ponts entre les grains de spinelle est bénéfique, car elle consolide la structure, la densification de l'empilement de grains de spinelle peut générer des contraintes qui fissurent le dépôt. De plus, le dépôt est réalisé sur une mousse d'alumine qui est déjà consolidée et qui ne peut dès lors subir qu'une expansion thermique par chauffage. La dilatation thermique de la mousse d'alumine peut donc également générer des fissures au sein du dépôt de spinelle consolidé et/ou densifié.

Quatre températures de calcination sont choisies en fonction de la température marquant le début du retrait au frittage : 450°C, 900°C, 1100°C et 1230°C. A 450°C, le dépôt n'est pas consolidé : il s'agit d'un dépôt de poudre. A 900°C, on estime que les grains de spinelle commencent à former des ponts entre eux, mais aucun retrait n'est observé.

Cette hypothèse est justifiée par l'abattement de surface spécifique du spinelle après calcination à 880°C sous air : le spinelle développe une surface spécifique de 30 m².g⁻¹ à 450°C alors que cette surface n'est plus que de 12 m².g⁻¹ à 880°C. A 1100°C, les grains de spinelle sont fortement pontés et le dépôt commence à se densifier. Enfin, à 1230°C, la densification du dépôt commence à être significative (un retrait linéaire de près de 3% est observé à 1230°C).

V.3.3. Caractérisation des dépôts

Afin de déterminer quelle température de calcination est la plus favorable à l'adhérence du dépôt, les dépôts de spinelle sur les mousses d'alumine 10 ppi sont calcinés à 450°C, 900°C, 1100°C ou 1230°C pendant 4h, avant d'être vieillis sous ultrasons. Les pertes de masses mesurées sur une série de cinq échantillons calcinés aux températures précédemment choisies, pour des durées croissantes de vieillissement sous ultrasons, sont reportées Figure V.3-2. Une comparaison des pertes de masse après 30 min de vieillissement est présentée Figure V.3-3.

Les pertes de masse présentent toutes la même évolution en fonction de la durée du vieillissement : elles ont tendance à augmenter lorsque la durée du vieillissement augmente. Néanmoins, tous les échantillons ne présentent pas la même valeur moyenne de pertes de masse. Ces échantillons peuvent être classés par ordre de pertes de masse croissante, selon leur température de calcination :

$$1100^{\circ}\text{C} > 1230^{\circ}\text{C} > 450^{\circ}\text{C} \gg 900^{\circ}\text{C}$$

Les échantillons calcinés à 450°C, 1100°C et 1230°C présentent tous des pertes de masse inférieures à 2%, même après 30 min de vieillissement. L'échantillon calciné à 1100°C ne perd que 0,5% massique de dépôt, même après 30 min de vieillissement. En revanche, le vieillissement des échantillons calcinés à 900°C provoque une perte de masse plus importante de près de 3,5% après 30 min de vieillissement. De plus, pour cet échantillon, l'écart type associé aux valeurs moyennes de pertes de masse est beaucoup plus important que pour tous les autres échantillons. En conclusion, le dépôt calciné à 900°C est beaucoup moins adhérent que ceux calcinés à 450°C, 1100°C ou 1230°C.

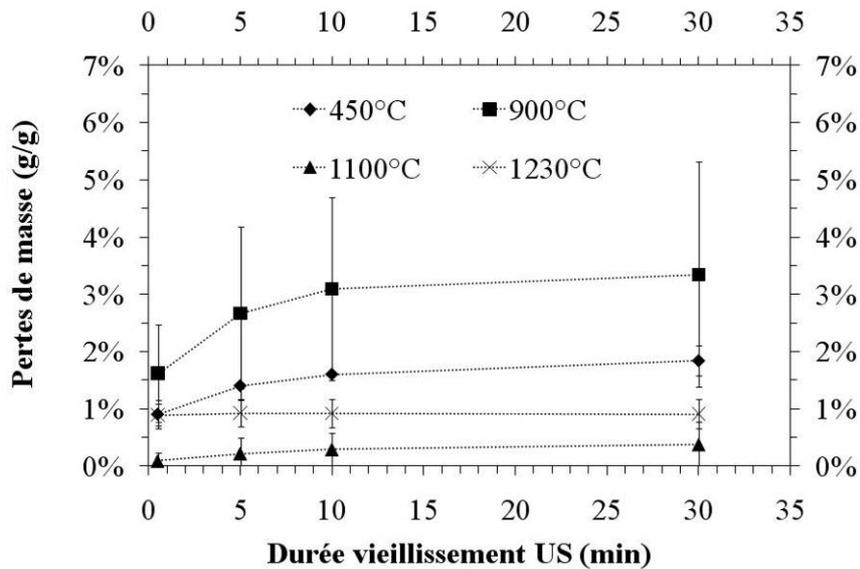


Figure V.3-2 : Pertes de masse mesurées après vieillissement sous ultrasons du dépôt de spinelle en fonction des températures de calcination.

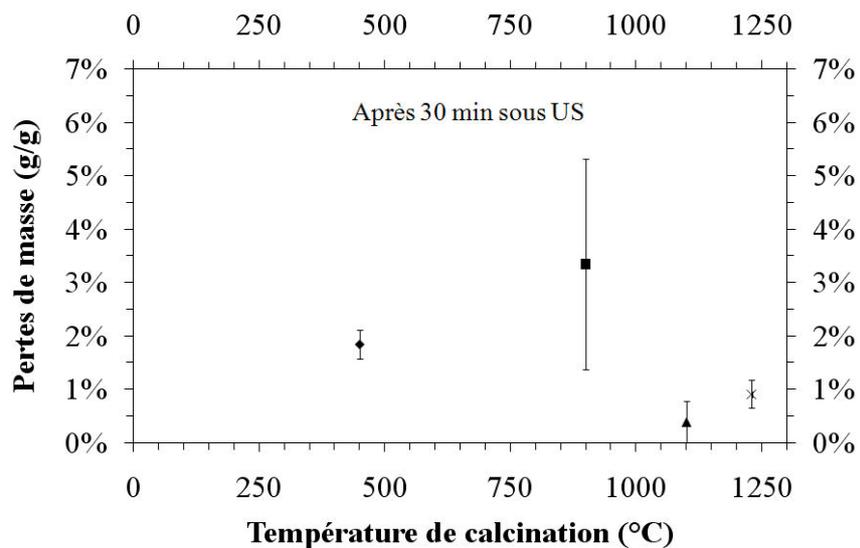


Figure V.3-3 : Pertes de masse mesurées après 30 min de vieillissement sous ultrasons en fonction des températures de calcination.

Ce constat est flagrant lorsque l'on compare les pertes de masse moyenne et les écarts-types associés, après 30 minutes de vieillissement (Figure V.3-3). Afin d'expliquer ces résultats, les mesures de pertes de masse sont corrélées à des observations directes par MEB-FEG de la surface des échantillons vieillis.

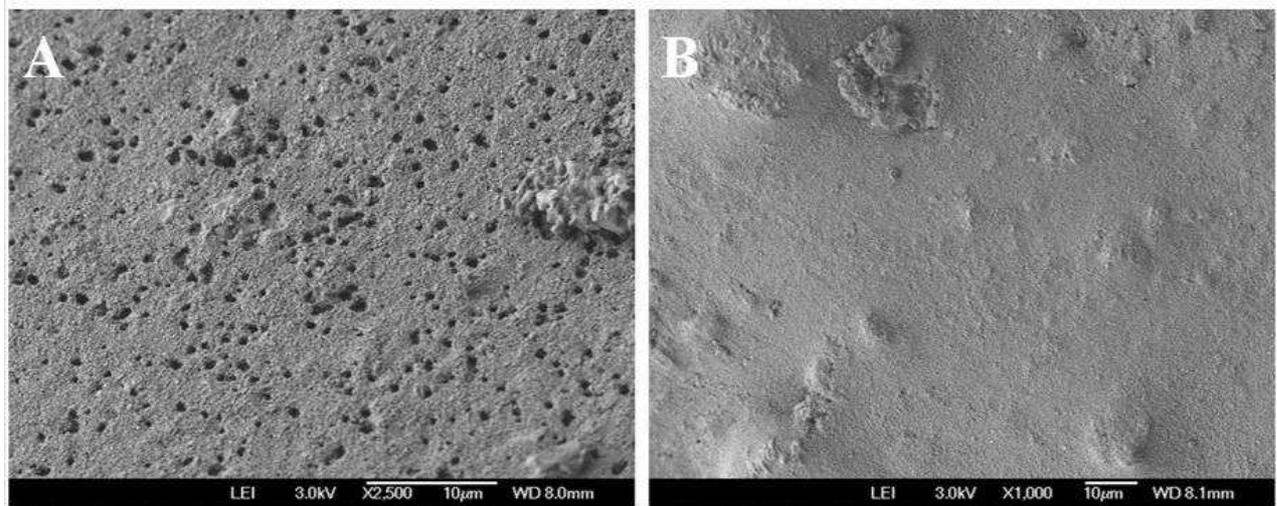


Figure V.3-4 : Aspects types des dépôts sur les échantillons calcinés à 450°C, 1100°C et 1230°C, après 30 mn de vieillissement sous ultrasons. A : Décollement du dépôt. B : Dépôt préservé.

Dans tous les cas, quelle que soit la température de calcination, nous constatons que le dépôt de spinelle est endommagé par vieillissement sous ultrasons. En accord avec les pesées, cet endommagement varie plus ou moins.

Dans le meilleur des cas, pour les températures de calcination de 450°C, 1100°C et 1230°C (Figure V.3-4A), les dépôts présentent par endroits des cratères en surface, formés par l'explosion des microbulles d'air ou de vapeurs induites par cavitation. Ce phénomène est toutefois limité, confirmant les faibles pertes de masse mesurées sur ces échantillons. La majeure partie des surfaces observées est en effet indemne (Figure V.3-4B).

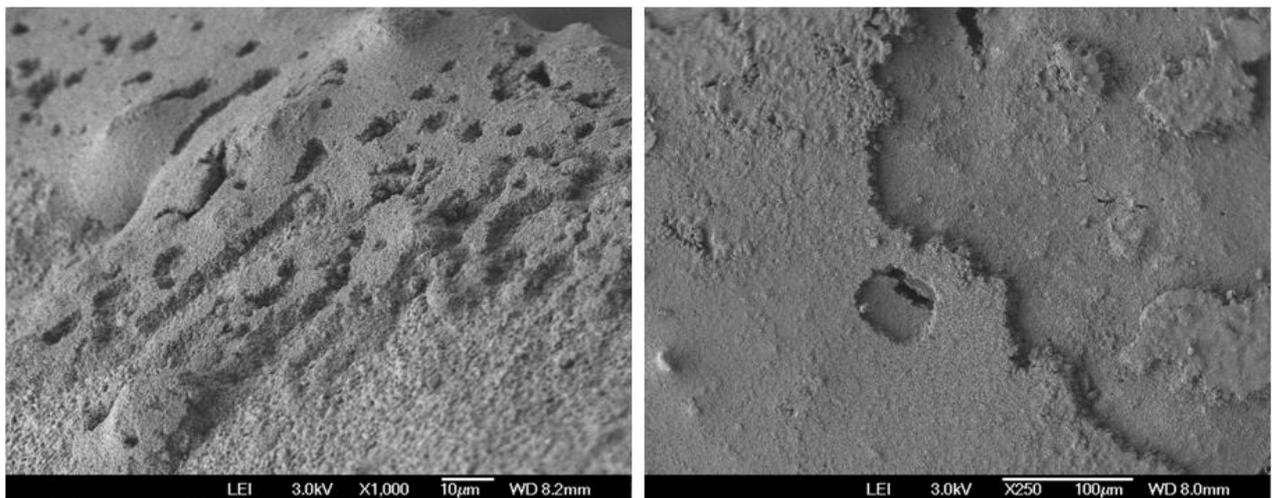


Figure V.3-5 : Dépôt de spinelle calciné à 900°C et vieilli 30 min sous ultrasons.

En revanche, le vieillissement sous ultrasons des échantillons calcinés à 900°C détériore fortement le dépôt de spinelle. Celui-ci présente de nombreux cratères, sur la majeure partie des surfaces observées et des pans entiers de dépôt se sont décollés (Figure V.3-5), justifiant des pertes de masse importantes mesurées.

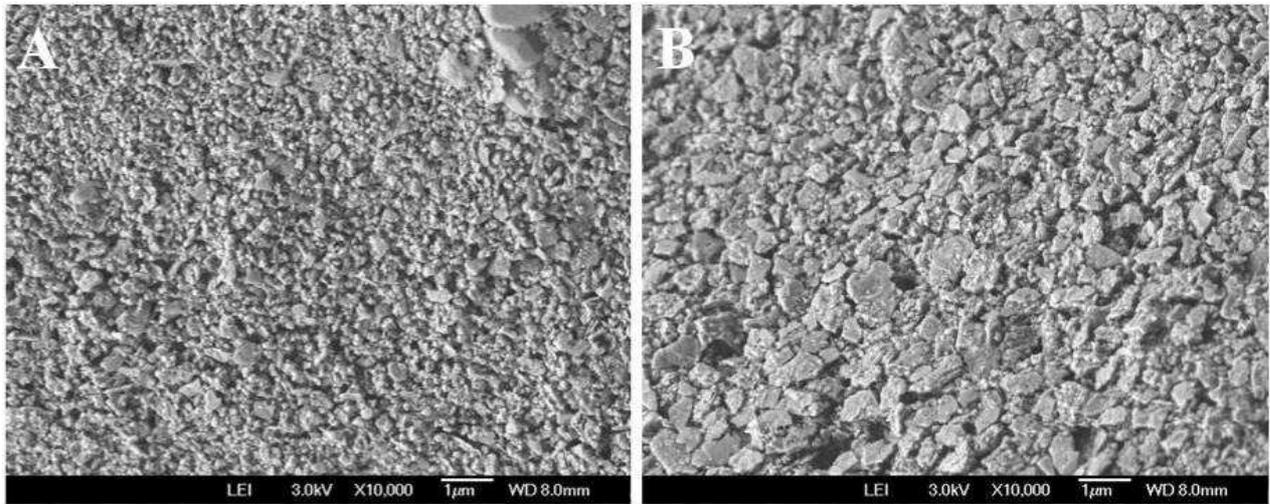


Figure V.3-6 : Exemple de différences de microstructures d'un dépôt calciné à 450°C (A) ou calciné à 1100°C (B) avant vieillissement sous ultrasons.

Il est important de souligner la différence de microstructure initiale des dépôts de spinelle, selon la température de calcination. Les échantillons calcinés à 450°C présentent un dépôt de spinelle dont les particules sont bien divisées, avec des tailles de particules correspondant à celles de la poudre attritée. En revanche, après calcination à 1100°C et à 1230°C, les grains de spinelle constituant le dépôt ont fritté, formant des plaquettes cohésives de près de 1 µm en surface du catalyseur supporté. Les grains de spinelle sont donc fortement pontés et le dépôt a gagné en cohésion. Ces observations viennent appuyer les pertes de masse inférieures constatées sur les échantillons calcinés à 1100°C et à 1230°C par rapport à ceux calcinés à 450°C.

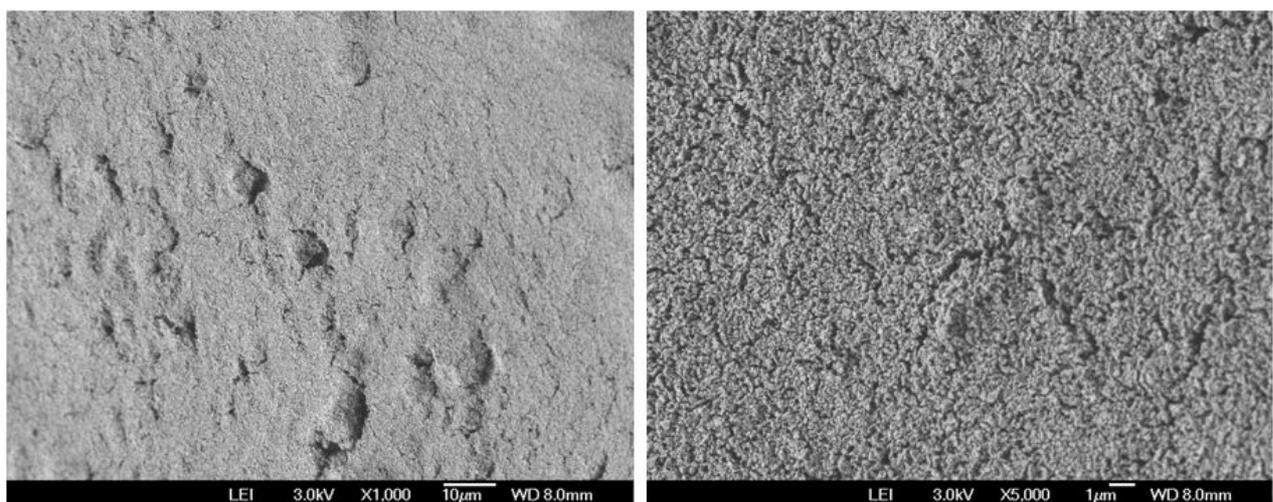


Figure V.3-7 : Fissuration du dépôt calciné à 1230°C.

Enfin, les dépôts calcinés à 1230°C sont généralement fissurés (Figure V.3-7). La fissuration du dépôt peut provenir d'une différence de dilatation du support, la mousse d'alumine, par rapport au spinelle. En effet, le dépôt de spinelle devient cohésif dès la formation de pont entre les grains, *i.e.* dès 1100°C. Dès lors, une différence de dilatation thermique entre le dépôt et son support peut induire des fissures, comme celles qui sont observées Figure V.3-7. Néanmoins, ces fissures ne semblent pas poser de problèmes pour la tenue du dépôt sous ultrasons. Celui-ci étant cohésif et faiblement densifié à 1230°C, la cavitation générée par les ultrasons est insuffisante pour décoller le dépôt.

V.4. Conclusion

Des catalyseurs supportés sur mousses d'alumine ont été préparés selon deux voies :

- dépôts de suspensions de phases actives
- imprégnation d'un dépôt de spinelle.

