THÈSE



présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

Discipline : Chimie Spécialité : Catalyse hétérogène

par Emmanuelle AMBROISE

Production embarquée d'hydrogène par reformage catalytique des hydrocarbures

Soutenue publiquement le 28 septembre 2010 devant la commission d'examen :

- Pr. Marco DATURI (ENSICAEN)
 Dr. Daniel DUPREZ (LACCO)
 Dr. Serge VILMINOT (IPCMS Strasbourg)
 Dr. Gilbert BLANCHARD (PSA Peugeot-Citroën)
 Dr. Claire COURSON (Université de Strasbourg)
 Dr. Anne-Cécile ROGER (Université de Strasbourg)
- Rapporteur externe Rapporteur externe Examinateur interne
- Examinateur
- Directeur de thèse
- Directeur de thèse

Cette thèse a été réalisée au sein de l'équipe Energie et carburants pour un environnement durable du Laboratoire des Matériaux, Surfaces et Procédés pour la Catalyse (LMSPC, UMR 7515) de l'Ecole Européenne de Chimie, Polymères et Matériaux (ECPM) de Strasbourg.

Je suis reconnaissante au docteur François Garin, directeur du LMSPC, pour m'avoir accueillie au laboratoire et avoir mis à disposition les moyens nécessaires à la réalisation de ces travaux de thèse.

Je tiens à remercier le professeur Alain Kiennemann pour m'avoir accueillie dans son équipe et pour avoir été toujours disponible pour offrir ses conseils.

Je remercie chaleureusement les docteurs Anne-Cécile Roger et Claire Courson pour l'encadrement de ce projet de recherche, pour leur disponibilité, leurs compétences scientifiques et leurs discussions constructives.

Je suis honorée de la participation du professeur Marco Daturi, des docteurs Daniel Duprez, Gilbert Blanchard et Serge Vilminot à mon jury de thèse et les en remercie vivement.

Mes plus vifs remerciements vont aussi à tous ceux qui m'ont aidé à réaliser ces travaux de recherche : Suzanne Libs pour ces précieux conseils en chromatographie, Yvan Zimmermann pour ses nombreuses compétences allant des modifications du bâti catalytique à la microscopie électronique en transmission, Thierry Dintzer et Thierry Romero pour la microscopie électronique à balayage, Maryse Bacri pour la physisorption d'azote et Pierre Bernardt pour la spectroscopie de photoélectrons X.

Je suis reconnaissante aux docteurs Xavier Carrier et Eric Marceau (LRS, Paris) de m'avoir consacré une partie de leur temps pour m'initier à la spectroscopie d'absorption X et participer à l'élaboration du projet et aux expériences réalisées au synchrotron SOLEIL, je remercie également Eric Marceau pour son aide précieuse en spectroscopie UV-visible-proche IR.

Je voudrais remercier les participants au projet RECONOME, Séverine Rousseau et Gilbert Blanchard (PSA), Virginie Harlé et Virginie Bellière-Baca (Rhodia), E. Jean et Eric Ottaviani (Faurecia), Sergio Rijo Gomes, Nicolas Bion, Florence Epron, Daniel Duprez (LACCO), Emma Gibson, Marco Daturi (LCS) pour les discussions lors des diverses réunions sur le sujet. Je remercie l'ADEME pour le financement de ce projet et son coordinateur Stéphane Barbusse.

Je remercie Ingrid Rocio Zamboni Corredor (étudiante Master Chimie Verte 2009), Oumesh Narain (étudiant ENSICAEN 2010) et Ksénia Parkhomenko (Post Doc 2010) pour leur collaboration à cette étude, sur les catalyseurs à base de cérine-praséodyme-zircone.

J'exprime ma reconnaissance à toutes les personnes du laboratoire pour leur aide, leurs conseils, leur soutien ou l'ambiance amicale qu'elles m'ont apportée.

Plus particulièrement, je transmets mes remerciements chaleureux à mes amis et collègues du laboratoire : qui poursuivent désormais leur recherche dans d'autres laboratoires : Julio, Sébastien, Braulio, Luca, Guillaume, Svetlana, Marta, Estelle, Mathieu, Maxime, Lamia, Matthieu, Jean-Mario, Julien, Maud, Abdou, Bachar, ou qui sont encore présents : Mirella, Marcia, Gilles, Ingrid, Fabien, Nicolas, Agnieszka, Marcela, Ksenia, Gwenaëlle, Benoit...

SOMMAIRE

CHAPITRE I : INTRODUCTION

ntroduction	
Le système EGR	p. 1
I.1. Principe du système EGR	p. 1
I.2. Réduction des NOx	p. 2
I.3. Production embarquée d'hydrogène	р. З
Le reformage catalytique d'hydrocarbures	p. 4
Catalyseurs de reformage	p. 4
III.1.L'imprégnation de métaux de transition	p. 4
III.2.L'insertion de métaux dans des structures définies	p. 5
III.3.L'imprégnation de métaux nobles	p. 5
III.4.Les divers supports	p. 6
La structure fluorite	p. 6
IV.1. Généralités sur la structure fluorite	p. 6
IV.2. Oxydes mixtes de cérine-zircone	p. 7
IV.3. Applications en catalyse	p. 9
But du travail	p.10
Références bibliographiques	p.11
	Le système EGR 1.1. Principe du système EGR 1.2. Réduction des NOx 1.3. Production embarquée d'hydrogène Le reformage catalytique d'hydrocarbures Catalyseurs de reformage III.1.L'imprégnation de métaux de transition III.2.L'insertion de métaux dans des structures définies III.3.L'imprégnation de métaux nobles III.4.Les divers supports La structure fluorite IV.1. Généralités sur la structure fluorite IV.2. Oxydes mixtes de cérine-zircone IV.3. Applications en catalyse But du travail Références bibliographiques

CHAPITRE II : SYNTHESE ET CARACTERISATION DES CATALYSEURS A BASE DE CERINE- ZIRCONE

Introduction		
I.	Méthodes de préparation des catalyseurs	p.16
	I.1. Préparation par méthode pseudo sol-gel	p.16
	I.2. Préparation par imprégnation	p.18
II.	Caractérisation des catalyseurs	p.18
	II.1. Oxydes mixtes de cérine-zircone	p.19
	II.1.1. Analyse élémentaire	p.19
	II.1.2. Caractérisation texturale	p.20
	II.1.3. Diffraction des rayons X	p.22
	II.1.4. Spectroscopie UV-visible-PIR	p.27

	II.1.5.	Spectr	oscopie de photoélectrons X	p.28
	II.1.6.	Réduc	tion en température programmée	p.31
	II.1.7.	Synthè	èse des résultats	p.34
II.2	. Insert	ion de c	cobalt dans des catalyseurs à base de cérine-zircone	p.35
	II.2.1.	Analys	se élémentaire	p.35
	II.2.2.	Surfac	e spécifique	p.36
	II.2.3.	Diffrac	tion des rayons X	p.37
	II.2.4.	Spectr	oscopie UV-visible-PIR	p.40
	II.2.5.	Spectr	oscopie d'absorption de rayons X	p.41
	II.2.6.	Spectr	oscopie de photoélectrons X	p.45
	II.2.7.	Réduc	tion en température programmée	p.47
	II.2.8.	Suivi d	le la réduction par spectroscopie d'absorption de rayons X in situ	p.48
	11.2	2.8.1.	Expérimentation	p.48
	II.2	2.8.2.	Réduction d'une cérine-zircone substituée au cobalt	p.49
	II.2.9.	Synthè	èse des résultats	p.50
II.3	. Catal	seurs l	bimétalliques aux métaux nobles	p.52
	II.3.1.	Variati	on du métal noble	p.52
	11.3	3.1.1.	Analyse élémentaire, surface spécifique et DRX	p.52
	11.3	8.1.2.	Spectroscopie de photoélectrons X	p.54
	II.3.2.	Variati	on de la teneur en métal noble	p.54
	11.3	8.2.1.	Analyse élémentaire, surface spécifique et DRX	p.55
	11.3	3.2.2.	Microscopie électronique en transmission	p.57
	11.3	3.2.3.	Microscopie électronique à balayage	p.58
	11.3	8.2.4.	Spectroscopie de photoélectrons X	p.59
	II.3.3.	Réduc	tion en température programmée	p.59
	II.3.4.	Synthè	èse des résultats	p.63
II.4	. Catal	seurs l	bimétalliques au cobalt et rhodium à base de cérine-zircone	p.64
	II.4.1.	Cataly	seurs préparés par méthode pseudo sol-gel	p.64
	11.4	1.1.1.	Analyse élémentaire	p.64
	11.4	1.2.	Surface spécifique et diffraction des rayons X	p.65
	11.4	.1.3.	Réduction en température programmée	p.68
	II.4.2.	Cataly	seurs préparés par imprégnation	p.71
	11.4	.2.1.	Analyse élémentaire	p.72
	11.4	.2.2.	Surface spécifique et diffraction des rayons X	p.73
	11.4	.2.3.	Réduction en température programmée	p.76
	II.4.3.	Compa	araison des catalyseurs préparés par sol-gel et par imprégnation	p.77
	11.4	.3.1.	Structure	p.77

	II.4.3.2.	Microscopie électronique	p.78
	II.4.3.3.	Réduction	p.79
III. Conclusion			p.79
Références bibliographiques		p.81	

CHAPITRE III : SYNTHESE ET CARACTERISATION DES CATALYSEURS A BASE DE CERINE- PRASEODYME-ZIRCONE

Intr	oduction	p.85
I.	Catalyseurs bimétalliques à base de cérine-praséodyme-zircone en proportions	
	variables	p.85
	I.1. Catalyseurs préparés par sol-gel	p.85
	I.1.1.Analyse élémentaire	p.86
	I.1.2. Surface spécifique et diffraction des rayons X	p.87
	I.1.2.1. Catalyseurs de type CPZ ^S (39-19-42)	p.87
	I.1.2.2. Catalyseurs de type CPZ ^S (65-8-27)	p.89
	I.1.3. Spectroscopie de photoélectrons X	p.90
	I.1.4. Réduction en température programmée	p.91
	I.2. Catalyseurs préparés par imprégnation	p.93
	I.2.1. Analyse élémentaire, Surface spécifique et diffraction des rayons X	p.94
	I.3. Conclusion	p.95
II.	Catalyseurs CPZ à base de divers métaux de transition (Fe, Mn)	p.96
	II.1. Analyse élémentaire, surface spécifique et diffraction des rayons X	p.97
	II.2. Spectroscopie de photoélectrons X	p.100
	II.3. Réduction en température programmée	p.103
	II.3.1. Catalyseurs au fer	p.103
	II.3.2. Catalyseurs au manganèse	p.105
	II.3.3. DRX après TPR	p.106
III.	Catalyseurs CPZ industriels	p.107
	III.1.Analyse élémentaire	p.108
	III.2.Surface spécifique et diffraction des rayons X	p.108
	III.3.Microscopie électronique	p.110
IV.	Optimisation de la teneur en Co dans les catalyseurs CPZ	p.110
	IV.1. Analyse élémentaire	p.111
	IV.2. Surface spécifique et diffraction des rayons X	p.112
	IV.3. Réduction en température programmée	p.114
V.	Synthèse des résultats	p.117