La première méthode permet de maîtriser totalement la microstructure du catalyseur supporté. Elle impose néanmoins de préparer séparément les phases actives et le catalyseur supporté. La deuxième méthode est la plus utilisée industriellement mais des distributions inhomogènes des phases catalytiques sont généralement obtenues par imprégnation. Les problèmes d'imprégnation sont d'autant plus importants ici que l'architecture des mousses d'alumine à imprégner est très tortueuse.

Une méthode d'imprégnation d'un dépôt spinelle a été développée au laboratoire, sur le principe d'imprégnation avec interactions électrostatiques, qui permet d'utiliser des complexes métalliques peu onéreux comme des sels de nitrates. Cette technique consiste à maîtriser les charges de surface du spinelle sur lequel les précurseurs métalliques doivent être imprégnés. Ainsi, dans le cas de cations Rh^{3+} , la surface du spinelle est chargée négativement par adsorption de PSS. L'adsorption de Rh^{3+} sur les groupements sulfonates du PSS est très favorisée, même à pH acide. Cette technique permet de mieux maîtriser l'adsorption des sels de rhodium au cours de l'imprégnation. Elle permet notamment de contrôler la quantité de rhodium déposée. De plus, cette technique d'imprégnation peut être étendue à tout autre cation métallique généralement déposé par imprégnation, comme par exemple le nickel (Ni^{2+}), principal constituant des catalyseurs commerciaux pour le vaporeformage du gaz naturel.

Chapitre 5 : Elaboration des catalyseurs supportés

Néanmoins, nous avons pu constater que de fortes hétérogénéités de la dispersion du rhodium subsistent en surface des catalyseurs supportés préparés par imprégnation d'un dépôt de spinelle avec PSS. Le PSS, s'il permet de contrôler la quantité de Rh déposée, ne permet pas d'améliorer l'homogénéité de la dispersion du rhodium lors de l'imprégnation d'une architecture support très tortueuse comme dans le cas d'une mousse.

L'accroche des dépôts en surface des mousses d'alumine dépend fortement de la température à laquelle les dépôts sont calcinés. En effet, les grains de spinelle peuvent former des ponts lorsque le dépôt est calciné à des températures supérieures ou égales à 1100°C. La formation de ponts entre les grains consolide le dépôt. Cependant, ces mêmes ponts rigidifient le dépôt. La dilatation thermique de l'alumine qui supporte le dépôt peut alors générer des fissures qui le fragilisent. Il peut alors être intéressant de plutôt conserver un dépôt de poudre (calciné à 450°C), d'autant plus que celui-ci s'avère être relativement adhérent sur l'alumine.

CONCLUSION GENERALE

La demande en hydrogène devrait augmenter de manière significative dans un avenir proche. Ceci conduit notre partenaire, Air Liquide, à anticiper l'intensification des procédés de vaporeformage SMR (*Steam Methane Reforming*) qu'il exploite industriellement pour produire l'hydrogène, et à évaluer d'autres technologies de vaporeformage (*Ethanol Steam Reforming - ESR*). Ce travail de fond couvre aussi bien les aspects *design* des usines que le cœur du procédé, à savoir la charge catalytique. Notre travail de thèse s'est concentré sur ce dernier point avec le développement de nouvelles architectures catalytiques (utilisables pour le SMR et l'ESR) susceptibles d'améliorer les performances du procédé en termes de perte de charge, de transfert thermique et d'activité catalytique par rapport à l'utilisation de charges catalytiques conventionnelles (*e.g.* barillets).

A cet effet, nous avons optimisé, en maîtrisant toutes les étapes du procédé de fabrication, la microstructure à toutes les échelles de catalyseurs constitués de phases actives Rh/MgAl₂O₄ supportées sur des mousses d'alumine :

- (i) **Les phases actives** ont été préparées par imprégnation en voie humide de nitrates de rhodium sur une poudre de spinelle commerciale ultrafine. L'augmentation de la température de calcination entre 500 et 1050°C a permis de contrôler la nature des oxydes de rhodium présents en surface du spinelle. Ainsi, les nitrates de rhodium se décomposent thermiquement en oxydes de rhodium amorphes, à basse température. L'oxyde de rhodium *alpha* cristallise à partir de 720°C. Enfin, à partir de 1050°C, l'oxyde de rhodium réagit avec le spinelle et avec les hydroxydes de magnésium et d'aluminium en surface du spinelle, pour former une solution solide MgAl_{2-x}Rh_{2x}O₄.

Les particules d'oxydes de rhodium *alpha* coalescent par augmentation de la température de calcination. Cette dernière influence donc aussi directement la dispersion métallique du rhodium après réduction. Cette dispersion diminue de 70% quand la température de calcination augmente de 500°C à 880°C. A l'inverse, la réduction de la solution solide permet d'obtenir des particules de rhodium de très petites tailles (entre 2 et 5 nm).

La stabilité des dispersions de rhodium en atmosphère hydrothermale a été évaluée. L'eau augmente la mobilité des particules métalliques et favorise leur coalescence. La chute de la surface métallique est d'autant plus grande que la dispersion initiale est élevée. Dans ce contexte, il n'y a *a priori* aucun intérêt à développer des phases actives trop fortement dispersées (*e.g.* RhS calcinées à basse température).

Conclusion générale

En revanche, les phases actives préparées par réduction à haute température de solution solide $\text{MgAl}_{2-x}\text{Rh}_{2x}\text{O}_4$ (e.g. RhS') affichent une relative stabilité dans le temps en atmosphère hydrothermale. Cette stabilité est due à la solution solide qui crée un ancrage chimique limitant la mobilité des particules de rhodium. Il a également été montré que cette solution solide peut apparaître au cours du temps à l'interface métal/oxyde lors du vieillissement sous vapeur d'eau, avec les mêmes effets positifs sur la stabilité de la dispersion métallique.

- (ii) **Les mousses d'alumine** ont été préparées par imprégnation de suspensions d'alumine sur des *templates* polyuréthanes. Le taux d'imprégnation du *template* permet de contrôler la porosité apparente des mousses et par extension leur résistance mécanique.

Un procédé d'imprégnation innovant a été développé afin d'augmenter cette résistance en compression. Ce procédé dit multi-étapes requiert une imprégnation supplémentaire après une étape de pré-frittage de la mousse d'alumine pour combler le vide laissé à cœur des brins de mousse par la pyrolyse du *template*.

Des mousses à gradients de porosité ont également été préparées. L'utilisation de ces mousses comme support de catalyseur pourrait permettre de lisser le profil thermique au sein des réacteurs tubulaires SMR industriels.

Finalement, la stabilité des mousses d'alumine en vieillissement sous vapeur d'eau a été évaluée. Seule une corrosion de l'extrême surface des brins de mousse a été observée. Cette corrosion n'affecte toutefois pas les propriétés mécaniques de la mousse.

- (iii) **Les catalyseurs supportés** ont été préparés principalement par dépôt des phases actives (*washcoat*) sur les mousses d'alumine. La maîtrise de la rhéologie des suspensions de *washcoat* a permis de contrôler l'homogénéité du dépôt et, dans une certaine mesure seulement, son épaisseur en raison de la tortuosité des mousses.

Des catalyseurs supportés ont également été préparés par imprégnation d'un *washcoat* de spinelle avec une solution de nitrates de rhodium. Le dépôt d'une quantité suffisante de précurseurs par cette méthode requiert d'utiliser une solution concentrée ou d'imprégner plusieurs fois le support. Dans les deux cas, des distributions relativement inhomogènes du rhodium en surface du spinelle ont été observées. Une méthode d'imprégnation avec interactions électrostatiques utilisant le polystyrène sulfonate de sodium a donc été mise au point avec succès pour augmenter considérablement la quantité de rhodium déposée

Conclusion générale

dès la première imprégnation et donc mieux contrôler cette quantité. En revanche, des inhomogénéités de distribution du rhodium subsistent.

L'adhérence des dépôts de phases actives sur les brins de mousses d'alumine a été déterminée par des tests de vieillissement sous ultrasons. L'adhérence des dépôts dépend de la température de calcination. Le dépôt de spinelle est consolidé par pontage des grains au-delà de 900°C. L'adhérence du dépôt est effective quelle que soit la température de calcination : les plus fortes pertes de masse mesurées après 30 min de vieillissement sous ultrasons s'élèvent à peine à 5 %.

En conclusion, il a été montré au cours de ces travaux de thèse qu'il est possible, au travers d'une parfaite maîtrise de toutes les étapes de la fabrication, de contrôler l'architecture d'un catalyseur à plusieurs échelles. Cette stratégie, initiée dans le cadre du projet BioH2Gen en réponse aux contraintes imposées par les procédés de vaporeformage SMR et ESR, peut être appliquée à d'autres procédés de catalyse hétérogène sensibles aux pertes de charges, ou assujettis thermiquement par une réaction fortement endothermique ou exothermique. Les performances catalytiques de ces catalyseurs, ainsi que l'évaluation des transferts thermiques et des pertes de charges associées, sont actuellement effectuées à l'Université de Bologne et à l'Air Liquide. Il est à noter que ces nouveaux catalyseurs sont aussi en phase de tests longue durée dans des unités industrielles SMR d'Air Liquide avec des résultats très encourageants.

ANNEXES

Annexe 1 : Outils de caractérisation et conditions d'analyses	201
Annexe 2 : Interactions métal/support	209
Annexe 3 : Analyse d'images	221

**Annexe 1 : Outils de caractérisation et conditions
d'analyses**

Mesure des surfaces spécifiques

Les surfaces spécifiques sont mesurées par physisorption d'azote à 77 K sur des échantillons pulvérulents préalablement dégazés sous vide (5 μmHg) pendant 1h à 100°C. A effet, l'appareil ASAP 2010 (Micromeritics, États-Unis) est utilisé. Les isothermes d'adsorption sont analysées par le logiciel associé grâce à la théorie élaborée par Brunauer, Emmett et Teller (BET) pour la caractérisation des phénomènes d'adsorption multimoléculaire.[262, 263]

Détermination de la distribution de tailles de particules d'une poudre

La distribution granulométrique des poudres en suspension dans un solvant (eau osmosée ou éthanol) est déterminée par granulométrie laser à l'aide de l'appareil Mastersizer 2000 (Malvern Instruments, Grande-Bretagne), à partir de la théorie de Mie, qui repose sur le principe de Huygens-Fresnel. Cette technique utilise le principe de diffraction d'un faisceau laser sur des particules considérées comme sphériques. Les propriétés optiques des particules et du solvant (indices de réfraction et de diffraction) sont connues et tabulées dans le logiciel utilisé par l'appareil.

Microscopie électronique

La microstructure des échantillons pulvérulents comme des massifs (mousses d'alumine, catalyseurs supportés) est observée par microscopie électronique à balayage (MEB) ou par microscopie électronique en transmission (MET) lorsque la résolution du MEB est insuffisante.

Microscopie électronique à balayage

Le laboratoire dispose d'un microscope électronique à balayage JSM-7400F (Jeol Ltd., Japon) équipé d'un canon à électrons à effet de champ (*field-emission gun*). Ce dispositif permet d'obtenir des images de haute résolution par émission d'un faisceau d'électrons focalisé de faible diamètre. La résolution du microscope est de l'ordre du nanomètre. Les échantillons sont préparés différemment selon qu'il s'agit d'une poudre ou d'un échantillon massif. Les poudres sont collées sur le porte-échantillon à l'aide d'un scotch carbone alors que les massifs sont collés à l'aide d'une laque d'argent. Le MEB est utilisé dans le cadre de la thèse pour observer les mousses d'alumine, l'épaisseur des dépôts réalisés sur les catalyseurs supportés ou encore la microstructure des poudre de spinelle.

L'observation des échantillons faiblement conducteurs peut être facilitée en métallisant les échantillons par des dépôts de carbone de l'ordre de 0,5 nm (Gatan PEC 682, Gatan Inc., Grande-Bretagne).

Sa résolution est néanmoins insuffisante pour l'observation des particules de rhodium d'une taille de l'ordre du nanomètre présentes en surface de certaines phases actives. Le recours au MET est alors nécessaire.

Microscopie électronique en transmission

Les observations MET ont été effectuées sur un appareil JEOL 2010 (Jeol Ltd., Japon) pour des tensions d'accélération de 200 kV. L'appareil est utilisé pour observer la microstructure des phases actives et notamment pour observer la forme et la taille des particules de rhodium. Les micrographies peuvent être sauvegardées avec un appareil photographique argentique ou numérique. La longueur focale associée à l'appareil photographique numérique (SAED) est de 100 cm.

Les échantillons ont été préparés par dispersion de quelques milligrammes de poudres de phases actives dans de l'eau osmosée. La poudre est désagglomérée à l'aide d'ultrasons (120 W) pendant 10 min, puis la suspension est laissée au repos pendant 5 min. Une petite quantité de surnageant est prélevée et déposée sur une grille en cuivre couverte d'une membrane carbone, avant d'être séchée pour analyse.

Analyse dispersive en énergie

Les observations MEB peuvent être couplées à l'analyse de la surface de l'échantillon par spectrométrie de l'énergie d'un rayonnement X (EDS). Les photoélectrons sont produits par interaction électrons-matière entre le faisceau d'électrons émis par le MEB et la surface de l'échantillon observé. Le rayonnement émis est analysé à l'aide d'un détecteur PGT Avalon Si/Li (Princeton Gamma Tech Instruments, États-Unis). La résolution de l'analyse est de l'ordre de 1 μm^3 . Sur des échantillons présentant une forte rugosité de surface, l'analyse est uniquement qualitative. Des cartographies EDS peuvent être réalisées par acquisition point par point sur une surface sélectionnée. L'analyse EDS est utilisée pour déterminer la composition de surface des phases actives. Elle a été également utilisée pour déterminer la nature des impuretés présentes aux joints de grains des mousses d'alumine vieilles.

Diffraction des rayons X

La structure cristalline des phases actives est déterminée par diffraction des rayons X (DRX). Les mesures ont été réalisées sur des échantillons pulvérulents, sur un appareil D8 Advance (Bruker, États-Unis) équipé d'un monochromateur (Ge(111) de type Johansson) qui permet d'irradier les échantillons avec un rayonnement X correspondant à la raie K- α_1 du cuivre. L'appareil est associé à un détecteur Lynxeye. Les échantillons sont analysés dans la gamme 2θ allant de 20° à 80° , avec un pas de $0,0158^\circ$ et un palier entre chaque analyse de 1s. L'appareil est également équipé d'un four (Anton Paar HTK1200N) qui permet d'effectuer des analyses par DRX en température entre la température ambiante et 1200°C (HT-DRX).

Analyse thermogravimétrique et analyse thermique différentielle

Les pertes de masse et les événements thermiques qui apparaissent lors de la calcination des échantillons sont déterminés respectivement par analyse thermogravimétrique et par analyse thermique différentielle (ATD-ATG). Les échantillons massifs ou sous forme de poudre sont placés dans un creuset en Pt au sein de l'appareil Setsys 24 (Setaram, France). L'analyse est effectuée sous un débit d'air de $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. L'échantillon peut être chauffé jusqu'à une température de 1400°C , à une vitesse de chauffe de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Les échantillons sont maintenus pendant une heure à la température maximale d'analyse.

Le laboratoire dispose également d'un générateur de vapeur (Wetsys®, Setaram, France) qui permet de contrôler l'humidité de l'atmosphère au sein du four (balayage d'azote à 95% d'humidité relative), pendant l'analyse ATD-ATG. Des analyses de tenue des matériaux (phases actives, mousses d'alumine) en atmosphère humide à 1000°C , ont ainsi été réalisées.

Mesures de la réductibilité des oxydes métalliques

Les températures de réduction des oxydes métalliques sont analysées par mesures de la consommation d'hydrogène au cours du chauffage des phases actives sous un flux de gaz réducteur (analyse TPR, de l'anglais *Temperature Programmed Reduction*). Les analyses TPR sont effectuées à l'aide de l'appareil ASAP 2920 (Micromeritics, USA). Les échantillons sont dégazés sous un flux d'argon ($20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) à 150°C pendant 1h, avant de subir un traitement thermique à $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ jusqu'à 1000°C , sous $5\%\text{H}_2/\text{Ar}$.

La réduction des oxydes de rhodium est indiquée par la variation de la conductivité du gaz détectée par un catharomètre (détecteur TCD), indiquant directement les variations de quantités d'hydrogène dans le gaz. Pendant la phase de dégazage comme pendant la phase d'analyse, un piège froid (-89°C, mélange isopropanol/azote liquide) condense l'eau physiosorbée en surface des phases actives et désorbée lors du cycle thermique.

Mesure de l'accessibilité métallique par chimisorption d'hydrogène

L'accessibilité métallique, également appelée dispersion métallique, est déterminée par chimisorption d'hydrogène en surface des particules de rhodium dispersées sur les phases actives. Les analyses par chimisorption d'hydrogène sont réalisées sur un appareil ASAP 2920 (Micromeritics, USA) équipé d'un catharomètre qui utilise la technique dite de chimisorption pulsée. Avant analyse, une quantité de 100 mg d'échantillon est dégazée sous Argon à 150°C puis est réduite à une température préalablement déterminée par analyse TPR. Les échantillons réduits sont analysés par chimisorption pulsée d'hydrogène (5% H₂/Ar) à 40°C. De 1 à 5 pulses de gaz sont nécessaires pour saturer la surface des phases actives. Les échantillons contenant 20% massique de rhodium sont dilués avec le spinelle commercial afin d'abaisser la teneur en rhodium à 1% massique.

La dispersion métallique est calculée à partir de la formule:

$$\% Disp. = (V_{H_2} * SF_{H_2}) / (V_M * w_{Rh} / W_{Rh}),$$

avec V_{H_2} le volume d'hydrogène chimisorbé, SF_{H_2} la stœchiométrie d'adsorption de l'hydrogène sur les atomes cibles égale à 1:1 dans le cas du rhodium, V_M le volume molaire du gaz à la température de chimisorption, w_{Rh} la teneur en rhodium des phases actives et W_{Rh} la masse molaire du rhodium.

La surface métallique (MSA) est calculée *via* la formule :

$$MSA = (N_a * V_{H_2} * SF_{H_2} * S_{Rh}) / (V_M * w_{Rh}),$$

avec N_a le nombre d'Avogadro et S_{Rh} la surface d'un atome de rhodium.

Spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS, pour *X-ray Photoelectron Spectroscopy*), encore appelée ESCA (*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*), est basée sur l'effet photoélectronique.

Annexes

Le principe réside dans l'interaction de la matière avec un photon X monoénergétique qui peut donner naissance à un ion et un électron, appelé photoélectron, dont l'énergie dépend du niveau énergétique duquel il est éjecté, et donc de l'élément dont il provient. Les analyses sont effectuées sur un appareil Kratos Axis Ultra DLD (Kratos Analytical Ltd., Grande-Bretagne) sous ultravide à 10^{-7} Pa. Les échantillons sont préparés en collant des échantillons de phases actives pulvérulents sur un support à l'aide de scotch carbone. Un rayonnement X non monochromatique correspondant à la raie $K\alpha$ du magnésium (1253.0 eV) est utilisé comme source primaire d'excitation pour les spectres larges ainsi que pour les spectres Rh 3d, car la base du pic Rh 3d^{5/2} est cachée en partie par le signal Auger Mg KLL. Pour tous les autres spectres (O 1s, C 1s, Al 2p, Mg 2s, Mg 2p), un rayonnement monochromatique Al $K\alpha$ (1486.0 eV) est utilisé. Tous les spectres sont référencés par rapport à la raie C 1s à 285,0 eV.

Spectrométrie d'émission optique couplée à une torche à plasma

Cette technique, appelée ICP (*Induced Coupled Plasma*) est une technique de spectrométrie atomique d'émission utilisant une source plasma comme moyen d'excitation. L'appareil Iris, fabriqué par la Société Thermo Jarrel (Grande-Bretagne) est utilisé. L'ICP est une technique d'analyse élémentaire qui peut être qualitative, mais aussi quantitative par comparaison des spectres d'émission avec des standards.

Une solution contenant les éléments à analyser est injectée dans le plasma. Au contact du plasma, les atomes libres sont excités et libèrent de l'énergie sous forme d'un rayonnement. Chaque longueur d'onde est caractéristique d'un élément. La préparation de la solution se fait par chauffage micro-onde (600 W) (Mars 5, CEM Instruments, États-Unis) d'une quantité connue d'un échantillon pulvérulent en présence d'un mélange d'acides forts (H₂SO₄ :HCl :HNO₃, 1:1:1) à 200°C pendant 1h. La solution obtenue est ensuite diluée dans de l'eau osmosée, les mesures devant être effectuées avec des solutions diluées à 1g.L⁻¹.

Détermination des charges de surface par acoustophorométrie

Les charges de surface des poudres en suspension sont caractérisées par mesure du potentiel zêta. Les techniques expérimentales de mesure du potentiel zêta reposent sur l'analyse de la mobilité électrophorétique, laquelle correspond à la réponse des particules chargées en suspension sous l'action d'un champ électrique extérieur. Lors du déplacement des particules par un champ électrique alternatif, s'il existe une différence de densité suffisante entre le solide et le liquide, le mouvement oscillatoire des particules va produire

Annexes

une onde acoustique de même fréquence que le champ appliqué. Cette onde est appelée amplitude sonore électrocinétique, notée ESA (*Electrokinetic Sonic Amplitude*). Le signal ESA représente la somme de toutes les contributions des ondes individuelles de chaque particule. Le signal ESA est relié au potentiel zêta par la relation :

$$\xi = ESA \cdot \frac{\eta}{\varepsilon \cdot \phi \cdot \Delta \rho \cdot c}$$

Le laboratoire est équipé de l'Acoustosizer IIs (Colloidal Dynamics, États-Unis).

Les mesures de potentiel zêta sont réalisées sur des suspensions chargées à 2,5% vol en spinelle attrité dispersé au broyeur-mélangeur planétaire dans de l'eau osmosée (250 tours par minute, 4h). Des dosages de potentiel zêta en fonction du pH peuvent être réalisés par ajout d'acide (HNO_3 , 1 mol.L⁻¹) ou de base (NaOH, 1 mol.L⁻¹) au sein de la suspension. La suspension est stable et maintenue sous agitation magnétique pendant toute la durée de la mesure.

Annexe 2 : Interactions métal/support

*Texte extrait d'une synthèse bibliographique réalisée au cours de la thèse, intitulée :
'On the way to develop supported catalysts with high thermal stability'*

Claire Bonhomme, Raphaël Faure, Sébastien Goudalle

Introduction

Metal-support interactions can influence thermal deactivation by sintering of metal particles. It is generally conceived that the stronger the interaction, the more anchored the metal particles.

We study here the nature of the different kinds of metal-support interactions (MSIs) for supported catalysts. We will review some of the key mechanisms that govern the metal-support interface.

General trends about metal-support interactions (MSI)

The main properties that make a catalyst a good catalyst are its activity and selectivity, and its stability upon time-on-use.[110, 264] One of the key parameters in catalyst deactivation is the metal-support interaction (MSI). If too weak, the metal particles and atom mobility will be high, thus deactivation by sintering may occur. If too strong, metal particles may be encapsulated in the support, or even worst, solid-solution may form, thus decreasing the amount of accessible active metals. The smaller the metal particles, the higher the MSI are.

Introduction to MSIs is given thereafter. Concrete examples of catalysts are presented. Understanding of the main rules defining MSI will allow us to better anticipate the conception of a stable catalyst.

MSIs are well described in the literature. The influence of the support on the metal particles is well known, even if it is not always well explained.[265, 266]

Theories to explain MSIs

Several theories try to explain the nature of the interactions between metals and supports. Understanding the nature of the interactions is important because the resulting metal oxide adhesion governs the thermodynamic properties of the metal-oxide interface and of the metal surfaces (surface energy...), but also their potential to undergo chemical reactions (dissolution, encapsulation...) and finally their atomistic structures (*e.g.* epitaxial relationship, misfit dislocations or interfacial stacking faults...).

Metal-oxide electronic interactions

In catalysis, especially in heterogeneous catalysis, general models for MSIs consider the support as an electron-donor (basic supports: K, Na, MgO, ZrO₂, TiO₂, ...) or as an electron-acceptor (acidic supports: zeolite proton, ...).[140] The main data gathered on this subject concern zeolite-supported catalysts.

Formation of chemical bonds is an important mechanism for charge transfer at the interfaces. Either covalent or ionic bonds can be established between metal atoms and surface oxygen or cations of oxides.[265]

Polar covalent bonds are defined by Pauling's concept of chemical bond: the ionic character of the bond is determined by their electronegativities, X_A and X_B , the bonding charge shifting to the more electronegative atom. The bonding charge is expressed by the relation:

$$\Delta q/e = 0.16 |X_A - X_B| + 0.035 |X_A - X_B|^2 \quad \text{Equation A2.1}$$

Ionic bonds are formed by electron donation from one atom to another without orbital interaction. The ionic bond is accompanied by a redox reaction, due to a charge transfer at the interface. Ionic bonds are often formed during the initial stage of the preparation of the catalysts (impregnation of oxides with metal precursors).

Thermodynamic considerations at metal-oxide interfaces

Thermodynamic considerations can be used to find out if a reaction is favored. We can make the difference between bulk thermodynamics and interface thermodynamics.[265]

Bulk thermodynamics

The metal-support interface is considered as thermodynamically stable if the interaction between metals and supports is an attractive interaction (Coulombian theory of interactions).[267] Bulk thermodynamics can be used to predict reactions at metal-oxide interfaces. The Gibbs free energy of a reaction,

$$\Delta G_r = \Delta H_r - T\Delta S_r \quad \text{Equation A2.2}$$

defines the feasibility of the reaction. Another way to consider the reactivity of metals or metal oxides is to introduce the concept of oxygen affinity (pO). pO is defined as:

$$pO = -\log p_{O_2} = \Delta G_r / RT = -\Delta G_f / RT \quad \text{Equation A2.3}$$

where ΔG_f is given for the reaction of a metal with one mole of oxygen. P_{O_2} is often used to compare the reactivity of metals/metal oxides. Such data are gathered in the Ellingham diagrams.

Interface thermodynamics

The fundamental thermodynamic properties of the interface is its free energy per unit area, γ . Experimental measurements provide information on the work of adhesion, W_{ad} . Considering a hetero-interface A-B, each of the A and B surfaces is characterized by surface energies, denoted respectively γ_A and γ_B . The external work required to separate the two surfaces A and B can be expressed by the Dupré equation,

$$W_{ad} = \gamma_A + \gamma_B - \gamma \quad \text{Equation A2.4}$$

W_{ad} is positive when the interaction is attractive. W_{ad} is determined experimentally by contact angle measurements at the metal drops on oxide surfaces or interfacial pores. Figure A2-1 illustrates these two methods and defines the contact angles for each case.

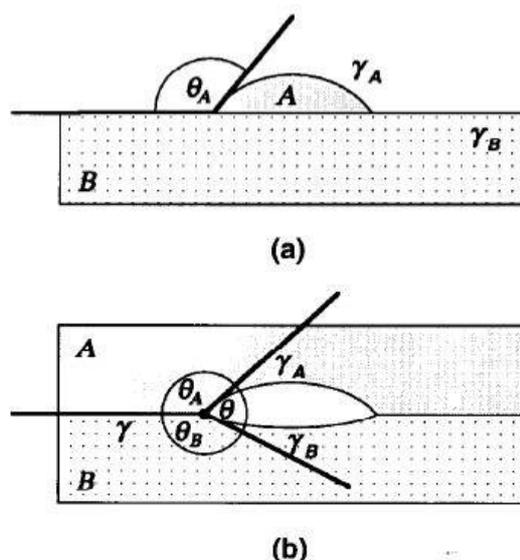


Figure A2-1: Definition of contact angles at (a) drops and (b) pores.[267]

After simplification of the Equation A2.4, W_{ad} is expressed as

$$W_{ad} = \gamma_A (1 + \cos \theta)$$

Equation A2.5

where θ is the contact angle. Estimations of W_{ad} lead to evaluation of physical interactions between metal particles and supports. For a given Metal-Support couple, the wetting behavior of the metal depends on the nature of the support. Empirical correlations (Table A2-1, Figure A2-2) show that the adhesion between metals and oxides depends on the electronic energy of the metals and on the band gap of the oxide: it increases when the Plasmon energy of the metal increases and when the band gap of the oxide becomes narrow.[268, 269]

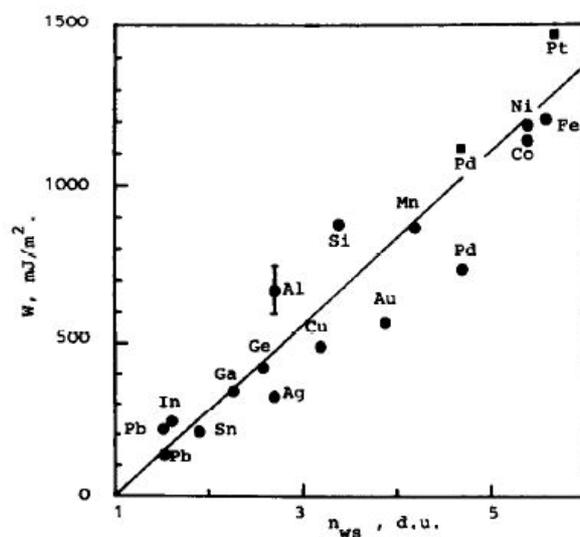


Figure A2-2: Work of adhesion (W) of different liquid metals on alumina vs. electronic density of the metals.[269]

Solid	Metal	T (°C)	Atmosphere	θ (deg)	Ref.	W (mJ/m ²)
AlN	Cu	1100	vacuum	100	[11]	1060
	Si	1430	H ₂ + H ₂ O	57	[12]	1133
	Sn	250	vacuum	100	[11]	461
BeO	Cu	1100	Ar	140	[4]	300
	Fe	1550	He	127	[2]	717
	Ni	1500	vacuum	128	[2]	680
	Pb	900	vacuum	132	[1]	130
	Pt	1780	Ar	125	[1]	725
CoO	Co	1520	Ar	70	[2]	2526
	Ni	1500	Ar	58	[2]	2705
	Sn	900	vacuum	0	[11]	994
MgO	Ag	1350	Ar	121	[3]	421
	Cu	1150	vacuum	133	[1]	405
	Fe	1550	vacuum	123	[13]	820
	Ga	30	vacuum	116	[14]	356
	In	157	vacuum	133	[14]	172
	Ni	1500	He, vacuum	132	[13]	585
	Si	1450	H ₂	101	[13]	592
	Si	1450	He	95	[13]	667
	Sn	232	vacuum	121	[14]	278
NiO	Ag	1125	Ar	66	[3]	1267
	Cu	1200	Ar	68	[3]	1738
	Ni	1500	Ar	60	[2]	2652
	Sn	1000	vacuum	27	[6]	921
TiO	Au	1100	vacuum	50	[15]	1858
	Cu	1100	vacuum	75	[15]	1581
	Ni	1500	vacuum	60	[16]	2652
ZnO	Ag	980	Ar	101	[3]	747
	Cu	1100	Ar	100	[17]	1060
	Sn	1000	Ar	90	[17]	487

Table A2-1: Experimental values of contact angles for different metals and supports.[269]

The contribution of surface interfacial energies to the total free energy is particularly significant for nano-sized systems. These factors may play a critical role in some interfacial reaction processes, such as encapsulation and oxidation reactions.

Oxidation reaction

Metals have generally higher surface energies than oxides. Figure A2-1a gives rise to the growth of metal islands when $\lambda_{\text{oxide}} < \lambda_{\text{metal}} + \lambda_{\text{interface}}$. Oxidation of the metal surface atoms or reduction of the oxide surface atoms can change this equilibrium. It has been noted that 3D metal particles on oxides tended to flatten in oxidative atmospheres: as the surface atoms of metals are oxidized, λ_{metal} changed, influencing the MSI.[270, 271]

Encapsulation

The minimization of the interfacial energy of a system is the main driving force of the encapsulation reaction.[272] This phenomenon occurs only in systems where metals have high surface energies and oxides have low surface energies, as it is the case in Strong Metal-

Annexes

Support Interaction (SMSI). SMSI was first suggested by Tauster *et al.* to explain the suppression of both H₂ and CO chemisorptions of metals supported on TiO₂ when reduced at high temperatures.[273] Typically, these metals belong to platinum-group metal, amongst which Rh, Pt, Ru and Pd are the most commonly used metals. The oxides are reducible oxides, *i.e.* oxides easily reduced on its surface, such as CeO₂, TiO₂ or V₂O₅. Schemes of encapsulation and clear example are depicted on Figures A2-3 and A2-4 respectively.

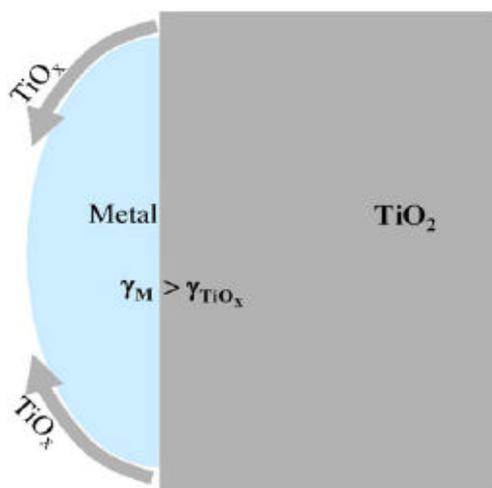


Figure A2-3: Scheme showing migration of TiO_x onto metal.[272]

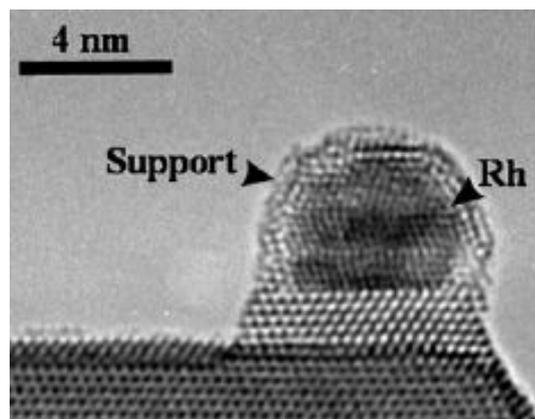


Figure A2-4: HRTEM micrograph of 0.5wt% Rh/Ce_{0.8}Tb_{0.2}O_{2-x} catalyst reduced at high temperature (900°C).[156]

Charge interactions at the interfaces

Possible mechanisms for charge transfer or redistribution are presented hereafter.

The Image Theory: charge redistribution

Contact between metal and oxide can result in charge redistribution. The electronic interactions are driven by system energy minimization and the continuity of electric potential in a solid. This interaction is prevalent when there is no chemical reactivity between the metal and the support surface. In the Image Theory, interactions between metals and supports are governed by electrostatic Coulombian forces between ions in the oxide and their images in the metal (Figure A2-5).[274]

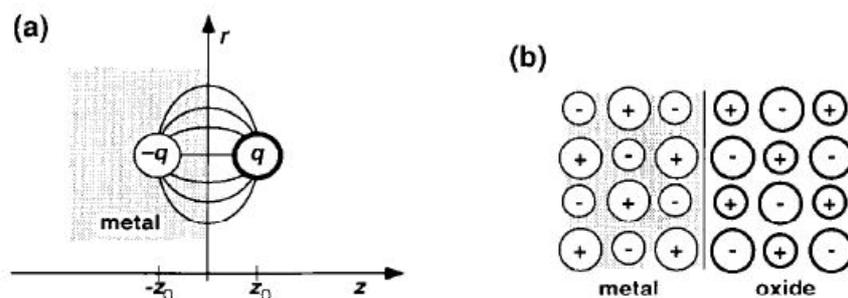


Figure A2-5: Image charge interaction. (a) Interaction between a point charge (q) and a metal surface. (b) Image charges at a metal/oxide interface.[267]

Positioning a charge q at a distance z_0 away from the metal surface will cause a rearrangement of the metal charge. Such a charge distribution results in a potential of the form:

$$V(r, z) = \frac{-q}{[r^2 + (z_0 + z)^2]^{1/2}} \quad \text{Equation A2.6}$$

where r is the distance between the two surfaces. The valence band of the metal can be distorted by the electrostatic field of the oxide. This phenomenon is called the polarization effect, and results in electron redistribution among the different components of the metal band.[275, 276] An example is given by Bogicevic *et al.*, for Pd or Ag metals adsorbed on the oxygen surface of Al_2O_3 sapphire.[275] Electrons from the metals d_z^2 orbital move to the lateral d orbitals, making the atoms look positive above O ions, while they look negative between O ions.