CHAPITRE IV : REACTIVITE ET MECANISME

Int	Introduction		
I.	Tests catalytiques	p.121	
	I.1. Calculs thermodynamiques	p.121	
	I.2. Principe de l'appareillage	p.128	
	I.3. Déroulement des tests catalytiques	p.129	
	I.3.1.Les modes d'activation des catalyseurs	p.129	
	I.3.2.Le test catalytique	p.129	
	I.3.3.Le vieillissement hydrothermal	p.130	
	I.4. Exploitation des résultats	p.130	
II.	Evaluation des catalyseurs en reformage d'isooctane	p.131	
	II.1. Effet de l'insertion du cobalt	p.131	
	II.2. Etude du dopage aux métaux nobles	p.134	
	II.2.1. Variation du métal noble	p.134	
	II.2.2. Etude du processus d'activation	p.136	
	II.2.3. Variation de la teneur en rhodium	p.139	
	II.3. Etude de la variation de la proportion de cérine	p.141	
	II.4. Etude de la substitution au praséodyme	p.143	
	II.4.1. Catalyseurs CPZ ^S (39-19-42)	p.143	
	II.4.2. Catalyseurs CPZ ⁶ (65-8-27)	p.145	
	II.5. Etude de l'effet du métal de transition (Co, Fe, Mn)	p.147	
	II.5.1. Comparaison cobalt-fer	p.147	
	II.5.2. Comparaison cobalt-manganèse	p.151	
	II.6. Développement industriel	p.153	
	II.6.1. Comparaison des catalyseurs préparés par sol-gel et imprégnation	p.153	
	II.6.2. Etude de catalyseurs préparés pour l'enduction sur monolithe	p.155	
	II.6.3. Etude de l'optimisation de la teneur en cobalt	p.158	
	II.7. Etude de l'effet du vieillissement hydrothermal		
III.	Etude des catalyseurs après test	p.162	
	III.1.Catalyseurs à base de métaux nobles	p.162	
	III.1.1. Evaluation de la présence d'espèces carbonées par TPD-TPO	p.162	
	III.1.2. Evaluation de la présence d'espèces carbonées par MEB	p.164	
	III.1.3. Etude des catalyseurs après test par DRX	p.164	
	III.2.Catalyseurs CPZ	p.165	

	III.2.1. Evaluation de la présence d'espèces carbonées par TPD-TPO	p.165
	III.2.2. Evaluation de la présence d'espèces carbonées par MEB	p.166
	III.2.3. Caractérisation après test par DRX	p.166
IV.	Etudes mécanistiques	p.168
	IV.1. Effet de la présence de CO ₂	p.169
	IV.2. Effet de la présence de H_2O	p.173
	IV.3. Réactions d'oxydation	p.177
	IV.4. Réaction de vaporeformage	p.179
	IV.5. Réaction de reformage à sec	p.181
	IV.6. Effet du monoxyde de carbone	p.183
	IV.7. Suivi de la réaction operando par spectroscopie IR	p.185
	IV.7.1. Etude de l'acidité	p.185
	IV.7.2. Etude de la basicité	p.186
	IV.8. Mécanisme réactionnel	p.187
v.	Conclusion	p.188
Références bibliographiques		p.190
Conclusion générale		p.191

Annexes

Chapitre I : Introduction

CHAPITRE I : INTRODUCTION

Cette thèse a pour objectif de présenter l'étude de la production d'hydrogène embarquée par reformage catalytique d'isooctane dans le système EGR.

Ces travaux de thèse s'inscrivent dans le cadre du projet RECONOME (REduction de la COnsommation et des NOx des Moteurs Essence). Financé par l'ADEME, ce projet a été réalisé avec des partenaires industriels (PSA Peugeot-Citroën, Rhodia, Faurecia) et académiques (le Laboratoire de Catalyse en Chimie Organique, LACCO, le Laboratoire Catalyse et Spectrochimie, LCS et le Laboratoire des Matériaux, Surfaces et Procédés pour la Catalyse, LMSPC).

Le contexte de cette étude sera présenté dans ce chapitre, avec des précisions concernant le système EGR, le reformage, les catalyseurs de reformage couramment employés, et les oxydes mixtes de cérine-zircone.

La caractérisation des catalyseurs à base de cérine-zircone et à base de cérinepraséodyme-zircone employés pour l'étude du reformage d'isooctane seront présentés aux Chapitres II et III, respectivement.

L'étude thermodynamique réalisée afin de déterminer les conditions opératoires utilisées pour les tests catalytiques, les tests catalytiques réalisés avec plusieurs séries de catalyseurs et l'étude du mécanisme de la réaction de reformage seront développés au Chapitre IV.

I. Le système EGR

I.1. Principe du système EGR

Le système EGR (Exhaust Gas Recirculation) qui consiste en la recirculation des gaz d'échappement dans la chambre de combustion, où ils se mélangent à de l'air et sont dilués avec le carburant (Figure 1), est majoritairement utilisé dans les moteurs Diesel depuis le début des années 1970.^[1] Le système EGR permet de diminuer la consommation de carburant et de limiter l'émission de polluants, en effet la formation d'oxydes d'azote (NO_x) et d'hydrocarbures imbrûlés est diminuée.^[2, 3]



Figure 1 : Schéma du système EGR

I.2. Réduction des NO_x

Les directives européennes se font de plus en plus strictes concernant les émissions de polluants du secteur des transports. Ainsi les normes EURO visent à réduire les émissions de NO_x (Figure 2), avec pour objectif pour la norme EURO VI effective à partir de 2014, une émission maximale de 80 mg/km pour les véhicules Diesel légers, 400 mg/kWh pour les véhicules Diesel lourds et 60 mg/km pour les véhicules essence.

Dans les moteurs à essence, des émissions accrues de NO_x sont à attendre du fait de l'ajout croissant de biocarburants oxygénés à l'essence ainsi que de l'intensification de la combustion visant à réduire la consommation.



Figure 2 : Evolution de la limitation des NO_x selon les normes EURO.

La recirculation des gaz d'échappement est une technique efficace pour diminuer les émissions de NO_x .^[3-8]

Cette technologie permet, en effet, d'augmenter la proportion de gaz diluants (N₂, CO₂), et donc de diminuer la température de flamme (notamment grâce à la capacité

calorifique élevée du CO₂) et la concentration de l'oxygène du fluide introduit dans la chambre de combustion, diminuant ainsi la formation d'oxydes d'azote.^[9]

I.3. Production embarquée d'hydrogène

Le système EGR peut être mis à profit pour la production embarquée d'hydrogène, par reformage catalytique de carburant co-ajouté à l'effluent recirculé (Figure 3), améliorant de ce fait l'efficacité thermique, la robustesse de la combustion, et diminuant les émissions d'hydrocarbures, de CO, CO_2 et de NO_x .^[1, 10-12] Comme l'hydrogène est un des meilleurs carburants à ajouter aux carburants conventionnels, et particulièrement à l'essence,^[13] dans un moteur à combustion interne, le reformage dans le système EGR peut créer un pont vers la voiture à hydrogène, sans modification radicale de la motorisation.



Figure 3 : Schéma du reformage dans le système EGR

Les gaz d'échappements étant constitués de CO_2 , H_2O , O_2 , le reformage catalytique d'essence co-ajouté au circuit est envisageable pour produire H_2 et CO_x .

Une proportion de 10-15% d'hydrogène dans le flux gazeux recirculé est nécessaire au fonctionnement du moteur sans perte d'efficacité, comme cela a été calculé par les motoristes de PSA Peugeot-Citroën.

II. Le reformage catalytique d'hydrocarbures

Le vaporeformage d'hydrocarbures est une réaction endothermique dans laquelle des hydrocarbures tels que le gaz naturel, le Diesel, l'essence ou des alcools tels que le méthanol ou l'éthanol, se transforment principalement en gaz de synthèse (H₂ et CO).^[14, 15]

Le reformage du méthane, c'est-à-dire du gaz naturel, est largement étudié et son application industrielle est la principale source de production d'hydrogène.^[16]

Le reformage dans le circuit EGR concerne les carburants liquides, tels le Diesel, ou l'essence. C'est pourquoi le reformage des hydrocarbures liquides, c'est-à-dire des hydrocarbures plus lourds, sera considéré.

Le reformage autotherme, la combinaison du vaporeformage et de l'oxydation partielle (exothermique), est préférentiellement employé pour les hydrocarbures à plus longue chaîne, car le vaporeformage devient plus endothermique.

L'étude du reformage de divers hydrocarbures liquides pour la production d'hydrogène a été rapportée, par exemples, le vaporeformage de n-hexadecane qui s'effectue entre 700 et 950°C et d'isooctane à 750-850°C. ^[17-19]

L'étude du reformage de carburants a également été rapportée : le reformage du Diesel à haute température (950°C) et son reformage autotherme à une température abaissée (700-800°C) grâce à l'ajout d'oxygène,^[20, 21] le reformage autotherme d'isooctane et de toluène (comme molécules représentatives de l'essence) à 700°C.^[22]

III. Catalyseurs de reformage

Les catalyseurs de reformage peuvent être préparés par imprégnation de métaux de transition et/ou de métaux nobles ou par leur insertion dans une structure définie, afin de renforcer les interactions métal-support.

III.1.L'imprégnation de métaux de transition

Il est bien connu que les catalyseurs à base de Ni et Co sont actifs dans le vaporeformage d'hydrocarbures, comme le montrent de récentes études sur le reformage autotherme d'isooctane avec des catalyseurs à base de nickel supporté,^[22-24] et sur le reformage d'hydrocarbures à plus longue chaîne avec des catalyseurs à base de cobalt supporté.^[25] Les catalyseurs à base de nickel sont très intéressants pour le vaporeformage

d'hydrocarbures du fait de leur faible coût mais ces catalyseurs sont enclins à la désactivation par formation de dépôts de carbone ou par frittage.^[26]

III.2.L'insertion de métaux dans des structures définies

Les pérovskites à base de cobalt, fer ou manganèse sont des catalyseurs utilisés pour la conversion de divers hydrocarbures en gaz de synthèse.^[27-32]

Des catalyseurs de type pérovskite à base de cobalt ou de fer sont employés pour le reformage du Diesel.^[20]

Des pyrochlores de zirconate de lanthane substituées au Rh et au Sr sont employées pour l'oxydation partielle d'hydrocarbure, la substitution conférant au catalyseur une forte interaction métal-structure et une bonne dispersion du métal noble conduit à une meilleure activité catalytique.^[33]

III.3.L'imprégnation de métaux nobles

Les métaux nobles, tels Ru, Rh, Pd, Ir, Pt, sont particulièrement actifs en reformage d'hydrocarbures.^[34-37] Les catalyseurs à base de métaux précieux supportés, Rh et Ru, produisent une bonne activité dans les réactions de vaporeformage grâce à la diminution de dépôts de carbone.^[36, 38, 39] Des catalyseurs imprégnés au rhodium se sont révélés particulièrement actifs en reformage d'isooctane.^[40]

Il est largement reconnu que les catalyseurs bimétalliques peuvent présenter une activité, une sélectivité supérieures et une résistance à la désactivation que les catalyseurs monométalliques correspondants.^[41, 42] Par exemple, le reformage autotherme de Diesel a été réalisé avec des catalyseurs bimétalliques Ni-Pt ou Pd-Pt supportés sur alumine ou cérine pour lesquels l'amélioration de l'activité et de la stabilité a été attribuée à de fortes interactions métal-métal et métal-support.^[43] L'ajout de rhodium au nickel supporté sur un hydrotalcite a permis une meilleure résistance au frittage de la phase active métallique et une plus grande résistance à la formation de dépôts carbonés.^[17]

III.4.Les divers supports

Le support peut avoir une influence sur l'activité catalytique, du fait de l'interaction métal-support ou parce qu'il a un rôle dans la réaction catalytique du fait de ses propriétés (acido-basiques, redox).