The metal-semiconductor theory: charge transfer

First theories, born in the 30's, considered metal oxides (the support) as semi-conductors, to elucidate the electronic properties of the metal-oxide interfaces. These theories are today fully used in electronics. As a semi-conductor, the metal-support interface can be characterized as Schottky contact or as an ohmic contact. Schottky [277] and Mott [278] suggested that a metal and a semi-conductor in contact adjust so as to align both vacuum levels, charge transfers being considered as transitions between energy levels of the metal and of the support. To summarize, the smaller the band gap energy of the semi-conductor, the higher the charge transfers between metal and support. TiO_2 , SrTiO_3 and ZnO are metal oxides having small band gap energies. Charge transfers are limited for metal oxides having

Annexes

large band gap energies, thus for metal oxides considered as insulators, such as Al₂O₃, MgO and MgAl₂O₄.

The interface between metal particles and support is delimited by a border area in which reactions can occur. Such reactions are presented thereafter.

Chemical approach of MSI

The term chemical interaction is used when the interaction occurs over distances of more than one atomic monolayer.

Only a few metal-oxide interfaces are thermodynamically stable. In general, metal-oxide interfaces are thermodynamically unstable and thus can undergo diffusion reactions. Possible reactions are impurity segregation, sintering, mutual dissolution or formation of interphases.[267] Chemical interactions depend on the nature of the metal and of the support. Different interactions (Table A2-2) have been summarized by Fu *et al.*[265]

Chemical interaction at Me ^I Me ^{II} O _x	Interfacial products	Main mass transport process	Typical systems
Redox reaction	Me ^I O _y Me ^{II} O _{x-y}	Oxygen	RM ^a on TiO ₂ & SrTiO ₃
Alloy formation	Me ^I Me ^{II} Me ^{II} O _z Me ^I O _y Me ^I Me ^{II} Me ^{II} O _x	Cations	NM ^b on CeO ₂ & SiO ₂ RM ^a on Al ₂ O ₃ & SiO ₂
Encapsulation	Me ^{II} O _{x-δ} Me ^I Me ^{II} O _x	Cations	NM ^b on TiO ₂ & CeO ₂
Interdiffusion	Me ^I Me ^{II} O _y	Metal atoms and/or support atoms	Ni/Al ₂ O ₃ Al/spinel

^a RM: reactive metals.

^b NM: noble metals.

Table A2-2: Summary of interface reactions at metal/oxide interfaces.[265]

Redox reactions

A redox reaction at a metal/oxide interface can occur by oxidizing the metal overlayer and by reducing the oxide substrate. Some oxide supports are really sensitive to such kinds of redox reactions: TiO₂, CeO₂, V₂O₅, SrTiO₃... Any of these supports are the reducible supports. Redox reactions also occur in SMSI state.

Alloy formation

At the interfaces, stable intermetallic compounds may be formed. Two mechanisms are reported, owing to the nature of the supports.[265]

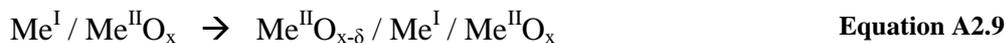


Annexes

Equation A2.6 is verified for noble metals (Pt, Rh, Pd) and metals (Ni, Cu) supported on oxides like CeO₂, SiO₂, Al₂O₃ and SnO₂ while Equation A2.7 is verified for reactive metals deposited onto Al₂O₃ and SiO₂ substrates.

Encapsulation

Also called decoration, the encapsulation involves mass transport of the oxide support on the surface of metal particles associated to a redox reaction, following the reaction:



where the metal is covered by the reduced oxide support (Figure A2-4), such as in SMSI state.

Interdiffusion

If metals can diffuse into the oxide support, it has been noted that the support can also diffuse to the metal surface. Such atom diffusion leads to the formation of interdiffusion zones with mixed oxides (ternary oxides, oxide solid solutions) at the interfaces. Such diffusion can occur in Ni/Al₂O₃ SMR catalysts, with formation of NiAl₂O₄ at the interface.[279]

Chemical interactions such as interphase formation and dissolution of one phase into another are mainly a drawback in catalysis, because it is forming inactive species. However, in some other cases, as for noble metals supported on Ceria or doped-ceria, chemical interaction allows to stabilize metal particles, reducing their mobility and thus decreasing their coalescence upon operating conditions.

Atomistic approach of MSI

Epitaxial interactions can appear between two crystals when they have similar symmetries and similar lattice parameters. Epitaxial interactions are well studied for crystalline growth of metal or metal oxides on monocrystalline substrates.[267] In catalysis, crystallographic plans of metal particles do not have the same catalytic activity.[112, 280] And metal particles have different surface energies depending on the crystallographic plans considered.[281] One direct application of epitaxial interaction between metal and support can be, in catalysis, the control of the metal particle crystallization.

However, in heterogeneous catalysis, for metal oxide-supported catalysts, the support (metal oxide) is polycrystalline. Moreover the metal crystallites have a nature different from that of the substrate, thus it is concerned by hetero-epitaxy.

Some studies on epitaxial interactions have been carried out on ideal catalysts, *i.e.* catalysts made of metal particles grown on monocrystalline substrate layers. But such examples do not stand for real catalysts, as they are not polycrystalline. Moreover it is both difficult to reproduce and to characterize such an interaction on polycrystalline substrates.

Annexes

In case of hetero-epitaxy, it is more likely to have a mismatch between lattice parameters than in homo-epitaxy: if lattice parameters are too different, misfit strains can appear, leading to defects in the first metal atomic layers. As oxides are generally much stiffer than metals, misfit strains occur mainly in the metal. If metal layer is quite thin, metal atoms will accommodate the crystalline structure of the support.

But if the metal layer is thick, epitaxy is no longer observed far from the interface, as atoms of metal will keep the structure of the metal.

In catalysis, epitaxy is undergone more than it is controlled, because the substrate is polycrystalline. Some examples of epitaxial interactions on polycrystalline substrates are reported. Examples of typical observations that can be made are presented in Figures A2-6 and A2-7.[157]

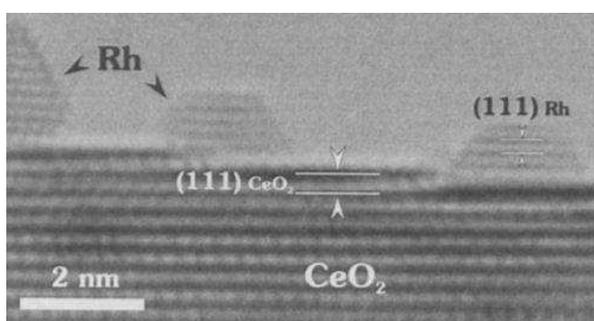


Figure A2-6: Profile view of Rh/CeO₂ reduced at 350°C.[157]

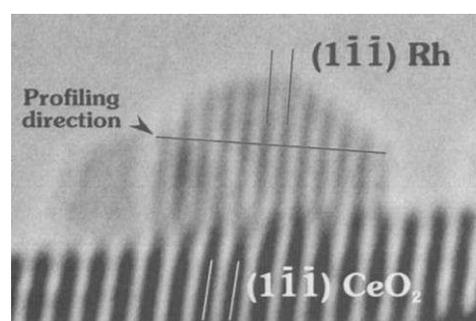


Figure A2-7: HREM study of the Rh(111)/CeO₂(111) epitaxial relationship.[157]

In this case, the epitaxial relationship have been reported for the (111) plan of the CeO₂ support.

Another study reported the stabilization of Rh-O supported on α -Al₂O₃, in contradiction with bulk thermodynamic previsions.[175, 282] Bulk thermodynamics define stability domains for RhO₂ and Rh₂O₃ oxides: RhO₂ is stabilized at low temperature whereas Rh₂O₃ is stabilized at high temperatures. Authors observed on alumina (XPS, HR-TEM) that at low temperature, most of Rh-O particles were under the Rh₂O₃ oxide form, whereas at higher temperature, RhO₂ appeared.[175] Such observations were explained latter by specific epitaxial interactions between alumina and crystallographic plane of RhO₂ (at high temperature) or Rh₂O₃ (at low temperatures) that favored the formation of one phase or the other.[282]

Even if epitaxial interactions between metals and supports can lead to interesting results in catalysis, they appear difficult to control.

Annexe 3 : Analyse d'images

Les déterminations du pourcentage de porosité et de la taille des grains d'alumine des mousses densifiées ont été réalisées par analyse d'images à partir du logiciel libre Image J disponible sur internet.[218]

Protocole expérimental :

- (i) Transformation de la micrographie MEB en niveaux de gris (8 bits) (étape 1_Figure A3-1.
- (ii) Seuillage des niveaux de gris afin de séparer la porosité (en noir) du reste de l'échantillon (étape 2_Figure A3-1).
- (iii) Opérations binaires : ouverture puis fermeture afin d'éliminer les pixels parasites (étape 3_Figure A3-1).

Les images ainsi traitées peuvent ensuite être analysées : le pourcentage de pixels noir par rapport au nombre total de pixel correspond à la fraction surfacique de pores par rapport à la surface totale observée, soit 17,2% pour l'exemple de la Figure A3-1. Pour chaque échantillon, les valeurs annoncées dans ce manuscrit correspondent à une moyenne de 5 mesures (grossissement x 10 000, soit environs 200 objets recensés par image).

La précision de ce type de mesure dépend de la valeur de seuillage et du contraste de la micrographie MEB. Afin de vérifier la justesse des résultats, ceux-ci sont comparés à l'analyse d'une image révélée manuellement à l'aide d'un calque puis scannée (Figure A3-2). L'écart entre les résultats des deux méthodes d'analyses est inférieur à 2 %. La méthode de révélation manuelle est très utilisée sur les brins de mousse d'alumine dont la rugosité de surface crée des différences de contraste qui ne permettent pas de faire de seuillages automatiques corrects.



Figure A3-1 : Traitement d'une image sous Image J.

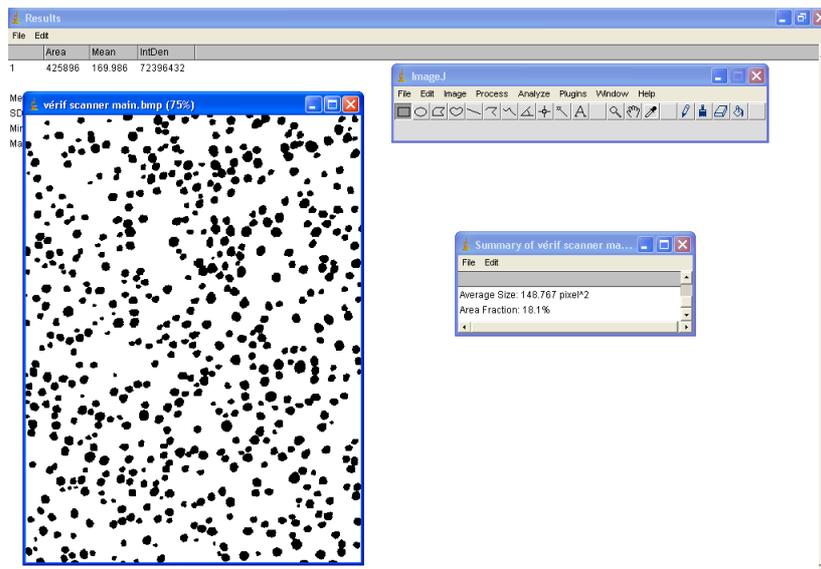


Figure A3-2 : Analyse de l'image révélée manuellement.

Table des illustrations

FIGURES

Figure I.3-1 : Répartition de la consommation d'hydrogène en Europe.....	4
Figure I.4-1 : Origines de l'énergie et de l'électricité produite en France.....	6
Figure I.5-1 : Principales origines de l'hydrogène produit aujourd'hui dans le monde.....	8
Figure I.5-2 : Les principaux procédés pétrochimiques producteurs d'hydrogène.....	8
Figure I.5-3 : La production d'agrocultures : les grands producteurs.....	9
Figure I.5-4 : Publications scientifiques sur le thème du vaporeformage de l'éthanol.....	11
Figure I.6-1 : Diagramme du procédé de vaporeformage du gaz naturel. Conditions opératoires admises pour le reformeur : $P_{H_2O}/P_{CH_4} = 2,5-4,0$, $T_{sortie} = 900-1100^{\circ}C$, $P_{sortie} = 20-30$ atm.[18].....	16
Figure I.6-2 : Équilibres thermodynamiques de la réaction de vaporeformage du méthane selon la pression totale (A) et le ratio H_2O/CH_4 (S/C) (B). Paramètres utilisés : A ($P = 20$ atm) et B ($H_2O/CH_4 = 1,7$ mol/mol).[52].....	18
Figure I.6-3 : Un catalyseur type pour le vaporeformage du gaz naturel, le catalyseur Süd Chemie G90B.....	19
Figure I.7-1 : Variations de débits et de pressions dans un réacteur tubulaire. Procédé industriel de vaporeformage du méthane.[52].....	27
Figure I.7-2 : Gradients de température au sein du lit catalytique. Procédé industriel de vaporeformage du méthane.[52].....	28
Figure I.7-3 : Approximation de la durée de vie des réacteurs tubulaires en fonction de la température de peau.[60].....	28
Figure I.7-4 : Micrographies de la surface d'un catalyseur $Ni/CaAl_{12}O_{19}$ avant et après utilisation dans la réaction de vaporeformage ($600-900^{\circ}C$, 20-30 bars, plusieurs années de fonctionnement).	32
Figure I.7-5 : Les mécanismes de coalescence de particules métalliques pour les catalyseurs supportés.....	32
Figure I.7-6 : La désactivation des catalyseurs dans le procédé de vaporeformage du méthane.[112].....	34
Figure I.8-1 : Exemples de mousses céramiques produites au laboratoire (à gauche) ou disponibles commercialement (à droite).	36

Table des illustrations

Figure I.8-2 : Comparaison de l'efficacité d'un catalyseur commercial de vaporeformage et d'un catalyseur supporté sur mousse céramique.[135, 136]	37
Figure I.8-3 : Comparaison de l'efficacité d'un catalyseur commercial de vaporeformage et d'un catalyseur supporté sur mousse céramique.[134]	37
Figure I.8-4 : Pertes de charges mesurées au travers de mousses céramiques de différentes porosités.[137].....	38
Figure I.8-5 : Pertes de charges mesurées au travers d'un lit de billes de verre et au travers d'une mousse céramique de porosité 30 ppi.[137].....	38
Figure I.8-6 : Comparaison des coefficients de transfert thermique mesurés pour un lit de billes de verre et pour une mousse d'alumine de porosité 30 ppi.[138].....	39
Figure I.8-7 : Profil de température axial pour une mousse 30 ppi (Re = 8,2, air).[139]	39
Figure I.8-8 : Profil de température radial pour une mousse 30 ppi (Re = 8,2, air).[139]	39
Figure II.1-1 : Détermination de la température de décomposition des nitrates sous air par ATD-ATG	52
Figure II.2-1 : Analyse DRX du spinelle commercial.	54
Figure II.2-2 : Micrographies MEB-FEG de la poudre commerciale.....	55
Figure II.2-3 : Distribution granulométrique de la poudre commerciale Puralox® MG30.	55
Figure II.2-4 : Évolution de la granulométrie de la poudre commerciale Puralox® MG30 au cours du broyage par attrition.....	57
Figure II.2-5 : Comparaison des distributions de taille de particules en vol% et en nb% d'une poudre de spinelle Puralox® MG30 attritée pendant 2h.....	57
Figure II.2-6 : Images MEB de la poudre Puralox® MG30 attritée pendant 2h.....	58
Figure II.2-7 : Dosage des espèces présentes en solution par acidification d'une suspension aqueuse à 2,5% volumique de la poudre spinelle Puralox® MG30 attritée.....	59
Figure II.2-8 : Évolution de la surface spécifique de la poudre Puralox® MG30 attritée par calcination sous air pendant 4h à différentes températures.....	61
Figure II.2-9 : Analyse HT-DRX d'un catalyseur 20RhS450.....	62
Figure II.2-10 : ATD-TG du catalyseur 20RhS450 (10°C.min ⁻¹ jusqu'à 1400°C, sous air)....	64
Figure II.2-11 : Micrographie MEB-FEG et cartographies EDS des éléments en surface du catalyseur 20RhS450 après post-calcination à 1400°C pendant 4h sous air.....	66
Figure II.2-12 : Particule de Rh formée par décomposition thermique de l'oxyde Rh ₂ O ₃ après post-calcination de 20RhS450 à 1400°C pendant 4h sous air.....	66
Figure II.2-13 : Analyse XPS des phases actives 20RhS450 et 20RhS1000. Pic Rh3d.	69

Table des illustrations

Figure II.2-14 : Évolution de la composition d'une phase active 20RhS en fonction de la température de calcination sous air.	70
Figure II.2-15 : Signaux TPR de phases actives 20RhS préalablement calcinées sous air à différentes températures.	71
Figure II.2-16 : Signaux TPR de phases actives 1RhS préalablement calcinées sous air à différentes températures.	71
Figure II.2-17 : Phases actives 20RhS calcinées à différentes températures pendant 4h et réduites à 300°C/1h, observées par MET.	76
Figure II.2-18 : Phases actives 20RhS calcinées à 1000°C pendant 4h et réduites à 1000°C/1h, observées par MET.	76
Figure II.2-19 : Phases actives 1RhS calcinées à différentes températures et réduites à 300°C/1h (1RhS500) ou à 1000°C/1h (1RhS600, 720, 880), observées par MET.	78
Figure II.2-20 : Raies O1s issues des spectres XPS d'une poudre de spinelle S attritée et des phases actives 20RhS calcinées à 450°C et à 1000°C pendant 4h.	79
Figure II.3-1 : Analyse par DRX de la poudre commerciale Pural MG30.	81
Figure II.3-2 : Distribution granulométrique de la poudre commerciale brute ou partiellement désagglomérée à l'aide d'ultrasons.	82
Figure II.3-3 : Microstructure de la poudre commerciale brute Pural MG30 (notée S').	82
Figure II.3-4 : Analyses par HT-DRX de la phase active 20RhS'450.	83
Figure II.3-5 : Analyse TPR de la phase active 20RhS'950.	85
Figure II.3-6 : Images MET de la surface de l'échantillon 20RhS'950 réduit à 1000°C pendant 1 heure.	86
Figure II.4-1: Analyse élémentaire par ICP des eaux de lavage d'une poudre de spinelle S attritée. Lavage par acidification (HNO ₃ , 1M) à pH2 pendant une nuit.	87
Figure II.4-2 : Analyses TPR des phases actives 1RhS _L 500 et 1RhS _L 880.	88
Figure II.4-3 : Images MET de la surface de l'échantillon 1RhS _L 500 réduit à 300°C pendant 1h.	90
Figure III.1-1: Schéma du banc de réduction et de vieillissement des supports et des phases actives.	95
Figure III.2-1 : Surface spécifique d'une poudre de spinelle S attritée, après calcination sous air (500°C, 600°C, 720°C et 880°C) et vieillissement sous atmosphère mixte H ₂ O/N ₂ (ratio molaire 3 :1) à 900°C/12h.	96
Figure III.2-2 : Microstructures de la poudre S attritée, calcinée à 450°C/4h (A) et vieillie (B) à 900°C/12h sous atmosphère hydrothermale.	97

Table des illustrations

Figure III.3-1 : Évolutions thermodynamiques du système $\text{Rh}_2\text{O}_3/\text{Rh}$ (pour 10 moles d'oxyde de rhodium introduites, à 800°C) dans une atmosphère $\text{N}_2/\text{H}_2\text{O}$ (ratio molaire 1:3 à 800°C), à pression atmosphérique.	98
Figure III.3-2 : ATG de la phase active 20RhS450 dans une atmosphère d'argon chargée en eau (90% humidité relative).	99
Figure III.3-3 : Évolution des microstructures des phases actives 20RhS500 réduites puis vieilles 1h, 5h, 24h ou 5j sous atmosphère hydrothermale à 1000°C	100
Figure III.3-4 : Évolution des microstructures des phases actives 20RhS500, 720 et 880 après 12h de vieillissement hydrothermal à 900°C	102
Figure III.3-5 : Microstructures des phases actives 1RhS500, 1RhS720 et 1RhS880 réduites puis vieilles pendant 12h à 900°C sous atmosphère hydrothermale.	104
Figure III.3-6 : Analyses XPS et déconvolution de la raie Rh 3d des échantillons 20RhS450 réduits puis vieillis sous atmosphère hydrothermale pendant 1h, 5h, 48h ou 30 jours.	106
Figure III.3-7 : Analyse XPS et déconvolution de la raie Rh 3d des échantillons 20RhS450 avant et après réduction sous 3% H_2/Ar à 300°C	107
Figure III.3-8 : Analyse TPR d'un échantillon 20RhS450 vieilli sous atmosphère hydrothermale pendant 12h.	108
Figure III.3-9 : Analyses XPS et déconvolution de la raie O 1s des échantillons 20RhS450 après 1h, 5h, 48h ou 30 jours de vieillissement.	109
Figure III.3-10 : Évolution des microstructures au cours du vieillissement pour les phases actives 20RhS450.	111
Figure III.3-11 : Évolution des microstructures au cours du vieillissement pour les phases actives 1RhS880 : après réduction (à droite) et après vieillissement (à gauche).	112
Figure III.4-1 : Images MET de la surface des phases actives 20RhS'950 réduites à 1000°C et vieilles sous atmosphère hydrothermale.	114
Figure III.5-1 : Images MET de l'échantillon 1RhS _L 500 vieilli.	116
Figure III.5-2 : Analyse TPR d'une phase active 1RhS _L vieillie sous atmosphère hydrothermale à 900°C pendant 12h sous pression atmosphérique.	117
Figure IV.1-1 : Exemples de mousses céramiques commerciales.	125
Figure IV.1-2 : Les principales étapes de la fabrication d'une mousse d'alumine, ici à partir d'un support polyuréthane (PU).	126
Figure IV.1-3 : Mousses PU de différentes tailles de pores (Bulpren®, Recticel).	128
Figure IV.1-4 : Évolution de la viscosité de la suspension en fonction de la teneur en poudre.	130

Table des illustrations

Figure IV.1-5 : Évolution de la viscosité en fonction du gradient de cisaillement et du pourcentage massique de liant.....	132
Figure IV.1-6 : Évolution de la porosité apparente des mousses d'alumine en fonction du taux d'imprégnation.	134
Figure IV.1-7 : Exemples de mousses d'alumine dont la porosité est bouchée (A) ou ouverte (B).....	135
Figure IV.1-8 : Méthodes testées au laboratoire pour évacuer l'excès de suspension lors de l'imprégnation des mousses PU : (A) centrifugation et (B) compression entre des rouleaux.	136
Figure IV.1-9 : ATD-ATG d'une mousse PU imprégnée de suspension et séchée.	137
Figure IV.1-10 : Les différentes évolutions morphologiques correspondant à une diminution de l'énergie superficielle.[171]	138
Figure IV.1-11 : Les différentes étapes du frittage densifiant en phase solide.[171]	139
Figure IV.1-12 : Analyse dilatométrique d'une mousse d'alumine en cru (<i>i.e.</i> imprégnée en une étape puis simplement déliantée).....	140
Figure IV.1-13 : Microstructure d'une mousse d'alumine densifiée à 1600°C pendant 1h après polissage (A) et après révélation thermique des joints de grains (B).....	140
Figure IV.1-14 : Evolution de la résistance en compression en fonction de la porosité macroscopique apparente pour des mousses d'alumine densifiées à différentes températures.	141
Figure IV.1-15 : Microstructure à cœur d'un brin de mousse d'alumine obtenue par imprégnation conventionnelle.	144
Figure IV.1-16 : Microstructure à cœur de brins de mousses d'alumine obtenues par post-imprégnation.....	145
Figure IV.1-17 : Comparaison des résistances en compression des mousses d'alumine obtenues par un procédé d'imprégnation simple ou par le procédé d'imprégnation multi-étapes.	145
Figure IV.1-18 : Résistance mécanique en compression des mousses d'alumine 5 ppi et 10 ppi élaborées par imprégnation multi-étapes.....	146
Figure IV.2-1 : Évolution thermodynamique de l'alumine dans des conditions proches du vaporeformage.....	148
Figure IV.2-2 : ATG sous atmosphère d'azote humidifiée à 95%.....	149

Table des illustrations

Figure IV.2-3 : Images MEB de la surface d'échantillons de mousses d'alumine avant (A) et après 5 jours (B) et 30 jours (C et D) de vieillissement sous atmosphère hydrothermale ($H_2O : N_2$ 3:1 ratio molaire) à 900°C et à pression atmosphérique.....	150
Figure IV.2-4 : Micrographie de la surface d'une mousse d'alumine polie miroir et vieillie 5 jours sous atmosphère hydrothermale ($H_2O:N_2$ 3:1 ratio molaire) à 900°C sous pression atmosphérique.	152
Figure IV.2-5 : Influence d'un vieillissement de 5 jours à 900°C sous vapeur d'eau et pression atmosphérique sur la tenue mécanique en compression des mousses d'alumine.	153
Figure IV.3-1 : Mousses PU à gradients de porosité, utilisées pour la fabrication des mousses d'alumine à gradients de porosité.....	154
Figure IV.3-2 : Mousses d'alumines produites par imprégnation de supports PU présentant des gradients de porosité.	155
Figure V.1-1 : Exemple d'un catalyseur 20RhS supporté sur mousse d'alumine. A : phase active, B : mousse d'alumine et C : dépôt de la phase active sur la mousse d'alumine.	161
Figure V.2-1 : Évolution de la viscosité des suspensions de <i>washcoat</i> contenant différents teneurs en spinelle (% vol), en fonction de la vitesse de cisaillement.	163
Figure V.2-2 : Distribution granulométrique d'une dispersion de poudre 1RhS450.....	164
Figure V.2-3 : Hétérogénéités de structure des brins de mousses imprégnés d'une suspension de spinelle.....	165
Figure V.2-4 : Évolution de la microstructure des dépôts de suspensions sur des mousses d'alumine 10 ppi. Les suspensions contiennent 2% vol, 5% vol, 7,5% vol ou 10% vol de spinelle attrité.....	166
Figure V.2-5 : Images MEB montrant l'hétérogénéité de taille de particules de Ni sur des catalyseurs commerciaux préparés par imprégnation d'une solution de Ni^{2+} sur des barillets de spinelle.	169
Figure V.2-6 : Représentation schématique de l'interface oxyde-solution.[254]	170
Figure V.2-7 : Mesures de potentiel zêta et de conductivité en fonction du pH de la poudre S attritée.....	172
Figure V.2-8 : Évolutions du pH dans le temps après ajout d'acide.....	172
Figure V.2-9 : Le poly(styrène-4-sulfonate) de sodium (PSS).	174
Figure V.2-10 : Évolution du potentiel zêta du spinelle par ajout de PSS.....	175
Figure V.2-11 : Adsorption du PSS sur le spinelle, à pH 5.....	176
Figure V.2-12 : Évolution du potentiel zêta et du pH d'une suspension de spinelle concentrée à 2,5% vol et chargée à 4% massique en PSS par ajout de nitrates de rhodium.....	177

Table des illustrations

Figure V.2-13 : Adsorption de Rh^{3+} sur le système spinelle/PSS. La teneur en PSS est ici de 4%massique.....	178
Figure V.2-14: Catalyseurs supportés préparés par imprégnation d'un dépôt de spinelle (gauche) ou d'un dépôt de spinelle lavée et chargée en PSS (droite) par une solution de nitrates de rhodium diluée.	179
Figure V.2-15 : Hétérogénéités de dispersion de rhodium constatées en surface des catalyseurs supportés préparés sans PSS.....	180
Figure V.2-16 : Analyse chimique par pointés EDS (aux points 1 et 2, A) en surface d'un catalyseur préparé sans PSS. Analyse pleine échelle (B) et échelle dilatée (C).	181
Figure V.2-17 : Microstructure des zones claires en surface des catalyseurs supportés préparés sans PSS.	182
Figure V.2-18 : Analyse chimique par EDS en surface d'un catalyseur préparé sans PSS (zone claire). Analyse pleine échelle (A) et échelle dilatée (B).....	182
Figure V.2-19 : Hétérogénéités de dispersion de rhodium constatées en surface des catalyseurs supportés préparés avec PSS.	182
Figure V.2-20 : Analyse chimique par pointés EDS (aux points 1 et 2, A) en surface d'un catalyseur préparé avec PSS. Analyse pleine échelle (B) et échelle dilatée (C).....	183
Figure V.3-1 : Analyse dilatométrique d'une pastille de spinelle attrité (calcination sous air à $1550^{\circ}C$, $10^{\circ}C.min^{-1}$).....	185
Figure V.3-2 : Pertes de masse mesurées après vieillissement sous ultrasons du dépôt de spinelle en fonction des températures de calcination.	187
Figure V.3-3 : Pertes de masse mesurées après 30 min de vieillissement sous ultrasons en fonction des températures de calcination.	187
Figure V.3-4 : Aspects types des dépôts sur les échantillons calcinés à $450^{\circ}C$, $1100^{\circ}C$ et $1230^{\circ}C$, après 30 mn de vieillissement sous ultrasons. A : Décollement du dépôt. B : Dépôt préservé.	188
Figure V.3-5 : Dépôt de spinelle calciné à $900^{\circ}C$ et vieilli 30 min sous ultrasons.....	188
Figure V.3-6 : Exemple de différences de microstructures d'un dépôt calciné à $450^{\circ}C$ (A) ou calciné à $1100^{\circ}C$ (B) avant vieillissement sous ultrasons.....	189
Figure V.3-7 : Fissuration du dépôt calciné à $1230^{\circ}C$	189
Figure A2-1:Definition of contact angles at (a) drops and (b) pores.[267].....	214
Figure A2-2: Work of adhesion (W) of different liquid metals on alumina vs. electronic density of the metals.[269]	214
Figure A2-3: Scheme showing migration of TiO_x onto metal.[272].....	216

Table des illustrations

Figure A2-4: HRTEM micrograph of 0.5wt% Rh/Ce _{0.8} Tb _{0.2} O _{2-x} catalyst reduced at high temperature (900°C).[156]	216
Figure A2-5: Image charge interaction. (a) Interaction between a point charge (<i>q</i>) and a metal surface. (b) Image charges at a metal/oxide interface.[267]	217
Figure A2-6: Profile view of Rh/CeO ₂ reduced at 350°C.[157]	220
Figure A2-7: HREM study of the Rh(111)/CeO ₂ (111) epitaxial relationship.[157].....	220
Figure A3-1 : Traitement d'une image sous Image J.....	224
Figure A3-2 : Analyse de l'image révélée manuellement.....	224

TABLEAUX

Tableau I.6-1 : Évolution du Δ_rG et du Δ_rH des réactions ESR, SMR et WGS en fonction de la température.[50]	14
Tableau I.6-2 : Activités comparées de quelques métaux dans la réaction de vaporeformage du méthane.[32].....	20
Tableau I.6-3 : Réactions recensées dans le procédé de vaporeformage de l'éthanol.	22
Tableau I.7-1: Caractéristiques de catalyseurs commerciaux frais et usagés telles que déterminées par chimisorption d'hydrogène et par adsorption d'azote.[113].....	31
Tableau I.8-1: Température de fusion, température de Tamman et température de Hüttig (°C) des principaux métaux actifs pour la réaction de vaporeformage ainsi que des oxydes associés.	41
Tableau II.1-1 : Nature et provenance des oxydes métalliques utilisés pour la préparation des phases actives.	49
Tableau II.2-1: Valeurs de pKs des hydroxydes de magnésium, d'aluminium et de zirconium.	59
Tableau II.2-2: Énergies de liaison Rh-O de différents composés étudiés dans la littérature..	67
Tableau II.2-3: Énergies de liaison déterminées par analyse XPS du support de spinelle commercial S attrité et des phases actives 20RhS calcinées sous air à 450°C ou à 1000°C pendant 4h heures.	69
Tableau II.2-4 : Températures de réduction et dispersions en Rh par analyses TPR, H ₂ -chimisorption et MET des phases actives 1RhS et 20RhS.....	74
Tableau II.2-5 :Pression de vapeur (bar) du Pd, Pt, et du Rh et de leurs oxydes associés à 800°C sous air.[182]	76
Tableau II.2-6 : Parts relatives des différentes contributions de la raie O 1s du spinelle commerciale S attrité et des phases actives 20RhS450 et 20RhS1000 analysées par XPS.	80
Tableau II.4-1 : Températures de réduction et dispersions en Rh par analyses TPR, H ₂ -chimisorption et MET des phases actives 1RhS _L	89
Tableau III.3-1 : Influence de la durée du vieillissement sur la dispersion du Rh.....	100
Tableau III.3-2 : Comparaison des dispersions du Rh sur les phases actives 20RhS avant et après vieillissement hydrothermal.....	102
Tableau III.3-3: Dispersions du Rh sur les phases actives 1RhS après vieillissement hydrothermal.	103

Table des illustrations

Tableau III.3-4: Énergies de liaison déterminées par analyses XPS des phases actives 20RhS après synthèse, après réduction et vieillissement sous atmosphère hydrothermale pendant 1h, 5h, 48h ou 30 jours.	105
Tableau III.3-5: Parts relatives des différentes contributions de la raie O 1s des phases actives 20RhS450 (brute, réduite et vieillie quelque soit la durée) analysées par XPS.	109
Tableau III.3-6: Parts relatives des différentes contributions de la raie O 1s de la phase active 20RhS450 vieillie, rapportées à une surface spécifique de $30 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	110
Tableau III.4-1: Influence du vieillissement sur la dispersion du Rh des phases actives 20RhS'950.	114
Tableau III.5-1: Influence du vieillissement sur la dispersion du Rh des phases actives 1RhS _L	115
Tableau IV.1-1 : Fabricants de mousses céramiques.	125
Tableau IV.1-2 : Les fabricants des mousses PU utilisées pour la fabrication des mousses d'alumine.	129
Tableau IV.1-3 : Formulation de la suspension A de première imprégnation.	133
Tableau IV.1-4 : Distribution de la taille des grains d'alumine et taux de densification, déterminés par analyses d'images réalisées à partir des micrographies prises sur cinq séries d'éprouvettes de mousses d'alumine densifiée à $1600^\circ\text{C}/1\text{h}$	142
Tableau IV.2-1 : Évolution thermodynamique de la composition de l'atmosphère dans des conditions proches de celles du vaporeformage.	148
Tableau V.2-1 : Formulation des suspensions de phases actives pour le dépôt sur l'architecture mousse.	162
Tableau V.2-2 : Dépôt de suspensions de spinelle préalablement attrité sur une mousse d'alumine 10 ppi - Influence du taux de charge en poudre dans la suspension de dépôt.	165
Tableau V.2-3 : Proportion de rhodium déposé par imprégnation par rapport au spinelle (S).	179
Table A2-1: Experimental values of contact angles for different metals and supports.[269]	215
Table A2-2: Summary of interface reactions at metal/oxide interfaces.[265]	218

Bibliographie

1. Veyret, Y. and P. Arnould, *Atlas des développements durables*. Ed. Autrement, 2008.
2. Barré, B., *Atlas des énergies*. Ed. Autrement, 2007.
3. Demirbas, M.F. and M. Balat, *Recent advances on the production and utilization trends of bio-fuels: A global perspective*. Energy Conversion and Management, 2006. **47**(15-16): p. 2371-2381.
4. Demirbas, A., *Progress and recent trends in biofuels*. Progress in Energy and Combustion Science, 2007. **33**(1): p. 1-18.
5. Demirbas, A., *Biofuels sources, biofuel policy, biofuel economy and global biofuel projections*. Energy Conversion and Management, 2008. **49**(8): p. 2106-2116.
6. Balat, M. and H. Balat, *Recent trends in global production and utilization of bio-ethanol fuel*. Applied Energy, 2009. **86**(11): p. 2273-2282.
7. McKinley, K.R., et al., *Hydrogen fuel from renewable resources*. Energy Sources, 1990. **12**(2): p. 105-110.
8. Rapagna, S., N. Jand, and P.U. Foscolo, *Catalytic gasification of biomass to produce hydrogen rich gas*. International Journal of Hydrogen Energy, 1998. **23**(7): p. 551-557.
9. Demirbas, A., *Yields of hydrogen-rich gaseous products via pyrolysis from selected biomass samples*. Fuel, 2001. **80**(13): p. 1885-1891.
10. Nath, K. and D. Das, *Hydrogen from biomass*. Current Science, 2003. **85**(3): p. 265-271.
11. Kim, S. and B.E. Dale, *Global potential bioethanol production from wasted crops and crop residues*. Biomass and Bioenergy, 2004. **26**(4): p. 361-375.
12. Hotza, D. and J.C. Diniz da Costa, *Fuel cells development and hydrogen production from renewable resources in Brazil*. International Journal of Hydrogen Energy, 2008. **33**(19): p. 4915-4935.
13. *European Hydrogen Association (EHA)*. <http://www.h2euro.org/category/home>, lien internet consulté le 2 février 2010.
14. *Association Française pour l'Hydrogène (AFH2)*. <http://www.afh2.org>, lien internet consulté le 2 février 2010.
15. *U.S. department of energy (DOE)*. <http://www.eere.energy.gov/>, lien internet consulté le 4 février 2010.
16. *Institut Français du Pétrole (IFP)*. <http://www.ifp.fr/espace-decouverte-mieux-comprendre-les-enjeux-energetiques>, lien internet consulté le 4 février 2010.
17. *Planète Hydrogène, Air Liquide*. <http://www.planete-hydrogene.com/fr/hydrogene-energie.html>, lien internet consulté le 5 février 2010.
18. Bartholomew, C.H. and R.J. Farrauto, *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes. Hydrogen production and Synthesis Gas*. 2nd ed., Wiley-Interscience, 2007: p. 342-382.
19. *World Energy Outlook*. International Energy Agency (IEA), 2009.
20. *Topic Index, Energy density of some fuels*. <http://hypertextbook.com/facts/index-topics.shtml#energy>, lien internet consulté le 11 février 2010.