Divers supports imprégnés au rhodium ont été testés en reformage autotherme de l'isobutane et l'ordre d'activité catalytique suivant a été obtenu : La-Al₂O₃ > YSZ > Gd-CeO₂ > γ -Al₂O₃ > CaAl₁₂O₁₉.^[35]

La cérine, CeO₂, de structure fluorite, et la cérine-zircone sont des supports permettant d'améliorer l'activité catalytique en deNO_x grâce au processus de réduction Ce^{4+}/Ce^{3+} .^[44] Cette structure définie aux propriétés redox particulières sera donc détaillée.

IV. La structure fluorite

Le support, ou structure définie dans laquelle s'insèrent les métaux, peut avoir une influence sur l'activité catalytique.

IV.1. Généralités sur la structure fluorite

La structure de la fluorite correspond à un remplissage d'une structure hôte. Les anions O^{2-} forment un réseau cubique simple dans lequel les cations Ce^{4+} occupent la moitié des sites cubiques. Il est équivalent d'inverser les rôles des cations et des anions et de considérer que les cations Ce^{4+} forment un réseau hôte cubique à faces centrées et les anions O^{2-} occupent tous les sites tétraédriques (Figure 4). La structure de la fluorite peut être assimilée à deux sous-réseaux : les cations Ce^{4+} forment un sous-réseau cubique faces centrées et les anions O^{2-} forment un sous-réseau cubique simple.





IV.2. Oxydes mixtes de cérine-zircone

Pour le reformage dans le système EGR, il est nécessaire d'employer des structures définies présentant des propriétés redox et une bonne stabilité thermique, d'où l'étude d'oxydes mixtes de cérine-zircone plutôt que la cérine.

La capacité des catalyseurs à base de cérine-zircone à activer l'eau^[45] est une propriété primordiale du point de vue de l'activité des systèmes catalytiques et en fait de bons candidats de vaporeformage catalytique. La régénération de l'oxyde mixte (oxydation) est assurée par l'activation (réduction) de la molécule à reformer.

Dans un oxyde mixte de cérine-zircone, par exemple une cérine-zircone stoechiométrique, une partie (la moitié pour l'exemple choisi) des sites des cations Ce⁴⁺ sont remplacés par des cations Zr⁴⁺ (Figure 5).



Figure 5 : Oxyde mixte de cérine-zircone.

Les oxydes mixtes de cérine-zircone sont des solutions solides qui présentent une stabilité thermique et une capacité de stockage de l'oxygène (Oxygen Storage Capacity, OSC) supérieures à celles de la cérine. Cette propriété est liée à la capacité du système à libérer ou stocker de l'oxygène, c'est-à-dire à la mobilité de l'oxygène. ^[46] Ainsi, en milieu oxydant, la structure peut stocker de l'oxygène, en milieu réducteur, elle peut en rejeter (Figure 6). Cette propriété peut participer au processus de régénération du catalyseur.





Il est possible de doper la cérine, ou la cérine-zircone avec un cation de valence inférieure, ce qui crée des lacunes d'oxygène (Figure 7), augmentant l'OSC lorsqu'il s'agit, par exemple du praséodyme (Pr⁴⁺/Pr³⁺).^[48-50]



Figure 7 : Comportement d'un oxyde mixte de cérine-zircone sous l'effet d'un dopant.^[51]

IV.3. Applications en catalyse

Les catalyseurs Ce_xZr_{1-x}O₂ de type fluorite ont une grande variété d'applications catalytiques grâce à la capacité élevée de stockage en oxygène (OSC), à la stabilité thermique et à la capacité de faciliter l'activité catalytique de métaux nobles supportés Rh, Ru, Pt, Pd.^[52] Ces catalyseurs sont largement utilisés pour la production d'hydrogène dans les piles à combustible,^[53, 54] dans des systèmes de catalyseurs trois voies^[55-57], les propriétés d'OSC de l'oxyde mixte confèrant au catalyseur la possibilité d'opérer dans des conditions oxydo-réductrices variables, et aussi dans l'oxydation catalytique^[58] et la diminution de polluants.

V.But du travail

Dans le but de réaliser le reformage d'hydrocarbure en hydrogène selon les conditions imposées par le système EGR, le choix d'oxydes mixtes de cérine-zircone plutôt que la cérine s'impose par de meilleures propriétés redox et une meilleure stabilité thermique.

Les catalyseurs bimétalliques choisis pour le reformage d'hydrocarbure sont donc à base d'oxydes mixtes de type cérine-zircone et cérine-praséodyme-zircone, d'un métal de transition (Co, Fe, ou Mn) et d'un métal noble (Rh, Ru, Pd, ou Pt).

La synthèse de catalyseurs est effectuée au laboratoire selon une méthode pseudo sol-gel, permettant d'intégrer la phase active à l'oxyde mixte et ainsi de favoriser l'interaction métal-support. Pour comparaison, des catalyseurs correspondants sont préparés par imprégnation de métaux sur des oxydes mixtes commerciaux.

Afin de vérifier la structure et de déterminer les propriétés redox de ces catalyseurs, ils sont caractérisés par diffraction des rayons X et réduction en température programmée, entre autres.

L'étude de l'activité catalytique présentée au Chap. IV consiste en l'étude du reformage d'isooctane, utilisé comme molécule modèle de l'essence.

Les effets de la présence de soufre dans l'essence seront négligés, une étude ayant montré que le catalyseur Rh/CeO₂ présentait une activité comparable en reformage de carburant commercial E85 contenant du soufre et d'un substitut sans soufre.^[59]

Le reformage d'isooctane a été réalisé selon les conditions réelles de l'application au reformage de carburant dans le circuit EGR, la composition de l'effluent gazeux recirculé étant directement liée au fonctionnement du moteur à combustion.

En vue de conserver une efficacité équivalente à celle du moteur en fonctionnement avec de l'essence, l'objectif est de recirculer un flux gazeux contenant 10-15% d'hydrogène dans la chambre de combustion.

Des simulations thermodynamiques sont donc effectuées afin de déterminer les conditions opératoires (de température et de co-ajout d'hydrocarbure, la composition du flux étant imposée par la composition des gaz d'échappement) permettant de produire par reformage catalytique d'isooctane un effluent contenant 10-15% d'hydrogène.

Des tests catalytiques sont réalisés selon les conditions définies par les calculs thermodynamiques. Des caractérisations après tests sont effectuées. La décomposition des réactions pouvant intervenir dans le reformage d'hydrocarbure permet d'étudier le mécanisme réactionnel.

Références bibliographiques

- 1. Y. Jamal, M. L. Wyszynski, *On-board generation of hydrogen-rich gaseous fuels-a review.* International Journal of Hydrogen Energy, 1994. **19**(7): p. 557-572.
- 2. A. Maiboom, X. Tauzia, J.-F. Hétet, *Experimental study of various effects of exhaust gas recirculation (EGR) on combustion and emissions of an automotive direct injection diesel engine*. Energy, 2008. **33**(1): p. 22-34.
- 3. M. Zheng, G.T. Reader, *Energy efficiency analyses of active flow aftertreatment systems for lean burn internal combustion engines.* Energy Conversion and Management, 2004. **45**(15-16): p. 2473-2493.
- 4. G. Stumpp, W. Banzhaf, SAE Paper. **1978-780222**.
- 5. R.S.G. Baert, D.E. Beckman, A. Veen, *Efficient EGR Technology for Future HD Diesel Engine Emission Targets.* SAE Paper **1999-01-0837**.
- 6. N. Ladommatos, S. Abdelhalm, H. Zhao, *Control of oxides of nitrogen from diesel engines using diluents while minimising the impact on particulate pollutants.* Applied Thermal Engineering, 1998. **18**(11): p. 963-980.
- 7. G.H. Abd-Alla, *Using exhaust gas recirculation in internal combustion engines: a review.* EnergyConversion and Management, 2002. **43**: p. 1027-1042.
- 8. A. Tsolakis, A. Megaritis, *Exhaust Gas Fuel Reforming for Diesel Engines A Way to Reduce Smoke and NOx Emissions Simultaneously.* SAE paper, 2004. **2004-01-1844**.
- 9. J.B. Heywood, in *International Combustion Engine Fundamentals*. 1998, MGraw-Hill: New York.
- 10. A. Tsolakis, A. Megaritis, M. L. Wyszynski *Application of Exhaust Gas Fuel Reforming in Compression Ignition Engines Fueled by Diesel and Biodiesel Fuel Mixtures.* Energy & Fuels, 2003. **17**(6): p. 1464-1473.
- 11. Y. Jamal, T. Wagner, M. L. Wyszynski, *Exhaust gas reforming of gasoline at moderate temperatures*. International Journal of Hydrogen Energy, 1996. **21**(6): p. 507-519.
- 12. A. Tsolakis, A. Megaritis, D. Yap, A. Abu-Jrai, *Combustion Characteristics and Exhaust Gas Emissions of a Diesel Engine Supplied with Reformed EGR.* SAE paper, 2005. 2005-01-2087.
- 13. J. Schäfer, M. Sommer, S. Diezinger, D. Trimis, F. Durst, *Efficiency enhancement in gasoline reforming through the recirculation of reformate.* Journal of Power Sources, 2006. **154**(2): p. 428-436.
- 14. B. T. Schädel, M. Duisberg, O. Deutschmann, *Steam reforming of methane, ethane, propane, butane, and natural gas over a rhodium-based catalyst.* Catalysis Today, 2009. **142**(1-2): p. 42-51.
- 15. N. Bion, F. Epron, D. Duprez, *Bioethanol reforming for H*₂ *production. A comparison with hydrocarbon reforming*, in *Catalysis.* 2010. p. 1-55
- 16. S. Ayabe, H. Omoto, T. Utaka, R. Kikuchi, K. Sasaki, Y. Teraoka, K. Eguchi, *Catalytic autothermal reforming of methane and propane over supported metal catalysts*. Applied Catalysis A: General 2003. **241**: p. 261–269.
- D. H. Kim, J.S. Kang, Y. J. Lee, N. K. Park, Y. C. Kim, S. I. Hong and D.J. Moon, *Steam reforming* of n-hexadecane over noble metal-modified Ni-based catalysts. Catalysis Today, 2008. **136**(3-4): p. 228-234.
- 18. O. G. Marin Flores, S. Ha, *Study of the performance of Mo₂C for iso-octane steam reforming.* Catalysis Today, 2008. **136**(3-4): p. 235-242.
- 19. E. Nikolla, J.W. Schwank, S. Linic, *Hydrocarbon steam reforming on Ni alloys at solid oxide fuel cell operating conditions.* Catalysis Today, 2008. **136**(3-4): p. 243-248.
- 20. M. V. Mundschau, C.G. Burk, D. A. Gribble Jr, *Diesel fuel reforming using catalytic membrane reactors*. Catalysis Today, 2008. **136**(3-4): p. 190-205.