Bibliographie

21. *Pourquoi l'hydrogène?* Version 4.4. Document édité par l'Association Française de l'Hydrogène (AFH2), disponible sur internet <http://www.afh2.org>, Octobre 2006.
22. Steele, B.C.H. and A. Heinzl, *Materials for fuel-cell technologies*. Nature, 2001. **414**(6861): p. 345-352.
23. Wang, C.Y., *Fundamental models for fuel cell engineering*. Chemical Reviews, 2004. **104**(10): p. 4727-4765.
24. *Site de Axane, filiale du groupe Air Liquide*. <http://www.axane.net/fr>, lien internet consulté le 11 février 2010.
25. Peña, M.A., J.P. Gámez, and J.L.G. Fierro, *New catalytic routes for syngas and hydrogen production*. Applied Catalysis A: General, 1996. **144**(1-2): p. 7-57.
26. Remans, T.J., G. Jenzer, and A. Hoek, *Handbook of Heterogeneous Catalysis. 13.16.3 Synthesis Gas Production and Purification*. G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth and J. Weitkamp ed. Published at Wiley VCH, 2008. **vol. 6**: p. 2996-2999.
27. Rostrup-Nielsen, J.R., *Handbook of Heterogeneous Catalysis. 13.11 Steam Reforming*. G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth and J. Weitkamp ed. Published at Wiley VCH, 2008. **vol. 6**: p. 2882-2905.
28. Peña, M.A., J.P. Gomez, and J.L.G. Fierro, *New catalytic routes for syngas and hydrogen production*. Applied Catalysis A: General, 1996. **144**(1-2): p. 7-57.
29. Steinfeld, A., *Solar hydrogen production via a two-step water-splitting thermochemical cycle based on Zn/ZnO redox reactions*. International Journal of Hydrogen Energy, 2002. **27**(6): p. 611-619.
30. Tamaura, Y., et al., *Production of solar hydrogen by a novel, 2-step, water-splitting thermochemical cycle*. Energy, 1995. **20**(4): p. 325-330.
31. Turner, J., et al., *Renewable hydrogen production*. International Journal of Energy Research, 2008. **32**(5): p. 379-407.
32. Rostrup-Nielsen, J.R., *CATALYTIC STEAM REFORMING*. Catalysis: Science and Technology, 1984. **5**: p. 1-117.
33. Radovic, L.R., *Handbook of Heterogeneous Catalysis. 13.19 Catalysis in Coal and Carbon Gasification*. G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth and J. Weitkamp ed. Published at Wiley VCH, 2008. **vol. 6**: p. 3037-3045.
34. Bartholomew, C.H. and R.J. Farrauto, *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes. Petroleum Refining and Processing*. 2nd ed., Wiley-Interscience, 2007: p. 674-682.
35. Hamelinck, C.N., G. Van Hooijdonk, and A.P.C. Faaij, *Ethanol from lignocellulosic biomass: Techno-economic performance in short-, middle- and long-term*. Biomass and Bioenergy, 2005. **28**(4): p. 384-410.
36. Pilavachi, P.A., A.I. Chatzipanagi, and A.I. Spyropoulou, *Evaluation of hydrogen production methods using the Analytic Hierarchy Process*. International Journal of Hydrogen Energy, 2009. **34**(13): p. 5294-5303.
37. *CHRISGAS project* <http://www.chrisgas.com/>, lien internet consulté le 18 février 2010.
38. Auprêtre, F., C. Descorme, and D. Duprez, *Bio-ethanol catalytic steam reforming over supported metal catalysts*. Catalysis Communications, 2002. **3**(6): p. 263-267.
39. Galvita, V.V., et al., *Synthesis gas production by steam reforming of ethanol*. Applied Catalysis A: General, 2001. **220**(1-2): p. 123-127.
40. Ni, M., D.Y.C. Leung, and M.K.H. Leung, *A review on reforming bio-ethanol for hydrogen production*. International Journal of Hydrogen Energy, 2007. **32**(15 SPEC. ISS.): p. 3238-3247.
41. Piscina, P.R.D.L. and N. Homs, *Use of biofuels to produce hydrogen (reformation processes)*. Chemical Society Reviews, 2008. **37**(11): p. 2459-2467.

Bibliographie

42. Haryanto, A., et al., *Current status of hydrogen production techniques by steam reforming of ethanol: A review*. Energy and Fuels, 2005. **19**(5): p. 2098-2106.
43. DOE Hydrogen Program.
http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/production/doe_activities.html,
lien internet consulté le 17 février 2010.
44. Profeti, L.P.R., et al., *Hydrogen production by steam reforming of ethanol over Ni-based catalysts promoted with noble metals*. Journal of Power Sources, 2009. **190**(2): p. 525-533.
45. Iwasaki, Y., et al., *Steam reforming of ethanol using silica-coated alumite catalysts on aluminum plates (JIS A3003)*. Journal of Chemical Engineering of Japan, 2006. **39**(5): p. 503-512.
46. Iwasaki, Y., et al., *Steam reforming of ethanol using silica-coated alumite catalysts on aluminum plates (JIS A1050)*. Journal of Chemical Engineering of Japan, 2006. **39**(8): p. 876-888.
47. Iwasaki, Y., et al., *Hydrogen production from ethanol using a plasma reactor with an alumite catalyst electrode*. Journal of Chemical Engineering of Japan, 2006. **39**(2): p. 216-228.
48. Iwasaki, Y., et al., *Hydrogen production from ethanol using a CO₂ absorption ceramic and base metal catalysts*. Journal of Chemical Engineering of Japan, 2006. **39**(5): p. 513-524.
49. Cuni, A., D. Faure-Brac, and M. Cornillac, *ESR & SMR technico-economical & GHG analysis*. Internal Air Liquide outlook, 2009.
50. Cornillac, M., *Calcul des grandeurs thermodynamiques à l'équilibre pour les réactions ESR, SMR et WGS* Données internes, Air Liquide CRCD, 2010.
51. Rostrup-Nielsen, J.R., *Activity of nickel catalysts for steam reforming of hydrocarbons*. Journal of Catalysis, 1973. **31**(2): p. 173-199.
52. Gary, D., *Equilibre thermodynamique de la réaction de vaporeformage du méthane*. Données internes, Air Liquide CRCD, 2005.
53. Duprez, D., et al., *Steam dealkylation of aromatic hydrocarbons. II. Role of the support and kinetic pathway of oxygenated species in toluene steam dealkylation over group VIII metal catalysts*. Journal of Catalysis, 1982. **75**(1): p. 151-163.
54. Rostrup-Nielsen, J.R., J. Sehested, and J.K. Nørskov, *Hydrogen and synthesis gas by steam- and CO₂ reforming*, in *Advances in Catalysis*. 2002. p. 65-139.
55. Trimm, D.L., *Design of Industrial Catalysts*. 1980. **chap. 9**(Elsevier, New-York).
56. Arena, F., F. Frusteri, and A. Parmaliana, *Alkali promotion of Ni/MgO catalysts*. Applied Catalysis A: General, 1999. **187**(1): p. 127-140.
57. Frusteri, F., et al., *Potassium-enhanced stability of Ni/MgO catalysts in the dry-reforming of methane*. Catalysis Communications, 2001. **2**(2): p. 49-56.
58. Ruckenstein, E. and Y.H. Hu, *Carbon dioxide reforming of methane over nickel/alkaline earth metal oxide catalysts*. Applied Catalysis A, General, 1995. **133**(1): p. 149-161.
59. Frusteri, F., et al., *TEM evidence for factors affecting the genesis of carbon species on bare and K-promoted Ni/MgO catalysts during the dry reforming of methane*. Carbon, 2002. **40**(7): p. 1063-1070.
60. *High precision catalyst loading*. Nitrogen+Syngas, July-August 2009(n°300): p. 37-41.
61. Breen, J.P., R. Burch, and H.M. Coleman, *Metal-catalysed steam reforming of ethanol in the production of hydrogen for fuel cell applications*. Applied Catalysis B: Environmental, 2002. **39**(1): p. 65-74.

Bibliographie

62. Liguras, D.K., D.I. Kondarides, and X.E. Verykios, *Production of hydrogen for fuel cells by steam reforming of ethanol over supported noble metal catalysts*. Applied Catalysis B: Environmental, 2003. **43**(4): p. 345-354.
63. Comas, J., et al., *Bio-ethanol steam reforming on Ni/Al₂O₃ catalyst*. Chemical Engineering Journal, 2004. **98**(1-2): p. 61-68.
64. Aupretre, F., C. Descorme, and D. Duprez, *Bio-ethanol catalytic steam reforming over supported metal catalysts*. Catalysis Communications, 2002. **3**(6): p. 263-267.
65. Fatsikostas, A.N., D.I. Kondarides, and X.E. Verykios, *Steam reforming of biomass-derived ethanol for the production of hydrogen for fuel cell applications*. Chemical Communications, 2001(9): p. 851-852.
66. Fatsikostas, A.N., D.I. Kondarides, and X.E. Verykios, *Production of hydrogen for fuel cells by reformation of biomass-derived ethanol*. Catalysis Today, 2002. **75**(1-4): p. 145-155.
67. Frusteri, F., et al., *Steam reforming of bio-ethanol on alkali-doped Ni/MgO catalysts: Hydrogen production for MC fuel cell*. Applied Catalysis A: General, 2004. **270**(1-2): p. 1-7.
68. Frusteri, F., et al., *H₂ production for MC fuel cell by steam reforming of ethanol over MgO supported Pd, Rh, Ni and Co catalysts*. Catalysis Communications, 2004. **5**(10): p. 611-615.
69. Fatsikostas, A.N. and X.E. Verykios, *Reaction network of steam reforming of ethanol over Ni-based catalysts*. Journal of Catalysis, 2004. **225**(2): p. 439-452.
70. Mariño, F., et al., *Hydrogen production from steam reforming of bioethanol using Cu/Ni/K/Al₂O₃ catalysts. Effect of Ni*. International Journal of Hydrogen Energy, 2001. **26**(7): p. 665-668.
71. Mariño, F.J., et al., *Hydrogen from steam reforming of ethanol. characterization and performance of copper-nickel supported catalysts*. International Journal of Hydrogen Energy, 1998. **23**(12): p. 1095-1101.
72. Haga, F., et al., *Catalytic properties of supported cobalt catalysts for steam reforming of ethanol*. Catalysis Letters, 1997. **48**(1-2): p. 223-227.
73. Llorca, J., et al., *Efficient production of hydrogen over supported cobalt catalysts from ethanol steam reforming*. Journal of Catalysis, 2002. **209**(2): p. 306-317.
74. Batista, M.S., et al., *High efficiency steam reforming of ethanol by cobalt-based catalysts*. Journal of Power Sources, 2004. **134**(1): p. 27-32.
75. Aupretre, F., et al., *Ethanol steam reforming over Mg_xNi_{1-x}Al₂O₃ spinel oxide-supported Rh catalysts*. Journal of Catalysis, 2005. **233**(2): p. 464-477.
76. Aupretre, F., C. Descorme, and D. Duprez, *Catalytic steam reforming: Use for on-board hydrogen production from hydrocarbons or alcohols*. Le vaporeformage catalytique: Application a la production embarquee d'hydrogene a partir d'hydrocarbures ou d'alcools, 2001. **26**(4): p. 93-106.
77. Aupretre, F., C. Descorme, and D. Duprez, *Steam reforming catalysts for H₂ production from ethanol*, in *Studies in Surface Science and Catalysis*. 2002. p. 303-306.
78. Aupretre, F., C. Descorme, and D. Duprez, *Hydrogen production for fuel cells from the catalytic ethanol steam reforming*. Topics in Catalysis, 2004. **30-31**: p. 487-492.
79. Cavallaro, S., *Ethanol Steam Reforming on Rh/Al₂O₃ Catalysts*. Energy and Fuels, 2000. **14**(6): p. 1195-1199.
80. Cavallaro, S., et al., *Performance of Rh/Al₂O₃ catalyst in the steam reforming of ethanol: H₂ production for MCFC*. Applied Catalysis A: General, 2003. **249**(1): p. 119-128.
81. Freni, S., et al., *Steam reforming of ethanol on Ni/MgO catalysts: H₂ production for MCFC*. Journal of Power Sources, 2002. **108**(1-2): p. 53-57.

Bibliographie

82. Freni, S., et al., *Production of hydrogen for MC fuel cell by steam reforming of ethanol over MgO supported Ni and Co catalysts*. Catalysis Communications, 2003. **4**(6): p. 259-268.
83. Freni, S., et al., *Hydrogen production by steam reforming of ethanol: A two step process*. Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 2000. **71**(1): p. 143-152.
84. Frusteri, F., et al., *Potassium improved stability of Ni/MgO in the steam reforming of ethanol for the production of hydrogen for MCFC*. Journal of Power Sources, 2004. **132**(1-2): p. 139-144.
85. Palmeri, N., et al., *Hydrogen production from ethanol on Rh/MgO based catalysts. The influence of rhodium precursor on catalytic performance*. International Journal of Hydrogen Energy, 2007. **32**(15 SPEC. ISS.): p. 3335-3342.
86. Jacobs, G., R.A. Keogh, and B.H. Davis, *Steam reforming of ethanol over Pt/ceria with co-fed hydrogen*. Journal of Catalysis, 2007. **245**(2): p. 326-337.
87. Kugai, J., et al., *Effects of nanocrystalline CeO₂ supports on the properties and performance of Ni-Rh bimetallic catalyst for oxidative steam reforming of ethanol*. Journal of Catalysis, 2006. **238**(2): p. 430-440.
88. Kugai, J., S. Velu, and C. Song, *Low-temperature reforming of ethanol over CeO₂-supported Ni-Rh bimetallic catalysts for hydrogen production*. Catalysis Letters, 2005. **101**(3-4): p. 255-264.
89. Laosiripojana, N. and S. Assabumrungrat, *Catalytic steam reforming of ethanol over high surface area CeO₂: The role of CeO₂ as an internal pre-reforming catalyst*. Applied Catalysis B: Environmental, 2006. **66**(1-2): p. 29-39.
90. Laosiripojana, N., S. Assabumrungrat, and S. Charojrochkul, *Steam reforming of ethanol with co-fed oxygen and hydrogen over Ni on high surface area ceria support*. Applied Catalysis A: General, 2007. **327**(2): p. 180-188.
91. Laosiripojana, N., D. Chadwick, and S. Assabumrungrat, *Effect of high surface area CeO₂ and Ce-ZrO₂ supports over Ni catalyst on CH₄ reforming with H₂O in the presence of O₂, H₂, and CO₂*. Chemical Engineering Journal, 2008. **138**(1-3): p. 264-273.
92. Zhang, B., et al., *Steam reforming of bio-ethanol for the production of hydrogen over ceria-supported Co, Ir and Ni catalysts*. Catalysis Communications, 2006. **7**(6): p. 367-372.
93. Biswas, P. and D. Kunzru, *Steam reforming of ethanol for production of hydrogen over Ni/CeO₂-ZrO₂ catalyst: Effect of support and metal loading*. International Journal of Hydrogen Energy, 2007. **32**(8): p. 969-980.
94. Diagne, C., H. Idriss, and A. Kiennemann, *Hydrogen production by ethanol reforming over Rh/CeO₂-ZrO₂ catalysts*. Catalysis Communications, 2002. **3**(12): p. 565-571.
95. Diagne, C., et al., *Efficient hydrogen production by ethanol reforming over Rh catalysts. Effect of addition of Zr on CeO₂ for the oxidation of CO to CO₂*. Comptes Rendus Chimie, 2004. **7**(6-7): p. 617-622.
96. Srinivas, D., et al., *Structural studies on NiO-CeO₂-ZrO₂ catalysts for steam reforming of ethanol*. Applied Catalysis A: General, 2003. **246**(2): p. 323-334.
97. Vargas, J.C., et al., *Study of Ce-Zr-Co fluorite-type oxide as catalysts for hydrogen production by steam reforming of bioethanol*. Catalysis Today, 2005. **107-108**: p. 417-425.
98. Hosokawa, S., et al., *Affinity order among noble metals and CeO₂*. Applied Catalysis A: General, 2005. **289**(2): p. 115-120.
99. Casanovas, A., et al., *Ethanol steam reforming and water gas shift reaction over Co-Mn/ZnO catalysts*. Chemical Engineering Journal, 2009. **154**(1-3): p. 267-273.