- 21. I. Kang, S. Yoon, G. Bae, J. H. Kim, J. Bae, D. Lee, Y. Song, *The micro-reactor testing of catalysts and fuel delivery apparatuses for diesel autothermal reforming.* Catalysis Today, 2008. **136**(3-4): p. 249-257.
- 22. D. H. Kim, J.W. Ryu, E. H. Choi, G. T. Gong, H. Lee, B. G. Lee, D. J. Moon, *Production of synthesis gas by autothermal reforming of iso-octane and toluene over metal modified Ni-based catalyst.* Catalysis Today, 2008. **136**(3-4): p. 266-272.
- 23. H. H. Ibrahim, P. Kumar, R. O. Idem, *Reforming of Isooctane over Ni-Al*₂O₃ Catalysts for *Hydrogen Production: Effects of Catalyst Preparation Method and Nickel Loading.* Energy & Fuels, 2007. **21**(2): p. 570-580.
- 24. S. Pengpanich, V. Meeyoo, T. Rirksomboon, J. Schwank, *iso-Octane partial oxidation over Ni-Sn/Ce*_{0.75}*Zr*_{0.25}*O*₂ *catalysts*. Catalysis Today, 2008. **136**(3-4): p. 214-221.
- 25. T. Furusawa, A. Tsutsumi, *Development of cobalt catalysts for the steam reforming of naphthalene as a model compound of tar derived from biomass gasification.* Applied Catalysis A: General, 2005. **278**(2): p. 195-205.
- 26. K. Kochloefl, *Steam reforming*, in *Handbook of heterogeneous catalysis, vol 4.*, H.K. G. Ertl, J. Weitkamp (eds), Editor. 1997, Wiley VCH: Weinheim. p. 1819–1831.
- 27. C. Oliva, L. Forni, A. D'Ambrosio, F. Navarrini, A. D. Stepanov, Z. D. Kagramanov, A. I. Mikhailichenko, *Characterisation by EPR and other techniques of* $La_{1-x}Ce_xCoO_{3+\delta}$ *perovskite-like catalysts for methane flameless combustion*. Applied Catalysis A: General, 2001. **205**(1-2): p. 245-252.
- 28. J. Kirchnerova, M. Alifanti, B. Delmon, *Evidence of phase cooperation in the* $LaCoO_3$ - CeO_2 - Co_3O_4 catalytic system in relation to activity in methane combustion. Applied Catalysis A: General, 2002. **231**(1-2): p. 65-80.
- 29. S. Cimino, S. Colonna, S. De Rossi, M. Faticanti, L. Lisi, I. Pettiti, P. Porta, *Methane Combustion* and CO Oxidation on Zirconia-Supported La, Mn Oxides and LaMnO₃ Perovskite. Journal of Catalysis, 2002. **205**(2): p. 309-317.
- 30. Y. Teraoka, H.-M. Zang, S. Furukawa, N. Yamazoe, *Oxygen permeation through perovskitetype oxides.* Chem. Lett. Jpn., 1985. **14**(11): p. 1743–1746.
- 31. Y. Teraoka, H.-M. Zang., K. Okamoto, N. Yamazoe, *Mixed ionic-electronic conductivity of La*₁₋ *_xSr_xCo*_{1-y}*Fe*_y*O*_{3-δ} *perovskite-type oxides.* Materials Research Bulletin, 1988. **23**(1): p. 51-58.
- 32. Y. Teraoka, T. Nobunaga, N. Yamazoe, *Effect of cation substitution on the oxygen semipermeability of perovskite-type oxides.* Chem. Lett. Jpn., 1988. **17**(3): p. 503–506.
- J. Haynes, D.A. Berry, D. Shekhawat, J. J. Spivey, Catalytic partial oxidation of ntetradecane using pyrochlores: Effect of Rh and Sr substitution. Catalysis Today, 2008. 136(3-4): p. 206-213.
- 34. A. Qi, S. Wang, G. Fu, D. Wu, *Autothermal reforming of n-octane on Ru-based catalysts*. Applied Catalysis A: General, 2005. **293**: p. 71-82.
- 35. M. Ferrandon, T. Krause, *Role of the oxide support on the performance of Rh catalysts for the autothermal reforming of gasoline and gasoline surrogates to hydrogen.* Applied Catalysis A: General, 2006. **311**: p. 135-145.
- 36. S. Ayabe, H. Omoto, T. Utaka, R. Kikuchi, K. Sasaki, Y. Teraoka, K. Eguchi, *Catalytic autothermal reforming of methane and propane over supported metal catalysts.* Applied Catalysis A: General, 2003. **241**(1-2): p. 261-269.
- 37. X. Wang, R.J. Gorte, *A study of steam reforming of hydrocarbon fuels on Pd/ceria.* Applied Catalysis A: General, 2002. **224**(1-2): p. 209-218.
- 38. T. Mizuno, T. Nakajima, A Stable Catalyst for Hydrogen Production by Steam Reforming of 2-Propanol: Rh/Al₂O₃, J. Chem. Eng. Japan, 2002. **35**(5): p. 485-488.
- 39. W.P. Teagan, *Proceedings of the 22nd international precious metals conference*. 1998. Toronto, Canada.
- 40. S. Peucheret, M. Feaviour, S. Golunski, *Exhaust-gas reforming using precious metal catalysts.* Applied Catalysis B: Environmental, 2006. **65** p. 201–206.

- 41. J.H. Sinfelt, in *Bimetallic catalysts: discovery, concepts and applications*. 1983, Wiley: New York.
- 42. V. Ponec, G.C. Bond, in *Catalysis by metals and alloys*. 1995, Elsevier: Amsterdam.
- 43. P.K. Cheekatamarla, A.M. Lane, *Efficient bimetallic catalysts for hydrogen generation from diesel fuel.* International Journal of Hydrogen Energy, 2005. **30**(11): p. 1277-1285.
- 44. P. Fornasiero, G. Balducci, J. Kaspar, S. Meriani, R. di Monte, M. Graziani *Metal-loaded CeO*₂-*ZrO*₂ solid solutions as innovative catalysts for automotive catalytic converters. Catalysis Today 1996. **29**: p. 47-52.
- 45. J. Jr Barbier, D. Duprez, *Steam effects in three-way catalysis*. Applied Catalysis B: Environmental, 1994. **4**(2-3): p. 105-140.
- 46. B. Zhou, B. Delmon, *Proceedings of the second international conference on spillover*. 1989. Leipzig, GDR.
- 47. H. Sobukawa, *Development of ceria–zirconia solid solutions and future trends.* R&D Review of Toyota CRDL, 2002. **37**(4): p. 1-4.
- 48. J. Mikulova, S. Rossignol, F. Gérard, D. Mesnard, C. Kappenstein, D. Duprez, *Properties of cerium-zirconium mixed oxides partially substituted by neodymium: Comparison with Zr-Ce-Pr-O ternary oxides.* Journal of Solid State Chemistry, 2006. **179**(8): p. 2511-2520.
- 49. S. Rossignol, C. Descorme, C. Kappenstein, D. Duprez, *Synthesis, structure and catalytic properties of Zr-Ce-Pr-O mixed oxides.* Journal of Materials Chemistry, 2001. **11**(10): p. 2587-2592.
- 50. X. Wu, X. Wu, Q. Liang, J. Fan, D. Weng, Z. Xie, S. Wei, *Structure and oxygen storage capacity* of *Pr/Nd doped CeO*₂-*ZrO*₂ *mixed oxides.* Solid State Sciences, 2007. **9**(7): p. 636-643.
- 51. J.B. Goodenough, *Ceramic technology: Oxide-ion conductors by design.* Nature, 2000. **404**(6780): p. 821-823.
- 52. J. Kašpar, P. Fornasiero, G. Balducci, R. Di Monte, N. Hickey, V. Sergo, *Effect of ZrO*₂ content on textural and structural properties of CeO₂-ZrO₂ solid solutions made by citrate complexation route. Inorganica Chimica Acta, 2003. **349**: p. 217-226.
- 53. S. Ahmed, M. Krumpelt, *Hydrogen from hydrocarbon fuels for fuel cells*. International Journal of Hydrogen Energy 2001. **26**: p. 291-301.
- 54. N. Laosiripojana, S. Assabumrungrat, *Hydrogen production from steam and autothermal reforming of LPG over high surface area ceria.* Journal of Power Sources, 2006. **158**(2): p. 1348-1357.
- 55. J. Kaspar, P. Fornasiero, N. Hickey, *Automotive catalytic converters: current status and some perspectives.* Catalysis Today, 2003. **77**(4): p. 419-449.
- 56. J. Kaspar, P. Fornasiero, N. Hickey, *Nanostructured materials for advanced automotive depollution catalysts.* Journal of Solid State Chemistry. **171**(1-2): p. 19-29.
- 57. H. Shinjoh, *Rare earth metals for automotive exhaust catalysts.* Journal of Alloys and Compounds, 2006. **408-412**: p. 1061-1064.
- 58. Y. Moro-oka, W. Ueda, K.-H. Lee, *The role of bulk oxide ion in the catalytic oxidation reaction over metal oxide catalyst.* Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2003. **199**(1-2): p. 139-148.
- 59. S. L. Swartz, P.H. Matter, G. B. Arkenberg, F. H. Holcomb, N. M. Josefik, *Hydrogen production from E85 fuel with ceria-based catalysts.* Journal of Power Sources, 2009. **188**(2): p. 515-520.

Chapitre II :

Synthèse et caractérisation des catalyseurs à base de cérine-zircone
CHAPITRE II : SYNTHESE ET CARACTERISATION DES CATALYSEURS A BASE DE CERINE-ZIRCONE

Les solutions solides de cérine-zircone présentent des propriétés particulières de stockage et de transport de l'oxygène en comparaison à la cérine du fait de l'incorporation du cation Zr⁴⁺ de rayon inférieur à celui du cérium dans la maille fluorite de la cérine. En effet, cela génère des défauts structurels qui entraînent une augmentation de la diffusion de l'oxygène dans le bulk.^[1, 2]

Les oxydes mixtes de cérine-zircone peuvent être synthétisés dans une large gamme de composition.^[3] Dans ce chapitre seront présentées plusieurs séries de catalyseurs à base de cérine-zircone ayant chacune un rapport Ce/Zr différent : une série à base de cérine-zircone riche en cérine, une série à base de cérine-zircone stœchiométrique et une série à base de cérine-zircone pauvre en cérine.

Il a été démontré par simulation atomistique des matériaux ioniques que le dopage par des cations de rayon ionique inférieur et de valence inférieure améliorait le processus de réduction de la cérine.^[4] De précédentes études réalisées au laboratoire sur des oxydes mixtes Ce-Zr-Co,^[5] Ce-Zr-Ni^[6] et Ce-Zr-Fe^[7] ont confirmé expérimentalement cet effet.

Les catalyseurs étudiés ici sont des oxydes mixtes de cérine-zircone auxquels ont été ajoutés du cobalt et/ou un métal noble, par méthode sol-gel pour former une solution solide, ou par imprégnation pour comparaison.

Les deux méthodes de préparation des catalyseurs employées lors de cette étude seront détaillées puis les diverses caractérisations (de bulk et de surface) effectuées seront présentées et discutées. Dans un premier temps, les oxydes mixtes de cérine-zircone synthétisés au laboratoire seront comparés aux oxydes mixtes commerciaux correspondants. L'effet de l'ajout de cobalt pour l'obtention de catalyseurs monométalliques au cobalt sera ensuite évalué. Par la suite, la variation du métal noble et de sa teneur dans des catalyseurs bimétalliques (à base de cobalt et d'un métal noble) seront étudiés. Enfin, trois séries de catalyseurs bimétalliques au cobalt et au rhodium de richesse variable en cérine préparés selon les deux méthodes choisies seront comparées.

I. Méthodes de préparation des catalyseurs

Les oxydes mixtes de type cérine-zircone peuvent être préparés par diverses méthodes, céramique ou de chimie douce. Parmi les méthodes céramiques, le chamottagebroyage, ou la combustion^[8] sont utilisées. La co-précipitation,^[9] la voie citrate basée sur la complexation des cations métalliques avec l'acide citrique,^[10, 11] la micro-émulsion^[12] ou des méthodes sol-gel, par exemple utilisant l'urée^[13] ou permettant la préparation de cérinezircone mésoporeuse grâce à un template,^[14] peuvent être citées comme méthodes de chimie douce.

Lors de cette étude, les catalyseurs sont préparés par la méthode dite « des propionates », décrite ci-après (section I.1.), car cette méthode permet l'obtention de solutions solides.

Ces catalyseurs seront comparés à des catalyseurs préparés par imprégnation par voie humide (décrite section I.2.) de métaux de transition sur des supports d'oxydes mixtes à base de terres rares fournis par Rhodia.

I.1. Préparation par méthode pseudo sol-gel

La méthode pseudo sol-gel, dite « des résines » ou « des propionates », est basée sur la décomposition des sels précurseurs de type propionates.^[15, 16]

L'acide propionique peut réagir avec de nombreux sels métalliques pour former des propionates, ce qui a guidé le choix de ce solvant pour la « méthode des résines » dans la préparation de diverses structures définies lors de précédents travaux au laboratoire. ^[17-24] Cette « méthode des résines » est une méthode pseudo sol-gel au cours de laquelle les précurseurs propionates s'oligomérisent en solution, mais sans conduire à des particules colloïdales, contrairement à ce qui se produit lors d'une synthèse par méthode sol-gel.

Cette méthode consiste à dissoudre les sels de départ appropriés, c'est-à-dire qui conduiront exclusivement à l'obtention de propionates, dans de l'acide propionique à chaud en vue de l'obtention de solutions de concentration de 0,12 mol.L⁻¹ en cations. Les sels de départ pour Ce, Zr, Co et les métaux nobles sont l'acétate de cérium (III) hydraté, l'acétylacétonate de zirconium (IV), l'acétate de cobalt (II), le dimère d'acétate de rhodium (II), l'acétylacétonate de ruthénium (III), l'acétate de palladium (II) et l'acétylacétonate de platine (II), qui conduisent tous exclusivement, dans les conditions choisies, à des propionates dans l'acide propionique.

Après dissolution de chaque précurseur métallique et chauffage durant environ trois quarts d'heure, les solutions de propionates sont mélangées dans un ballon équipé d'un réfrigérant à boules et chauffées à reflux (T_{eb} (ac. propio) = 141°C) durant une heure.

Le solvant est ensuite évaporé sous vide (progressivement de 0,7 à 0,1 mbar) jusqu'à l'obtention d'une résine.

Cette résine, ou gel, récupérée après solidification grâce à de l'azote liquide, est calcinée durant 6h à 500°C après une montée en température de 2°C.min⁻¹.

Les oxydes mixtes préparés par cette méthode pseudo sol-gel seront par la suite notés CZ^s.

Les étapes de préparation des catalyseurs sont représentées Figure 1, avec l'exemple du catalyseur Ce₂Zr_{1,5}Co_{0,49}Rh_{0,03}O₈₋₅, noté $CZ^{S}Co-Rh(0,5)$.



Figure 1 : Schéma de préparation des catalyseurs : exemple pour 1g du catalyseur $CZ^{s}CoRh(0,5)$.

I.2. Préparation par imprégnation

La masse de sel métallique (acétate de cobalt et/ou acétate de rhodium ou nitrate de rhodium) est dissoute dans un volume d'eau correspondant au volume poreux du support sous agitation et léger chauffage (plaque chauffante à 50°C). Pour l'imprégnation à partir de nitrate de rhodium, notée *ex NO*₃, la dissolution a été réalisée dans le volume exact prévu (imprégnation à humidité naissante) à froid avec une agitation manuelle, la dissolution étant instantanée. Il est à noter que l'acétate de rhodium étant peu soluble dans l'eau, lors de l'imprégnation de rhodium à partir de l'acétate, la quantité d'eau a été ajustée pour une dissolution complète du sel de départ et dépasse le volume poreux du support.

A la masse adéquate de support est ajoutée la solution aqueuse de sel métallique, dans un creuset. Ce creuset est alors mis dans une atmosphère humide durant 1 h pour la phase de maturation. S'ensuit une phase de séchage de 2 h dans une étuve à 120°C.

Pour une co-imprégnation (Co-Rh), les deux solutions sont mélangées avant d'être versées sur le support. Pour une imprégnation successive (Co+Rh), toutes les phases sont répétées avec le rhodium après le séchage de l'échantillon au Co. Pour les échantillons *ex NO*₃, l'imprégnation de nitrate de rhodium a été réalisée sur un catalyseur imprégné au cobalt déjà calciné.

L'échantillon est ensuite calciné à 500°C durant 2 h après une montée en température de 2°C.min⁻¹.

Les supports fournis par Rhodia et les catalyseurs préparés par imprégnation sur ces supports seront par la suite notés CZ^R.

II. Caractérisation des catalyseurs

Diverses techniques de caractérisation ont été employées afin de vérifier la structure (diffraction des rayons X), la texture (physisorption d'azote, microscopie électronique), la réductibilité (réduction en température programmée) des catalyseurs préparés.

Trois séries de catalyseurs présentant des proportions variables de cérine ont été préparées par méthode sol-gel et par imprégnation :

- Une série à base de cérine-zircone riche en cérine, contenant 80% en masse de CeO₂ et 20% en masse de ZrO₂, notée CZ(80-20)
- Une série à base de cérine-zircone stœchiométrique, contenant 58% de CeO₂ et 42% de ZrO₂, en masse, notée CZ(58-42)
- Une série à base de cérine-zircone pauvre en cérine, c'est-à-dire contenant
 20% en masse de CeO₂ et 80% en masse de ZrO₂, notée CZ(20-80)

II.1. Oxydes mixtes de cérine-zircone

Les oxydes mixtes de cérine-zircone, ainsi que la cérine, étudiés sont synthétisés selon la méthode dite « des propionates » :

- oxyde CeO₂ noté par la suite **C**^s
- oxyde mixte Ce_{2,96}Zr_{1,04}O₈ noté CZ^S(80-20)
- oxyde mixte Ce₂Zr₂O₈ noté CZ^S(58-42)
- oxyde mixte Ce_{0,6}Zr_{3,4}O₈ noté CZ⁶(20-80)

La cérine et les oxydes mixtes de cérine-zircone commerciaux (Rhodia) sont :

- oxyde CeO₂ noté C^R
- oxyde mixte Ce_{2,96}Zr_{1,04}O₈ noté CZ^R(80-20)
- oxyde mixte Ce₂Zr₂O₈ noté CZ^R(58-42)
- oxyde mixte Ce_{0,6}Zr_{3,4}O₈ noté CZ^R(20-80)

II.1.1. Analyse élémentaire

La composition, déterminée par Plasma couplé par induction, ICP (*cf.* Annexe I.1.), des catalyseurs préparés par méthode sol-gel est présentée dans le Tableau 1 et comparée à la composition massique théorique.

Nom	Composition massique (%)	Ce	Zr	Ce/Zr
C7 ^S (80-20)	théorique	65,1	14,8	4,40
02 (00 20)	expérimentale	62,0	13,9	4,46
CZ ^S (58-42)	théorique	47,4	30,9	1,53
	expérimentale	46,7	29,9	1,56
C7 ^S (20-80)	théorique	16,3	59,2	0,28
	expérimentale	16,0	56,9	0,28

Tableau 1 : Composition des oxydes mixtes préparés par sol-gel.

Les teneurs en cérium et zirconium des oxydes mixtes sont relativement proches des valeurs théoriques attendues. Elles sont néanmoins toujours inférieures aux teneurs théoriques, ce qui laisse suggérer la présence d'impuretés en surface des oxydes mixtes. Le rapport Ce/Zr est légèrement supérieur au rapport théorique.

Les analyses élémentaires des supports fournis par Rhodia sont présentées dans le Tableau 2.

Nom	Composition massique (%)	Ce	Zr	Ce/Zr
C7 ^R (80-20)	théorique	65,1	14,8	4,40
	expérimentale	61,4	14,2	4,32
C7 ^R (58-42)	théorique	47,4	30,9	1,53
	expérimentale	45,1	30,1	1,50
C7 ^R (20-80)	théorique	16,3	59,2	0,28
	expérimentale	16,6	54,6	0,30



Comme pour les catalyseurs préparés par sol-gel, les teneurs en cérium et zirconium sont très légèrement inférieures aux valeurs théoriques, cependant le rapport Ce/Zr des oxydes mixtes commerciaux est un peu inférieur à celui des oxydes mixtes préparés par sol-gel.

II.1.2. Caractérisation texturale

La physisorption d'azote permet de caractériser la porosité des matériaux et de déterminer, par la méthode BET, la surface spécifique de ces matériaux (*cf.* Annexe I.2.).

Les isothermes d'adsorption-désorption des oxydes mixtes préparés par sol-gel présentent les caractéristiques des isothermes de type V, correspondant à des matériaux mésoporeux (Figure 2). La forme de l'hystérésis indique que la porosité correspond à l'espace entre les particules.