Bibliographie

100. Torres, J.A., et al., *Steam reforming of ethanol at moderate temperature: Multifactorial design analysis of Ni/La₂O₃-Al₂O₃, and Fe- and Mn-promoted Co/ZnO catalysts*. Journal of Power Sources, 2007. **169**(1): p. 158-166.
101. Yang, Y., J. Ma, and F. Wu, *Production of hydrogen by steam reforming of ethanol over a Ni/ZnO catalyst*. International Journal of Hydrogen Energy, 2006. **31**(7): p. 877-882.
102. Batista, M.S., et al., *Double bed reactor for the simultaneous steam reforming of ethanol and water gas shift reactions*. International Journal of Hydrogen Energy, 2006. **31**(9): p. 1204-1209.
103. Klouz, V., et al., *Ethanol reforming for hydrogen production in a hybrid electric vehicle: Process optimisation*. Journal of Power Sources, 2002. **105**(1): p. 26-34.
104. Le Valant, A., et al., *Hydrogen production from raw bioethanol over Rh/MgAl₂O₄ catalyst. Impact of impurities: Heavy alcohol, aldehyde, ester, acid and amine*. Catalysis Today, 2008. **138**(3-4): p. 169-174.
105. Descorme, C., et al., *Surface mobility of oxygen species on mixed-oxides supported metals*, in *Studies in Surface Science and Catalysis*. 2000. p. 347-352.
106. Duprez, D., *Study of surface mobility by isotopic exchange: Recent developments and perspectives*, in *Studies in Surface Science and Catalysis*. 1997. p. 13-28.
107. Llorca, J., et al., *Direct production of hydrogen from ethanolic aqueous solutions over oxide catalysts*. Chemical Communications, 2001(7): p. 641-642.
108. Bartholomew, C.H., *Mechanisms of catalyst deactivation*. Applied Catalysis A: General, 2001. **212**(1-2): p. 17-60.
109. Bartholomew, C.H. and R.J. Farrauto, *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes. Chapter 5: Catalyst Deactivation: Causes, Mechanisms and Treatments*. 2nd ed., Wiley-Interscience, 2006: p. 260.
110. Moulijn, J.A., A.E. Van Diepen, and F. Kapteijn, *Catalyst deactivation: Is it predictable? What to do?* Applied Catalysis A: General, 2001. **212**(1-2): p. 3-16.
111. Moulijn, J.A., A.E.v. Diepen, and F. Kapteijn, *Handbook of Heterogeneous Catalysis. 7.1 Activity loss*. G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth and J. Weitkamp ed. Published at Wiley VCH, 2008. **vol. 4**: p. 1828-1872.
112. Sehested, J., *Four challenges for nickel steam-reforming catalysts*. Catalysis Today, 2006. **111**(1-2): p. 103-110.
113. Rosetti, V., *Catalysts for H₂ production*. PhD thesis, University of Bologna, 2006.
114. Bartholomew, C.H., *Sintering kinetics of supported metals: new perspectives from a unifying GPLE treatment*. Applied Catalysis A, General, 1993. **107**(1): p. 1-57.
115. Bartholomew, C.H., R.B. Pannell, and R.W. Fowler, *Sintering of alumina-supported nickel and nickel bimetallic methanation catalysts in H₂ H₂O atmospheres*. Journal of Catalysis, 1983. **79**(1): p. 34-46.
116. Bartholomew, C.H. and W.L. Sorensen, *Sintering kinetics of silica- and alumina-supported nickel in hydrogen atmosphere*. Journal of Catalysis, 1983. **81**(1): p. 131-141.
117. Christensen, K.O., et al., *Effect of supports and Ni crystal size on carbon formation and sintering during steam methane reforming*. Applied Catalysis A: General, 2006. **314**(1): p. 9-22.
118. Rasmussen, F.B., et al., *Sintering of Ni/Al₂O₃ catalysts studied by anomalous small angle X-ray scattering*. Applied Catalysis A: General, 2004. **267**(1-2): p. 165-173.
119. Richardson, J.T. and J.G. Crump, *Crystallite size distributions of sintered nickel catalysts*. Journal of Catalysis, 1979. **57**(3): p. 417-425.
120. Sehested, J., *Sintering of nickel steam-reforming catalysts*. Journal of Catalysis, 2003. **217**(2): p. 417-426.

Bibliographie

121. Sehested, J., et al., *Sintering of nickel steam-reforming catalysts on MgAl₂O₄ spinel supports*. Journal of Catalysis, 2001. **197**(1): p. 200-209.
122. Sehested, J., J.A.P. Gelten, and S. Helveg, *Sintering of nickel catalysts: Effects of time, atmosphere, temperature, nickel-carrier interactions, and dopants*. Applied Catalysis A: General, 2006. **309**(2): p. 237-246.
123. Sehested, J., et al., *Sintering of nickel steam-reforming catalysts: Effects of temperature and steam and hydrogen pressures*. Journal of Catalysis, 2004. **223**(2): p. 432-443.
124. Teixeira, A.C.S.C. and R. Giudici, *Deactivation of steam reforming catalysts by sintering: Experiments and simulation*. Chemical Engineering Science, 1999. **54**(15-16): p. 3609-3618.
125. Farrauto, R., et al., *Precious metal catalysts supported on ceramic and metal monolithic structures for the hydrogen economy*. Catalysis Reviews - Science and Engineering, 2007. **49**(2): p. 141-196.
126. Heck, R.M., S. Gulati, and R.J. Farrauto, *The application of monoliths for gas phase catalytic reactions*. Chemical Engineering Journal, 2001. **82**(1-3): p. 149-156.
127. Bartholomew, C.H. and R.J. Farrauto, *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes. Chapter 10: Environmental catalysis: mobile sources*. 2nd ed., Wiley-Interscience, 2007: p. 705-747.
128. Avila, P., M. Montes, and E.E. Miro, *Monolithic reactors for environmental applications. A review on preparation technologies*. Chemical Engineering Journal, 2005. **109**: p. 11-36.
129. Farrauto, R., et al., *New Material Needs for Hydrocarbon Fuel Processing: Generating Hydrogen for the PEM Fuel Cell*, in *Annual Review of Materials Research*. 2003. p. 1-27.
130. Giroux, T., et al., *Monolithic structures as alternatives to particulate catalysts for the reforming of hydrocarbons for hydrogen generation*. Applied Catalysis B: Environmental, 2005. **55**(3): p. 185-200.
131. Polman, E.A., J.M. Der Kinderen, and F.M.A. Thuis, *Novel compact steam reformer for fuel cells with heat generation by catalytic combustion augmented by induction heating*. Catalysis Today, 1999. **47**(1-4): p. 347-351.
132. Twigg, M.V. and J.T. Richardson, *Theory and applications of ceramic foam catalysts*. Chemical Engineering Research and Design, 2002. **80**(2): p. 183-189.
133. Twigg, M.V. and J.T. Richardson, *Structured ceramic foams as catalyst supports for highly exothermic processes*, in *Studies in Surface Science and Catalysis*, E.M. Gaigneaux, et al., Editors. 2006. p. 135-142.
134. Twigg, M.V. and J.T. Richardson, *Fundamentals and applications of structured ceramic foam catalysts*. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2007. **46**(12): p. 4166-4177.
135. Twigg, M.V. and W.M. Sengelow, *Foam catalysts, method of manufacture and method of using*. US Patent 4 810 685, 1989.
136. Twigg, M.V. and W.M. Sengelow, *Catalysts for reforming hydrocarbon feedstocks*. US Patent 4 863 712, 1989.
137. Richardson, J.T., Y. Peng, and D. Remue, *Properties of ceramic foam catalyst supports: Pressure drop*. Applied Catalysis A: General, 2000. **204**(1): p. 19-32.
138. Richardson, J.T., D. Remue, and J.K. Hung, *Properties of ceramic foam catalyst supports: Mass and heat transfer*. Applied Catalysis A: General, 2003. **250**(2): p. 319-329.
139. Peng, Y. and J.T. Richardson, *Properties of ceramic foam catalyst supports: One-dimensional and two-dimensional heat transfer correlations*. Applied Catalysis A: General, 2004. **266**(2): p. 235-244.

Bibliographie

140. Stakheev, A.Y. and L.M. Kustov, *Effects of the support on the morphology and electronic properties of supported metal clusters: Modern concepts and progress in 1990s*. Applied Catalysis A: General, 1999. **188**(1-2): p. 3-35.
141. Richardson, J.T. and J.L. Propp, *Pore size effects on sintering of Ni Al₂O₃ catalysts*. Journal of Catalysis, 1986. **98**(2): p. 457-467.
142. Ruckenstein, E. and B. Pulvermacher, *Effect of the pore size on the aging of supported metals*. Journal of Catalysis, 1975. **37**(3): p. 416-423.
143. Regalbuto, J., *Catalyst Preparation: Science and Engineering*. Chapter 8 Sol-Gel synthesis of supported metals, 8.3.3.2 Thermal stability of metal particles, CRC Press, 2007: p. 191.
144. Gonzalez, R.D., T. Lopez, and R. Gomez, *Sol-gel preparation of supported metal catalysts*. Catalysis Today, 1997. **35**(3): p. 293-317.
145. Bore, M.T., et al., *The role of pore size and structure on the thermal stability of gold nanoparticles within mesoporous silica*. Journal of Physical Chemistry B, 2005. **109**(7): p. 2873-2880.
146. Jin, Y., et al., *Gold nanoparticles stabilized in a novel periodic mesoporous organosilica of SBA-15 for styrene epoxidation*. Microporous and Mesoporous Materials, 2008. **111**(1-3): p. 569-576.
147. Ruckenstein, E. and B. Pulvermacher, *Growth kinetics and the size distributions of supported metal crystallites*. Journal of Catalysis, 1973. **29**(2): p. 224-245.
148. Clause, O., et al., *Synthesis and thermal reactivity of nickel-containing anionic clays*. Applied Clay Science, 1993. **8**(2-3): p. 169-186.
149. Burch, R. and P.K. Loader, *An investigation of the use of zirconia as a support for rhodium catalysts*. Applied Catalysis A: General, 1996. **143**(2): p. 317-335.
150. Su, B.L. and S.D. Guo, *Effects of rare earth oxides on stability of Ni/a-Al₂O₃ catalysts for steam reforming of methane*, in *Studies in Surface Science and Catalysis*. 1999. p. 325-332.
151. Barbero, J., et al., *Support effect in supported Ni catalysts on their performance for methane partial oxidation*. Catalysis Letters, 2003. **87**(3-4): p. 211-218.
152. Guo, J., et al., *Dry reforming of methane over nickel catalysts supported on magnesium aluminate spinels*. Applied Catalysis A: General, 2004. **273**(1-2): p. 75-82.
153. Bernal, S., et al., *Some recent results on metal/support interaction effects in NM/CeO₂ (NM: noble metal) catalysts*. Catalysis Today, 1999. **50**(2): p. 175-206.
154. Shinjoh, H., *Noble Metal Sintering Suppression Technology in Three-way Catalyst: Automotive Three-way Catalysts with the Noble Metal Sintering Suppression Technology Based on the Support Anchoring Effect*. Catalysis Surveys from Asia, 2009: p. 1-7.
155. Shinjoh, H., et al., *Suppression of Noble Metal Sintering Based on the Support Anchoring Effect and its Application in Automotive Three-Way Catalysis*. Topics in Catalysis, 2009: p. 1-5.
156. Bernal, S., et al., *Some contributions of electron microscopy to the characterisation of the strong metal-support interaction effect*. Catalysis Today, 2003. **77**(4): p. 385-406.
157. Bernal, S., et al., *HREM study of the behaviour of a Rh/CeO₂ catalyst under high temperature reducing and oxidizing conditions*. Catalysis Today, 1995. **23**(3): p. 219-250.
158. Montini, T., et al., *Rh(1%)@CexZr1-xO₂-Al₂O₃ nanocomposites: Active and stable catalysts for ethanol steam reforming*. Applied Catalysis B: Environmental, 2007. **71**(3-4): p. 125-134.
159. Basile, F., et al., *Preparation and characterisation of a stable Rh catalyst for the partial oxidation of methane*. Journal of Catalysis, 2003. **217**(2): p. 245-252.

Bibliographie

160. Basile, F., et al., *Effect of the Mg/Al ratio of the hydrotalcite-type precursor on the dispersion and activity of Rh and Ru catalysts for the partial oxidation of methane*. Catalysis Today, 2004. **91-92**: p. 293-297.
161. Agashe, K.B. and J.R. Regalbuto, *A revised physical theory for adsorption of metal complexes at oxide surfaces*. Journal of Colloid and Interface Science, 1997. **185**(1): p. 174-189.
162. Brunelle, J.P., *PREPARATION OF CATALYSTS BY METALLIC COMPLEX ADSORPTION ON MINERAL OXIDES*. Pure Appl. Chem., 1978. **50**: p. 1211-1229.
163. Komiyama, M., *DESIGN AND PREPARATION OF IMPREGNATED CATALYSTS*. Catalysis reviews, 1985. **27**(2): p. 341-372.
164. Perego, C. and P. Villa, *Catalyst preparation methods*. Catalysis Today, 1997. **34**(3-4): p. 281-305.
165. Pinna, F., *Supported metal catalysts preparation*. Catalysis Today, 1998. **41**(1-3): p. 129-137.
166. Regalbuto, J., *Catalyst Preparation: Science and Engineering*, CRC Press. 2007.
167. Andrew, S.P.S., *Theory and practice of the formulation of heterogeneous catalysts*. Chemical Engineering Science, 1981. **36**(9): p. 1431-1445.
168. Hao, X., W.A. Spieker, and J.R. Regalbuto, *A further simplification of the revised physical adsorption (RPA) model*. Journal of Colloid and Interface Science, 2003. **267**(2): p. 259-264.
169. Ito, T., et al., *Site preference of cations and structural variation in $MgAl_{2-x}Ga_xO_4$ ($0 < x < 2$) spinel solid solution*. Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie, 2000. **626**(1): p. 42-49.
170. Maekawa, H., et al., *Cation mixing in natural $MgAl_2O_4$ spinel: A high-temperature ^{27}Al NMR study*. American Mineralogist, 1997. **82**(11-12): p. 1125-1132.
171. Bernache-Assolant, D., *Chimie-Physique du frittage*. Paris, Hermes, 1993.
172. Carol, L.A. and G.S. Mann, *High-temperature oxidation of rhodium*. Oxidation of Metals, 1990. **34**(1-2): p. 1-12.
173. Muller, O. and R. Roy, *Formation and stability of the platinum and rhodium oxides at high oxygen pressures and the structures of Pt_3O_4 , PtO_2 and RhO_2* . Journal of The Less-Common Metals, 1968. **16**(2): p. 129-146.
174. Force, C., et al., *XPS and $1H$ NMR study of thermally stabilized Rh/CeO₂ catalysts submitted to reduction/oxidation treatments*. Langmuir, 2007. **23**(8): p. 4569-4574.
175. Weng-Sieh, Z., R. Gronsky, and A.T. Bell, *Microstructural evolution of $\hat{\Gamma}^3$ -alumina-supported Rh upon aging in air*. Journal of Catalysis, 1997. **170**(1): p. 62-74.
176. Hany, P., et al., *XPS and TPD study of Rh/SnO₂ system - Reversible process of substrate oxidation and reduction*. Surface Science, 2006. **600**(18): p. 4233-4238.
177. Paal, Z., et al., *Preparation, physical characterization and catalytic properties of unsupported Pt-Rh catalyst*. Journal of Catalysis, 2007. **250**(2): p. 254-263.
178. Wang, Y., et al., *Characterization of Rh-based catalysts with EPR, TPR, IR and XPS*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 1999. **149**(1-2): p. 51-61.
179. Suhonen, S., et al., *Effect of Ce-Zr mixed oxides on the chemical state of Rh in alumina supported automotive exhaust catalysts studied by XPS and XRD*. Applied Catalysis A: General, 2001. **218**(1-2): p. 151-160.
180. Suopanki, A., et al., *Rh oxide reducibility and catalytic activity of model Pt-Rh catalysts*. Catalysis Today, 2005. **100**(3-4): p. 327-330.
181. Suhonen, S., et al., *High-temperature-aging-promoted Rh oxides on supported automotive exhaust catalysts*. Surface and Interface Analysis, 2002. **34**(1): p. 76-79.
182. Shinjoh, H., et al., *Effect of Severe Thermal Aging on Noble Metal Catalysts*, in *Studies in Surface Science and Catalysis*. 1991, Elsevier. p. 617-628.