Figure 2 : Isothermes d'adsorption-désorption des oxydes mixtes de cérine-zircone préparés par solgel, (a) CZ^{S} (80-20), (b) CZ^{S} (58-42), (c) CZ^{S} (20-80).

Les isothermes d'adsorption-désorption des oxydes mixtes commerciaux présentent les caractéristiques des isothermes de type IV, correspondant à des matériaux mésoporeux (Figure 3). La forme de l'hystérésis correspond au type H₂ et indique donc une forme de pores dite « en bouteille » ou une porosité interconnectée constituée par des pores de forme et de taille différentes.



Figure 3 : Isothermes d'adsorption-désorption des oxydes mixtes de cérine-zircone commerciaux, (a) CZ^R (80-20), (b) CZ^R (58-42), (c) CZ^R (20-80).

Les surfaces spécifiques, déterminées par la méthode BET, sont très similaires quelle que soit la teneur en cérine, comme cela avait déjà été observé,^[25] sauf pour la faible teneur en cérine, c'est-à-dire pour CZ^{s} (20-80) et CZ^{r} (20-80).

Pour les catalyseurs préparés par sol-gel, elles sont de l'ordre de 95 m².g⁻¹ (Tableau 3), ce qui est relativement élevé pour des oxydes mixtes de type cérine-zircone et est probablement dû à la température de calcination relativement modérée (500°C), excepté pour CZ^{s} (20-80) dont la surface est de 39 m².g⁻¹. Le volume poreux est faible, de l'ordre de 0,02 à 0,03 cm³/g.

Pour les supports fournis par Rhodia, elles sont légèrement plus élevées, de l'ordre de 90 à 105 m².g⁻¹ du fait de la porosité de ces matériaux, sauf pour CZ^{R} (20-80) dont la surface est de 206 m².g⁻¹. Le volume poreux est nettement supérieur à celui des oxydes mixtes préparés par sol-gel avec des valeurs de l'ordre de 0,22 à 0,29 cm³/g.

Nom	S₅ BET (m².g⁻¹)	V _{poreux} (cm³/g)
Cs	93,3	0,185
CZ ^S (80-20)	96,0	0,033
CZ ^S (58-42)	94,8	0,019
CZ ^S (20-80)	39,0	0,016
CR	95,6	0,293
CZ ^R (80-20)	90,0	0,278
CZ ^R (58-42)	105,4	0,218
CZ ^R (20-80)	206,2	0,260

Tableau 3 : Caractéristiques texturales des oxydes mixtes

II.1.3. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X permet d'identifier les phases cristallines présentes pour les divers oxydes mixtes (*cf.* Annexe I.3.).

Les diffractogrammes des oxydes préparés par sol-gel sont présentés Figure 4.



Figure 4 : Diffractogrammes des catalyseurs à base de cérine-zircone préparés par sol-gel, (a) C^{S} , (b) CZ^{S} (80-20), (c) CZ^{S} (58-42), (d) CZ^{S} (20-80).

Les diffractogrammes de la cérine (Figure 4-a) et celui de la cérine-zircone riche en cérine (Figure 4-b) correspondent à la structure fluorite (CeO₂, fiche JCPDS n° 34-0394 et Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂, fiche JCPDS n° 28-0271, respectivement).

Le diffractogramme de la cérine-zircone pauvre en cérine (Figure 4-d) correspond à celui de Ce_{0,16}Zr_{0,84}O₂, (fiche JCPDS n° 38-1437), de structure tétragonale.

Le diffractogramme de la cérine-zircone stœchiométrique (Figure 4-c) présente des raies à $2\theta = 29^{\circ}$, 33°, 48°, 57°, 60°, 71°, 78°, 78°, 80°, 90° et 98° qui peuvent correspondre à une phase cubique faces centrées (groupe d'espace *Fm-3m*) de la cérine-zircone Ce_{0,6}Zr_{0,4}O₂ (fiche JCPDS n° 38-1439) ou à Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂ de structure tétragonale (fiche JCPDS n° 38-1436). En considérant les intensités relatives des raies (Tableau 4), il est difficile de déterminer à quelle structure correspond le diffractogramme de *CZ*^S (*58-42*). En effet, bien que l'intensité de la deuxième raie soit plus proche de la somme des intensités des raies (002) et (110) observées pour une structure tétragonale (correspondant à une raie dédoublée), l'intensité de la quatrième raie correspond mieux à celle de la raie (311) d'une structure cubique.

St	ructure tétrag	onale	_		Structure cubique			
Fie	che JCPDS 38	-1436	Ra CZ ^s	ies de (58-42)		Fiche JCPDS 38-1439		
	(Ce _{0,5} Zr _{0,5} O	2)		(••••=)	(Ce _{0,6} Zr _{0,4} O ₂)			
(hkl)	d (Å)	intensité	d (Å)	intensité	(hkl)	d (Å)	intensité	
101	3,05100	100	3,05048	100	111	3,06279	100	
002	2,65200	11	2,64816	25,2	200	2,65245	35	
110	2,63200	18						
112	1,86730	22	1,86848	50,5	220	1,87557	62	
200	1,86120	24						
103	1,59720	6	1,59373	36,2	311	1,59949	42	
211	1,58840	12						
202	1,52290	3	1,53207	7,7	222	1,53139	8	
004	1,32620	2	1,31981	4,8	400	1,32623	11	
213	1,31570	3						
213	1,21140	5	1,2111	10,8	331	1,21703	14	
301	1,20820	6						
114	1,18400	2	1,18864	7,5	420	1,18621	8	
222	1,17750	2						
204	1,07930	2	1,07892	6,4	422	1,08286	13	
312	1,07520	4						
303	1,01530	1	1,01798	2,9	333	1,02093	9	
321	1,01270	3						

Tableau 4 : Intensité des raies théoriques et expérimentales de CZ^s (58-42).

En comparant une partie du diffractogramme à des fonctions lorentziennes, il est possible de constater que les premières raies sont symétriques et ne sont pas dédoublées. Ainsi, la deuxième raie située à environ 33° étant non dédoublée, il est possible d'en déduire que la cérine-zircone stœchiométrique cristallise selon une structure fluorite cubique.



Figure 5 : Diffractogramme du catalyseur CZ^S (58-42), en trait plein, comparé à deux fonctions lorentziennes, en pointillés (- - -).

Une étude par spectroscopie Raman permettrait de déterminer précisément la présence ou non d'une phase tétragonale.^[26]

Les oxydes riches en cérine, C^S, CZ^S (80-20) et CZ^S (58-42), présentent donc une structure cubique (groupe de symétrie *Fm-3m*) alors que l'oxyde contenant moins de cérine, CZ^S (20-80), présente une déformation tétragonale, due à la richesse en zircone (groupe de symétrie P42/nmc). Ceci est en accord avec certains articles de la littérature, qui fixent la limite entre une structure cubique et tétragonale à une proportion molaire de 50% de cérine dans une cérine-zircone.^[27, 28]

Il est à noter qu'une seule phase est détectée sur les diffractogrammes pour les trois oxydes mixtes, indiquant que la méthode de préparation employée permet l'obtention de solutions solides, bien qu'il ne soit pas possible d'exclure, en toute rigueur, la formation à l'échelle nanométrique de phases avec des compositions différentes. Plus la teneur en cérine diminue, plus les raies sont déplacées vers de plus grandes valeurs de 2θ, cela est dû à la contraction de la maille avec l'augmentation de la proportion de Zr. De plus, l'intensité des raies augmente lorsque la teneur en cérine diminue, du fait de la forte absorption de la cérine par rapport au zirconium.

Les diffractogrammes des cérines-zircones commerciales sont présentés Figure Figure 6. Les mêmes remarques que pour les oxydes préparés par sol-gel peuvent être effectuées. Il est toutefois à noter que le diffractogramme de CZ^R (20-80) présente un grand élargissement des raies correspondant à une forte déformation tétragonale ainsi que des raies autres que celles de la structure de cérine-zircone qui sont attribuables à de la zircone, non intégrée à la cérine-zircone.



Figure 6 : Diffractogrammes des catalyseurs à base de cérine-zircone commerciaux, (a) C^{R} , (b) CZ^{R} (80-20), (c) CZ^{R} (58-42), (d) CZ^{R} (20-80).

Les caractéristiques cristallographiques des oxydes synthétisés au laboratoire et commerciaux sont présentées dans le Tableau 5.

Les paramètres de maille calculés dépendent de la structure considérée. La taille des particules est déterminée selon la formule de Debye-Scherrer à partir de la largeur à mihauteur de la raie la plus intense et la mieux déconvoluée (*cf.* Annexe I.3.).

Une structure tétragonale (a = b \neq c, γ = 90°) est considérée pour les oxydes mixtes pauvres en cérine alors qu'une structure cubique (a = b = c, γ = 90°) est considérée pour les autres oxydes mixtes.

Lorsque la teneur en cérine diminue, le volume de la maille diminue. Cette contraction de la maille s'explique par l'augmentation de la proportion d'un cation de plus petit rayon ionique dans la matrice de cérine-zircone (Ce⁴⁺: 0,97 Å, Zr⁴⁺: 0,84 Å).^[29]

Nom	a (Å)	b (Å)	c (Å)	D (nm)	V/Z (Å ³)
Cs	5,41	5,41	5,41	8,2	39,7
CZ ^S (80-20)	5,36	5,36	5,36	5,0	38,5
CZ ^S (58-42)	5,29	5,29	5,29	4,4	37,0
CZ ^S (20-80)	3,64	3,64	5,21	5,1	34,6
CR	5,41	5,41	5,41	8,9	39,6
CZ ^R (80-20)	5,34	5,34	5,34	7,3	38,1
CZ ^R (58-42)	5,29	5,29	5,29	6,4	37,0
CZ ^R (20-80)	3,63	3,63	5,23	3,5	34,4

Tableau 5 : Caractéristiques cristallographiques des oxydes mixtes

En considérant le rapport du volume de la maille sur le nombre d'atomes par maille (V/Z) en fonction de la fraction molaire de cérium (soit x pour Ce_xZr_{1-x}O₂) des oxydes préparés par sol-gel et des oxydes commerciaux (Figure 7), les valeurs sont très proches quelle que soit la méthode de préparation, la variation est linéaire et suit donc la loi de Vegard.^[30-32]



Figure 7 : Variation du volume de la maille en fonction de la teneur en cérium (a) pour les oxydes mixtes CZ^S (trait plein) et (b) pour les oxydes mixtes CZ^R (pointillés).

La taille des particules des oxydes mixtes préparés par sol-gel varie de 4,4 à 5,1 nm, alors que celle des oxydes mixtes commerciaux est plus élevée, sauf pour CZ^{R} (20-80), et varie de 3,5 à 7,3. La taille des particules de cérine est supérieure, de l'ordre de 8 à 9 nm quelle que soit la préparation.

II.1.4. Spectroscopie UV-visible-PIR

La spectroscopie UV-visible permet d'observer les transitions électroniques, entre orbitales d, notées transitions d-d pour les ions des métaux de transition, ou de transfert de charge entre le métal et le ligand ou le ligand et le métal (*cf.* Annexes I.4.).

Les spectres enregistrés dans l'Ultra Violet-visible-Proche Infra Rouge des trois types de cérine-zircone sont présentés Figure 8.

Une grande bande, majoritairement dans l'UV, est observée, elle correspond à une absorption de type semi conduction avec un gap en énergie qui diminue légèrement quand la quantité de cérine augmente.

Aucune bande n'est observable dans la région du visible, correspondant à des transitions d-d puisque les ions Ce^{4+} et Zr^{4+} présentent une configuration électronique $3d^{0}$.

Pour les échantillons contenant plus de 50% de cérine, une scission de la bande UV est observée. En effet, le maximum à 322 nm observé pour CZ^{S} (20-80) (Figure -a) évolue en deux bandes d'absorption à 326 et 392 nm pour CZ^{S} (58-42) (Figure -b) et à 298 et 360 nm pour CZ^{S} (80-20) (Figure -c). La bande de plus faible énergie peut être attribuée à une transition de transfert de charge des ions oxygène vers les ions Ce⁴⁺, en accord avec la littérature.^[33, 34]

Il est à noter, en observant les bandes de combinaison des OH dans le proche infrarouge, que leur intensité augmente avec la quantité de cérine dans l'oxyde mixte, ce qui indique l'augmentation des défauts dans le solide, dont les charges doivent être compensées.



Figure 8 : Spectres UV-visible-PIR des catalyseurs à base de cérine-zircone préparés par sol-gel, (a) CZ^S (80-20), (b) CZ^S (58-42), (c) CZ^S (20-80).

II.1.5. Spectroscopie de photoélectrons X

La spectroscopie de photoélectrons X permet de déterminer les concentrations molaires relatives des divers éléments en surface d'un catalyseur (dans les premières couches superficielles, de 15 à 50 Å) et les degrés d'oxydation de ces divers éléments (*cf.* Annexe I.5.).

Les spectres XPS du niveau d'énergie Ce 3d des catalyseurs présentant une proportion variable de cérine sont présentés Figure 9.

Les pics et satellites du niveau Ce 3d sont relativement complexes et peuvent être déconvolués en 8 pics. Les pics auxquels est attribuée la lettre v appartiennent au niveau Ce 3d $_{5/2}$ et ceux auxquels est attribuée la lettre u au niveau Ce 3d $_{3/2}$.^[37-40]



Figure 9 : Spectres XPS des niveaux d'énergie Ce 3d des catalyseurs à base de cérine-zircone préparés par sol-gel, (a) C^{S} , (b) CZ^{S} (80-20), (c) CZ^{S} (58-42), (d) CZ^{S} (20-80).

Outre le fait que l'intensité des pics diminue logiquement avec la proportion de cérine, il est à noter que pour la cérine-zircone stœchiométrique et celle pauvre en cérine les pics sont déplacés vers les basses énergies alors que leurs positions sont identiques pour la cérine et la cérine-zircone riche en cérine.

Les pics correspondant à Ce(III) sont v' et u', ceux correspondant à Ce(IV) sont v+v''+v''' et u + u'' + u'''.^[38] Il peut être remarqué que l'intensité relative des pics v' et u' augmente avec la diminution de la teneur en cérium, par rapport à l'intensité des autres pics.

Bien qu'il ait été démontré que l'exposition au rayonnement X lors de l'expérience peut provoquer la réduction de Ce⁴⁺ en Ce^{3+ [41, 42]}, il a également été observé que cette réduction peut être favorisée par une proportion de zircone plus importante dans la structure^[43] qui expliquerait cette constatation.

Les compositions molaires de surface des catalyseurs sont présentées dans le Tableau 6.

Nom	Ce 3d	Zr 3d	Ce/Zr	0 1s	Ce-Zr/O
Cs	82,1	-	-	17,9	4,6
CZ ^S (80-20)	80,8	4,0	20,0	15,2	5,6
CZ ^S (58-42)	72,1	10,3	7,0	17,6	4,6
CZ ^s (20-80)	41,7	31,5	1,3	26,8	2,7

Tableau 6 : Composition de surface des catalyseurs.

Les rapports Ce/Zr sont très largement supérieurs aux rapports du bulk pour les oxydes mixtes de cérine-zircone les plus riches en cérine : 20 au lieu de 2,85 pour CZ° (80-20), 7 au lieu de 1,0 pour CZ° (58-42) et 1,3 au lieu de 0,18 pour CZ° (20-80). Ceci révèle un enrichissement en cérine en surface.

Le rapport Ce-Zr/O de la cérine C^{S} et des oxydes mixtes de cérine-zircone est supérieur au rapport théorique (qui est de 0,5). Ce rapport est de 5,6 pour CZ^{S} (80-20), 4,6 pour CZ^{S} (58-42) et 2,7 pour CZ^{S} (20-80).

Ces résultats indiquent un enrichissement de la surface en cérine et la présence de lacunes d'oxygène en surface.

II.1.6. Réduction en température programmée (TPR)

La réduction en température programmée permet de déterminer les températures de réduction des oxydes mixtes et la consommation d'hydrogène correspondant à cette réduction (*cf.* Annexe I.6.).

Les profils TPR des oxydes mixtes préparés par sol-gel sont présentés Figure 10.



Figure 10 : Profils TPR des catalyseurs à base de cérine-zircone préparés par sol-gel, (a) C^S, (b) CZ^S (80-20), (c) CZ^S (58-42), (d) CZ^S (20-80).

La cérine présente deux pics de réduction (Figure 10-a), l'un à basse température (504°C) et l'autre à plus haute température (773°C), correspondant respectivement à la réduction de la surface et du bulk.^[47]

Les oxydes mixtes contenant au moins 50% de cérine présentent un premier pic large à basse température (560-570°C) et un léger épaulement à plus haute température (761-790°C) (Figure 10-b et c), par contre la cérine-zircone pauvre en cérine ne présente qu'un pic large à température moyenne (626°C) (Figure 10-d).

Les pourcentages de réductibilité sont présentés dans le Tableau 7. Le pourcentage de réductibilité du cérium ($Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+}$) est calculé en considérant le rapport entre les valeurs expérimentales et théoriques.

Nom	Pourcentage de réductibilité de la cérine
C ^s	57,6
CZ ^S (80-20)	80,3
CZ ^S (58-42)	103,2
CZ ^S (20-80)	122,2

Tableau 7 : Réductibilité des oxydes préparés par sol-gel.

Il est à noter que le pourcentage de réductibilité de la cérine augmente lorsque la proportion de cérine diminue dans l'oxyde.

Le fait que le pourcentage de réductibilité soit supérieur à 100 % pour les oxydes mixtes s'explique par la présence d'impuretés en surface des oxydes mixtes, comme cela a été observé par analyse élémentaire (section II.1.1.). La présence de carbonates en surface, mise en évidence lors de la TPD effectuée sur l'oxyde mixte pauvre en cérine (Figure 11), qui sont responsables des valeurs d'analyses élémentaires inférieures aux valeurs théoriques, de ces oxydes mixtes qui conduisent à une désorption de CO₂ qui perturbe le signal TCD et entraîne une erreur sur le calcul de la consommation d'hydrogène.



Figure 11 : Signal MS enregistré lors de la TPD de 100 mg de l'oxyde mixte CZ^S (20-80).

Les profils TPR des oxydes mixtes commerciaux sont présentés Figure 12.



Figure 12 : Profils TPR des catalyseurs à base de cérine-zircone commerciaux, (a) C^{R} , (b) CZ^{R} (80-20), (c) CZ^{R} (58-42), (d) CZ^{R} (20-80).

La cérine commerciale (Figure -a) présente deux principaux pics larges de réduction, le premier correspondant à la réduction de la surface présente plusieurs épaulements pouvant indiquer la présence de défauts de surface, le second correspondant à la réduction du bulk se situe à très haute température (872°C). Les oxydes commerciaux (Figure -b, c, d) présentent des pics de réduction à plus basse température, celle-ci diminuant avec la teneur en cérine.

Nom	Pourcentage de réductibilité de la cérine
C ^R	70,8
CZ ^R (80-20)	78,3
CZ ^R (58-42)	112,6
CZ ^R (20-80)	132,6

Les pourcentages de réductibilité sont présentés dans le Tableau 8.

Tableau 8 : Réductibilité des oxydes commerciaux.

Comme dans le cas des oxydes mixtes préparés par sol-gel, le pourcentage de réductibilité de la cérine augmente lorsque la teneur en cérine dans l'oxyde mixte diminue.

En comparaison, les oxydes mixtes commerciaux avec une teneur en cérium inférieure ou égale à 50% présentent des pics de réduction bien distincts alors que les oxydes mixtes préparés par sol-gel présentent un seul pic de réduction très large.

II.1.7. Synthèse des résultats

En conclusion, la méthode pseudo sol-gel employée au laboratoire a permis d'obtenir des solutions solides homogènes de cérine-zircone.

Les oxydes mixtes commerciaux présentent de plus grandes surfaces spécifiques que les oxydes mixtes synthétisés par sol-gel au laboratoire, du fait d'un volume poreux nettement inférieur de ces derniers.

Les oxydes mixtes contenant plus de 50 %, en mole, de cérine cristallisent selon la structure fluorite alors que les oxydes mixtes pauvres en cérine, CZ^{S} (20-80) et CZ^{R} (20-80), présentent une déformation tétragonale, plus prononcée pour l'oxyde mixte commercial. Les oxydes mixtes commerciaux présentent une taille de particules supérieure à celle des oxydes mixtes préparés par sol-gel (4-7 nm comparé à 4-5 nm).

L'étude menée par réduction en température programmée a révélé une réductibilité comparable des oxydes mixtes préparés selon les deux méthodes. La principale différence entre les profils des oxydes mixtes préparés par sol-gel et les oxydes mixtes commerciaux réside en la présence de deux pics distincts de réduction pour les oxydes commerciaux alors que les oxydes mixtes synthétisés par sol-gel présentent un large pic de réduction principal avec un léger épaulement.

II.2. Insertion du cobalt dans des catalyseurs à base de cérine-zircone

Les catalyseurs monométalliques au cobalt, contenant 5,0% en masse de cobalt, correspondant aux oxydes mixtes de cérine-zircone précédemment considérés, c'est-à-dire en conservant le rapport Ce/Zr des oxydes mixtes précédemment cités, ont également été synthétisés selon la méthode dite « des propionates » :

- oxyde mixte Ce_{2,60}Zr_{0,91}Co_{0,49}O_{8-δ} noté CZ^S(80-20) Co(5,0) mono.
- oxyde mixte Ce_{1,755}Zr_{1,755}Co_{0,49}O₈₋₅ noté CZ^S(58-42) Co(5,0) mono.
- oxyde mixte Ce_{0,54}Zr_{3,02}Co_{0,44}O_{8-δ} noté CZ^S(20-80) Co(5,0) mono.