Bibliographie

183. Sachtler, W.M.H., et al., *Zeolite-Supported Transition Metal Catalysts*, in *Advances in Catalysis*. 1993, Academic Press. p. 129-220.
184. Colombo, P., *Conventional and novel processing methods for cellular ceramics*. Philosophical Transactions: Mathematical, Physical and Engineering Sciences (Series A), 2006. **364**(1838): p. 109-124.
185. Lange, F.F. and K.T. Miller, *Open cell, low density ceramics fabricated from reticulated polymer substrates*. *Advanced Ceramic Materials*, 1987. **2**(4): p. 827-831.
186. Luyten, J., et al., *Strong ceramic foams from polyurethane templates*. *Advances in Applied Ceramics*, 2005. **104**(1): p. 4-8.
187. Montanaro, L., et al., *Ceramic foams by powder processing*. *Journal of the European Ceramic Society*, 1998. **18**(9): p. 1339-1350.
188. Saggio-Woyansky, J. and C.E. Scott, *Processing of porous ceramics*. *American Ceramic Society Bulletin*, 1992. **71**(11): p. 1674-1682.
189. Studart, A.R., et al., *Processing routes to macroporous ceramics: A review*. *Journal of the American Ceramic Society*, 2006. **89**(6): p. 1771-1789.
190. Brockmeyer, J.W., *Ceramic foam filter*. United States Patent Office, 1982. **4,343,704 (US)**.
191. Brockmeyer, J.W., *Process of preparing a ceramic foam*. United States Patent Office, 1986. **4,610,832 (US)**

192. Brockmeyer, J.W., L.S. Aubrey, and J.E. Dore, *Ceramic foam filter and method for preparing same*. United States Patent Office, 1989. **4,885,263 (US)**.
193. Butcher, K.R., W.L. Mountain, and S.B. Struby, *Ceramic foam filter having a protective sleeve*. United States Patent Office, 1995. **5,456,833 (US)**.
194. Colombo, P. and J.R. Hellmann, *Ceramic foams from preceramic polymers*. *Materials Research Innovations*, 2002. **6**(5-6): p. 260-272.
195. Morris, J.R., *Coated ceramic structure and method of making same*. United States Patent Office, 1986. **4,568,595**.
196. Pryor, M.J. and T.J. Gray, *Molten metal filter*. United States Patent Office, 1975. **3,093,917**.
197. Ravault, F.E.G., *Production of porous ceramic materials*. United States Patent Office, 1977. **4,004,933**.
198. Schwartzwalder, K. and A.V. Somers, *Method of making porous ceramic articles*. United States Patent Office 1963. **3,090,094**.
199. Yarwood, J.C., J.E. Dore, and R.K. Preuss, *Ceramic foam filter*. United States Patent Office, 1976. **3,962,081**.
200. Yarwood, J.C., J.E. Dore, and R.K. Preuss, *Method of preparation of ceramic foam*. United States Patent Office, 1978. **4,075,303**.
201. *Aluminium Martigny France*. <http://www.aluminiummartignyfrance.com/>, lien internet consulté le 12 avril 2010.
202. *Selee Corporation*. <http://www.selee.com>, lien internet consulté le 12 avril 2010.
203. *Good Fellow Ltd*. <http://www.goodfellow.com/>, lien internet consulté le 12 avril 2010.
204. *Drache GmbH*. <http://www.drache-gmbh.de>, lien internet consulté le 12 avril 2010.
205. *VHG GmbH*. <http://www.vhg-gmbh.de/>, lien internet consulté le 12 avril 2010.
206. *Lanik*. <http://www.lanik.cz/en/>, lien internet consulté le 12 avril 2010.
207. Langguth, K., *Preparation of Macro-porous SiC-Al₂O₃ composites with polysilanes and polycarbosilanes*. *Ceramics International*, 1995. **21**: p. 237-242.
208. Pu, X.P., et al., *Surface treatment of templates for fabrication of reticulated porous ceramics*. *Journal of the American Ceramic Society*, 2007. **90**(9): p. 2998-3000.
209. Brown, D.D. and D.J. Green, *Investigation of strut crack formation in open cell alumina ceramics*. *Journal of American Ceramic Society*, 1994. **77**(6): p. 1467-1472.

Bibliographie

210. Han, Y.S., J.B. Li, and Y.J. Chen, *Fabrication of bimodal porous alumina ceramics*. Materials Research Bulletin, 2003. **38**(2): p. 373-379.
211. Recticel. <http://www.recticel.com/>, lien internet consulté le 12 avril 2010.
212. Caligen. <http://www.caligen.com/>, lien internet consulté le 12 avril 2010.
213. Hidber, P.C., T.J. Graule, and L.J. Gauckler, *Influence of the Dispersant Structure on Properties of Electrostatically Stabilized Aqueous Alumina Suspensions*. Journal of the European Ceramic Society, 1997. **17**(2-3): p. 239-249.
214. Cesarano III, J. and I.A. Aksay, *Stability of aqueous alpha-Al₂O₃ suspensions with poly(methacrylic acid) polyelectrolyte*. Journal of the American Ceramic Society, 1988. **71**(4): p. 250-255.
215. Cesarano III, J. and I.A. Aksay, *Processing of highly concentrated aqueous alpha-alumina suspensions stabilised with polyelectrolytes*. Journal of the American Ceramic Society, 1988. **71**(12): p. 1062-1067.
216. Lee, L.T. and P. Somasundaran, *Adsorption of polyacrylamide on oxide minerals*. Langmuir, 1989. **5**(3): p. 854-860.
217. Holland, I.J., *Method of making a porous shape of sintered refractory material*. United States Patent Office, 1963. **3,097,930 (US)**.
218. Image J. <http://rsbweb.nih.gov/ij/index.html>, lien internet consulté le 15 avril 2010.
219. Del Gallo, P., G. Etchegoyen, and D. Gary, *Procédé d'élaboration d'une mousse céramique à résistance mécanique renforcée pour emploi comme support de lit catalytique*. FR 0955602, 2009.
220. GEMINI, *Logiciel de modélisation thermodynamique, Thermodata*. INPG, CNRS, 2003.
221. COACH, *Base de données thermodynamiques, Thermodata*. INPG, CNRS, 2003.
222. Opila, E.J., et al., *Predicting oxide stability in high-temperature water vapor*. JOM, 2006. **58**(1): p. 22-28.
223. Opila, E.J. and D.L. Myers, *Alumina volatility in water vapor at elevated temperatures*. Journal of the American Ceramic Society, 2004. **87**(9): p. 1701-1705.
224. Tai, W.P., T. Watanabe, and N.S. Jacobson, *High-temperature stability of alumina in argon and argon/water-vapor environments*. Journal of the American Ceramic Society, 1999. **82**(1): p. 245-248.
225. Ueno, S., et al., *Corrosion behavior of Al₂O₃ in static state water vapor environment at high temperature*. Journal of Materials Science, 2004. **39**(21): p. 6627-6629.
226. Moore, A.J.W., *The influence of surface energy on thermal etching*. Acta Metallurgica, 1958. **6**(4): p. 293-304.
227. Caldwell, A.D. and P.H. Calderbank, *Catalyst dilution. A: Means of temperature control in packed tubular reactors*. Brit Chem Eng, 1969. **14**(9): p. 1199-1201.
228. Hwang, S., P. Linke, and R. Smith, *Heterogeneous catalytic reactor design with optimum temperature profile II: Application of non-uniform catalyst*. Chemical Engineering Science, 2004. **59**(20): p. 4245-4260.
229. Hwang, S. and R. Smith, *Heterogeneous catalytic reactor design with optimum temperature profile I: Application of catalyst dilution and side-stream distribution*. Chemical Engineering Science, 2004. **59**(20): p. 4229-4243.
230. Rajasree, R., V. Ravi Kumar, and B. Dattatraya Kulkarni, *Performance enhancement of steam methane reforming using tubular packed-bed microreactors and dilution by adsorbent*. Energy and Fuels, 2006. **20**(2): p. 463-472.
231. Taniewski, M., et al., *The effect of dilution of the catalyst bed on its heat-transfer characteristics in oxidative coupling of methane*. Chemical Engineering Science, 1996. **51**(18): p. 4271-4278.

Bibliographie

232. Van Den Bleek, C.M., K. Van Der Wiele, and P.J. Van Den Berg, *The effect of dilution on the degree of conversion in fixed bed catalytic reactors*. Chemical Engineering Science, 1969. **24**(4): p. 681-694.
233. Cichocki Jr, F.R., K.P. Trumble, and J. Rödel, *Tailored porosity gradients via colloidal infiltration of compression-molded sponges*. Journal of the American Ceramic Society, 1998. **81**(6): p. 1661-1664.
234. Hsu, Y.H., I.G. Turner, and A.W. Miles, *Fabrication of porous bioceramics with porosity gradients similar to the bimodal structure of cortical and cancellous bone*. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 2007. **18**(12): p. 2251-2256.
235. Hsu, Y.H., I.G. Turner, and A.W. Miles, *Techniques for manufacturing FGM bioceramics*. Key Engineering Materials, 2008. **361-363 I**: p. 123-126.
236. Del Gallo, P., et al., *Ceramic foams with gradients of composition in heterogeneous catalysis*. EPO EP 2 141 139 A1, 2010.
237. Del Gallo, P., et al., *Ceramic foams with gradient of porosity in heterogeneous catalysis*. EPO EP 2 123 618 A1, 2010.
238. Del Gallo, P., et al., *Ceramic foams with gradient of porosity and gradient of catalytic active(s) phase(s)*. EPO EP 2 141 140 A1, 2010.
239. Nacache, C., *Catalyse hétérogène dans les procédés industriels*. Techniques de l'Ingénieur, 2008. **J1 255**.
240. Meille, V., *Review on methods to deposit catalysts on structured surfaces*. Applied Catalysis A: General, 2006. **315**: p. 1-17.
241. Agrafiotis, C. and A. Tsetsekou, *The effect of powder characteristics on washcoat quality. Part I: Alumina washcoats*. Journal of the European Ceramic Society, 2000. **20**(7): p. 815-824.
242. Agrafiotis, C., A. Tsetsekou, and A. Ekonomakou, *Effect of particle size on the adhesion properties of oxide washcoats on cordierite honeycombs*. Journal of Materials Science Letters, 1999. **18**(17): p. 1421-1424.
243. Stefanescu, A., et al., *Wall coating optimization for microchannel reactors*. Catalysis Today, 2007. **125**(1-2): p. 16-23.
244. Avila, P., M. Montes, and E.E. Miro, *Monolithic reactors for environmental applications: A review on preparation technologies*. Chemical Engineering Journal, 2005. **109**(1): p. 11-36.
245. Meille, V., S. Pallier, and P. Rodriguez, *Reproducibility in the preparation of alumina slurries for washcoat application-Role of temperature and particle size distribution*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2009. **336**(1-3): p. 104-109.
246. Valentini, M., et al., *The deposition of Al₂O₃ layers on ceramic and metallic supports for the preparation of structured catalysts*. Catalysis Today, 2001. **69**(1-4): p. 307-314.
247. Chartier, T. and A. Bruneau, *Aqueous tape casting of alumina substrates*. Journal of the European Ceramic Society, 1993. **12**(4): p. 243-247.
248. Chartier, T., E. Streicher, and P. Boch, *PHOSPHATE ESTERS AS DISPERSANTS FOR THE TAPE CASTING OF ALUMINA*. American Ceramic Society Bulletin, 1987. **66**(11): p. 1653-1655.
249. Chartier, T., E. Streicher, and P. Boch, *Preparation and characterization of tape cast aluminum nitride substrates*. Journal of the European Ceramic Society, 1992. **9**(3): p. 231-242.
250. Streicher, E., T. Chartier, and P. Boch, *Influence of organic components on properties of tape-cast aluminum nitride substrates*. Ceramics International, 1990. **16**(4): p. 247-252.

Bibliographie

251. Vergunst, T., F. Kapteijn, and J.A. Moulijn, *Monolithic catalysts - Non-uniform active phase distribution by impregnation*. Applied Catalysis A: General, 2001. **213**(2): p. 179-187.
252. Villegas, L., F. Masset, and N. Guilhaume, *Wet impregnation of alumina-washcoated monoliths: Effect of the drying procedure on Ni distribution and on autothermal reforming activity*. Applied Catalysis A: General, 2007. **320**: p. 43-55.
253. Lekhal, A., B.J. Glasser, and J.G. Khinast, *Influence of pH and ionic strength on the metal profile of impregnation catalysts*. Chemical Engineering Science, 2004. **59**(5): p. 1063-1077.
254. Pringuet, A., *Modification de la surface d'une poudre d'oxyde de titane par adsorption de polyelectrolytes en milieu aqueux. Elaboration de sphères millimétriques par granulation en voie colloïdale*. Thèse de doctorat, Université de Limoges, 2010.
255. Baklouti, S., et al., *Processing of aqueous Al₂O₃, SiO₂ and SiC suspensions with polyelectrolytes*. Journal of the European Ceramic Society, 1997. **17**(12): p. 1387-1392.
256. Baklouti, S., et al., *Effect of copolymer dispersant structure on the properties of alumina suspensions*. Journal of the European Ceramic Society, 2003. **23**(6): p. 905-911.
257. Penard, A.L., et al., *Dispersion of alpha-alumina ultrafine powders using 2-phosphonobutane-1,2,4-tricarboxylic acid for the implementation of a DCC process*. Journal of the European Ceramic Society, 2005. **25**(7): p. 1109-1118.
258. Pringuet, A., et al., *Granulating titania powder by colloidal route using polyelectrolytes*. Langmuir, 2008. **24**(19): p. 10702-10708.
259. Germani, G., et al., *Preparation and characterization of porous alumina-based catalyst coatings in microchannels*. Chemical Engineering Science, 2007. **62**(18-20): p. 5084-5091.
260. Wu, X., et al., *Structure and performance of γ -alumina washcoat deposited by plasma spraying*. Surface and Coatings Technology, 2001. **145**(1-3): p. 226-232.
261. Zhao, S., et al., *A method to form well-adhered Al₂O₃ layers on FeCrAl metallic supports*. Surface and Coatings Technology, 2003. **167**(1): p. 97-105.
262. Brunauer, S., et al., *On a theory of the van der Waals adsorption of gases*. Journal of the American Chemical Society, 1940. **62**(7): p. 1723-1732.
263. Brunauer, S., P.H. Emmett, and E. Teller, *Adsorption of gases in multimolecular layers*. Journal of the American Chemical Society, 1938. **60**(2): p. 309-319.
264. Bartholomew, C.H., Fuentes, G.A., *Catalyst Deactivation*. Stud.Surf.Sci.Catal, 1997. **111**: p. 585.
265. Fu, Q. and T. Wagner, *Interaction of nanostructured metal overlayers with oxide surfaces*. Surface Science Reports, 2007. **62**(11): p. 431-498.
266. Hayek, K., R. Kramer, and Z. Paal, *Metal-support boundary sites in catalysis*. Applied Catalysis A: General, 1997. **162**(1-2): p. 1-15.
267. Ernst, F., *Metal-oxide interfaces*. Materials Science and Engineering R: Reports, 1995. **14**(3): p. 97-156.
268. Didier, F. and J. Jupille, *The van der Waals contribution to the adhesion energy at metal-oxide interfaces*. Surface Science, 1994. **314**(3): p. 378-384.
269. Li, J.-G., *Chemical trends in the thermodynamic adhesion of metal/ceramic systems*. Materials Letters, 1995. **22**(3-4): p. 169-174.
270. Bäumer, M., J. Biener, and R.J. Madix, *Growth, electronic properties and reactivity of vanadium deposited onto a thin alumina film*. Surface Science, 1999. **432**(3): p. 189-198.

Bibliographie

271. Zhou, J., Y.C. Kang, and D.A. Chen, *Oxygen-induced dissociation of Cu islands supported on TiO₂(110)*. Journal of Physical Chemistry B, 2003. **107**(28): p. 6664-6667.
272. Fu, Q., et al., *Metal-oxide interfacial reactions: Encapsulation of Pd on TiO₂ (110)*. Journal of Physical Chemistry B, 2005. **109**(2): p. 944-951.
273. Tauster, S.J., S.C. Fung, and R.L. Garten, *Strong metal-support interactions. Group 8 noble metals supported on TiO₂*. Journal of the American Chemical Society, 1978. **100**(1): p. 170-175.
274. Tasker, P.W., *The stability of ionic crystal surfaces*. Journal of Physics C: Solid State Physics, 1979. **12**(22): p. 4977-4984.
275. Bogicevic, A. and D.R. Jennison, *Variations in the nature of metal adsorption on ultrathin Al₂O₃ films*. Physical Review Letters, 1999. **82**(20): p. 4050-4053.
276. Verdozzi, C., et al., *Sapphire (0001) Surface, Clean and with d-Metal Overlayers*. Physical Review Letters, 1999. **82**(4): p. 799-802.
277. Schottky, W., *Halbleitertheorie der Sperrschicht*. Die Naturwissenschaften, 1938. **26**(52): p. 843.
278. Mott, N.F., *Note on the contact between a metal and an insulator or semi-conductor*. Mathematical proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 1938. **34**: p. 568-572.
279. Trumble, K.P. and M. Rühle, *The thermodynamics of spinel interphase formation at diffusion-bonded Ni/Al₂O₃ interfaces*. Acta Metallurgica et Materialia, 1991. **39**(8): p. 1915-1924.
280. Kohn, W., A.D. Becke, and R.G. Parr, *Density functional theory of electronic structure*. Journal of Physical Chemistry, 1996. **100**(31): p. 12974-12980.
281. Vitos, L., et al., *The surface energy of metals*. Surface Science, 1998. **411**(1-2): p. 186-202.
282. Weng-Sieh, Z., R. Gronsky, and A.T. Bell, *Effects of support interaction on the phase stability of Rh oxides formed during the aging of alumina supported Rh in air*. Journal of Catalysis, 1998. **174**(1): p. 22-33.

Elaboration de catalyseurs supportés à architectures multi-échelles contrôlées pour les procédés de vaporeformage

L'objectif de la thèse est de fabriquer, *via* une maîtrise de toutes les étapes du procédé, des catalyseurs supportés à architectures multi-échelles adaptées au vaporeformage industriel. Les phases actives sont composées de particules de rhodium nanométriques correctement dispersées, et stabilisées par ancrage chimique, sur des poudres ultrafines de spinelle MgAl_2O_4 . Les supports macroscopiques sont des mousses d'alumine fabriquées selon une technique spécifique d'imprégnation d'un *template* organique permettant d'améliorer leur résistance mécanique. Les dépôts de phases actives sur ces mousses d'alumine sont ensuite optimisés (adhérence, épaisseur). Finalement, la fonctionnalité de ces catalyseurs supportés est discutée au regard des contraintes opératoires du procédé de vaporeformage. Il est montré que ces nouveaux catalyseurs sont une alternative prometteuse aux barillets extrudés conventionnels à base de nickel.

Mots clés : catalyseurs supportés, mousse d'alumine, rhodium, spinelle, vaporeformage.

Elaboration of supported catalysts with controlled multiscale architectures for steam reforming processes

This work aims to develop foam-supported catalysts with controlled multiscale architectures suitable for industrial steam-reforming processes. The active phases are made of rhodium nanoparticles carefully dispersed, and chemically anchored, on ultrafine MgAl_2O_4 powders. The macroscopic supports are alumina foams fabricated by impregnation of polymeric sponge-like templates under a specific route to improve their mechanical strength. The washcoats of the active phases on alumina foams are then optimized (adhesion, thickness). Finally, the functionality of as-obtained supported catalysts is discussed with respect to the operating constraints of steam reforming. It is shown that these new catalysts are promising candidates to replace conventional extruded Ni-based barrels.

Keywords: supported catalysts, alumina foam, rhodium, spinel, steam reforming.