Les catalyseurs monométalliques au cobalt préparés par imprégnation des supports commerciaux sont les suivants :

- Co_{0,49}/Ce_{2,96}Zr_{1,04}O₈ noté **CZ^R(80-20) + Co(5,0) mono.**
- Co_{0,49}/Ce₂Zr₂O₈ noté CZ^R(58-42) + Co(5,0) mono.
- Co_{0,44}/Ce_{0,6}Zr_{3,4}O₈ noté CZ^R(20-80) + Co(5,0) mono.

II.2.1. Analyse élémentaire

La composition, déterminée par ICP, Induction Coupled Plasma, (*cf* Annexe I.2.), des catalyseurs préparés par méthode sol-gel est présentée dans le Tableau 9.

Nom	Composition massique (%)	Ce	Zr	Co	Ce/Co
C7 [§] (80-20) Co(5.0) mono	théorique	60,3	13,7	4,8	12,6
02* (00-20) 00(0,0) mono.	expérimentale	57,5	NA	4,6	12,5
CZ ^S (58-42) Co(5,0) mono.	théorique	43,7	28,4	5,1	8,6
	expérimentale	43,0	NA	5,1	8,4
$C7^{S}$ (20-80) $Co(5.0)$ mono	théorique	15,0	54,5	5,1	2,9
	expérimentale	14,7	NA	5,1	2,9

Tableau 9 : Composition des catalyseurs monométalliques au cobalt préparés par sol-gel. NA : non analysé.

Les proportions de cobalt atteignent les valeurs attendues, excepté pour le catalyseur CZ^{S} (80-20) Co(5,0) mono. pour lequel la teneur en Co est tout de même très proche de la valeur théorique (4,6 pour 4,8 soit moins de 5% de variation). Le rapport Ce/Co est très proche du rapport théorique pour tous les catalyseurs monométalliques, les compositions de

ces catalyseurs préparés par sol-gel sont donc conformes à la théorie, les légères différences étant dues à la présence d'impuretés.

Les analyses élémentaires des catalyseurs préparés par imprégnation sont présentées dans le Tableau 10.

Nom	Composition massique (%)	Ce	Zr	Ce/Zr	Co	Ce/Co
C7 ^R (80-20) + Co mono	théorique	60,3	13,7	4,40	4,8	12,6
02 (00-20) + 00 mono.	expérimentale	57,8	13,4	4,31	4,4	13,1
CZ ^R (58-42) + Co mono.	théorique	43,7	28,4	1,53	5,1	8,6
	expérimentale	42,2	28,2	1,50	4,8	8,8
$(7R)^{2}(20-80) + Comono$	théorique	15,0	54,5	0,28	5,1	2,9
	expérimentale	15,4	50,7	0,30	5,1	3,0

Tableau 10 : Composition des catalyseurs monométalliques au cobalt préparés par imprégnation.

Lorsque le cobalt est imprégné sur les supports de cérine-zircone, les teneurs en Co sont légèrement inférieures aux valeurs prévues, excepté pour CZ^R (20-80) + Co mono. pour lequel il y a bien 5,1% de Co. Le rapport Ce/Co des catalyseurs préparés par imprégnation est donc supérieur aux valeurs théoriques mais aussi aux valeurs obtenues pour les catalyseurs sol-gel.

II.2.2. Surface spécifique

Les surfaces spécifiques des catalyseurs monométalliques au cobalt, préparés par sol-gel et par imprégnation, sont présentées Tableau 11.

Nom	S₅ BET (m².g ⁻¹)
CZ ^S (80-20) Co(5,0) mono.	63,4
CZ ^S (58-42) Co(5,0) mono.	71,6
CZ ^S (20-80) Co(5,0) mono.	74,8
CZ ^R (80-20) + Co mono.	79,8
CZ ^R (58-42) + Co mono.	79,9
CZ ^R (20-80) + Co mono.	99,6

Tableau 11 : Composition des catalyseurs monométalliques au cobalt préparés par imprégnation

Les surfaces spécifiques des catalyseurs préparés par sol-gel sont de l'ordre de 63 à 75 m².g⁻¹, elles diminuent avec l'augmentation de la teneur en cérium. Ces surfaces sont inférieures à celles des oxydes mixtes de cérine-zircone correspondants.

Les surfaces spécifiques des catalyseurs préparés par imprégnation sont légèrement supérieures, de l'ordre de 80 à 100 m².g⁻¹. Ces surfaces sont inférieures à celles des supports utilisés pour l'imprégnation.

II.2.3. Diffraction des rayons X

Les diffractogrammes des catalyseurs monométalliques au cobalt préparés par solgel sont présentés Figure 13.

Les diffractogrammes présentent les raies caractéristiques d'une cérine-zircone et une raie supplémentaire à 2 θ = 36,7° attribuée à la raie (311) de l'oxyde de cobalt, Co₃O₄. Il est à noter que l'intensité de cette raie d'oxyde de cobalt est plus élevée pour *CZ*⁶ (80-20) *Co*(5,0) mono. que pour *CZ*⁶ (58-42) *Co*(5,0) mono., cette raie n'est pas décelable pour *CZ*⁶ (20-80) *Co*(5,0) mono., car s'il était présent (en très faible intensité) il se trouverait sous la raie de cérine-zircone situé à 2 θ = 34,2°. Cette observation suggère que la proportion d'oxyde de cobalt rejeté hors de la structure augmente avec la teneur en cérine de l'oxyde mixte.



Figure 13 : Diffractogrammes des catalyseurs au cobalt à base de cérine-zircone préparés par sol-gel, (a) CZ^{S} (80-20) Co(5,0) mono., (b) CZ^{S} (58-42) Co(5,0) mono., (c) CZ^{S} (20-80) Co(5,0) mono., \blacklozenge : raie (311) Co₃O₄.

Les diffractogrammes des catalyseurs monométalliques à base de Co préparés par imprégnation sont présentés Figure 14.

La présence d'une raie correspondant à l'oxyde de cobalt est décelée pour les catalyseurs les plus riches en cérine, d'intensité similaire quelle que soit la proportion en cérine.

Il est à noter que l'intensité de cette raie est nettement supérieure à celle des raies observées pour les catalyseurs préparés par sol-gel, ce qui tend à prouver que dans le cas des catalyseurs sol-gel une partie du cobalt est bien insérée dans la structure puisque la proportion d'oxyde de cobalt (à teneur en cobalt identique) du catalyseur est moindre que pour les catalyseurs préparés par imprégnation.



Figure 14 : Diffractogrammes des catalyseurs au cobalt à base de cérine-zircone préparés par imprégnation, (a) CZ^{R} (80-20) + Co(5,0) mono., (b) CZ^{R} (58-42) + Co(5,0) mono., \blacklozenge : raie (311) Co₃O₄.

Nom	a (Å)	b (Å)	c (Å)	D (nm)	D Co ₃ O ₄ (nm)	V/Z (ų)
CZ ^S (80-20) Co(5,0) mono.	5,35	5,35	5,35	4,4	14,1	38,3
CZ ^S (58-42) Co(5,0) mono.	5,27	5,27	5,27	3,9	4,8	36,6
CZ ^S (20-80) Co(5,0) mono.	3,62	3,62	5,20	4,0	ND	34,0
CZ ^R (80-20) + Co(5,0) mono.	5,34	5,34	5,34	7,3	11,5	38,1
CZ ^R (58-42) + Co(5,0) mono.	5,28	5,28	5,28	6,4	12,3	36,8
CZ ^R (20-80) + Co(5,0) mono.	3,61	3,61	5,23	3,9	ND	34,2

Les caractéristiques cristallographiques des catalyseurs monométalliques au cobalt, préparés par sol-gel et par imprégnation, sont présentées dans le Tableau 12.

Tableau 12 : Caractéristiques cristallographiques des catalyseurs monométalliques au cobalt. ND : non déterminé.

Le paramètre de maille des catalyseurs monométalliques au cobalt est légèrement inférieur au paramètre de maille des oxydes mixtes de cérine-zircone correspondants. La diminution du paramètre de maille lorsque du cobalt est ajouté pourrait être due à l'insertion partielle du cobalt. En effet, l'insertion d'un cation de plus faible rayon ionique (Co^{2+} : 0,75 Å) dans la structure de cérine-zircone constituée de cations de plus grand rayon ionique (Ce^{4+} : 0,97 Å, Zr^{4+} : 0,84 Å) pourrait entraîner une contraction de la maille.^[29]

Par contre, il n'y a que de légères variations du paramètre de maille des oxydes commerciaux avant et après imprégnation, indiquant que l'imprégnation ne modifie en rien la structure des oxydes mixtes de départ.

La taille des particules d'oxyde mixte des catalyseurs préparés par sol-gel est inférieure à celle des catalyseurs préparés par imprégnation, exception faite de CZ^R (20-80) + Co(5,0) mono. Pour les catalyseurs préparés par sol-gel, la taille des particules d'oxyde de cobalt augmente avec la proportion de cérine, indiquant un rejet plus important lorsque la proportion de cérine dans l'oxyde mixte augmente. La taille des particules d'oxyde de cobalt est plus importante lorsque le cobalt est imprégné, du même ordre de grandeur que pour le catalyseur CZ^S (80-20) + Co(5,0) mono.

En considérant le volume de la maille (sur le nombre d'atomes par maille, V/Z) en fonction de la fraction molaire de cérium (soit x pour $Ce_xZr_{1-y}Co_{y-x}O_2$) des catalyseurs monométalliques au cobalt préparés par sol-gel et par imprégnation (Figure 15), la variation est linéaire et suit donc aussi la loi de Vegard.^[30-32] II est à noter qu'il y a un écart notable du volume de la maille entre les catalyseurs préparés par sol-gel et celui correspondant préparé par imprégnation, alors que les valeurs étaient presque les mêmes pour les oxydes mixtes de cérine-zircone de départ (*cf.* Figure 7).



Fraction molaire Ce

Figure 15 : Variation du paramètre de maille en fonction de la teneur en cérium pour les catalyseurs de type (a) CZ^SCo mono. et (b) CZ^RCo mono.

II.2.4. Spectroscopie UV-visible-PIR

Les spectres UV-visible-proche IR des catalyseurs monométalliques au Co sont présentés Figure 16 et sont comparés au spectre d'oxyde de cobalt supporté sur une zéolithe ZSM-5^[35] (qui est plus représentatif du dépôt de Co₃O₄ observé sur les échantillons que de l'oxyde de cobalt massique préparé par sol-gel).

Les positions des bandes du spectre de Co_3O_4 coïncident bien avec celles observées sur les trois autres spectres, mais les intensités relatives diffèrent (notamment la bande à 460-470 nm semble plus marquée pour l'oxyde de cobalt formé en surface des catalyseurs).

L'intensité des bandes correspondant à Co_3O_4 augmente progressivement de $CZ^{S}(80-20)$ Co(5,0) mono. à $CZ^{S}(58-42)$ Co(5,0) mono. et $CZ^{S}(20-80)$ Co(5,0) mono., confirmant une augmentation du rejet d'oxyde de cobalt avec la teneur en cérine des oxydes mixtes qui avait été observée par DRX.



Figure 16 : Spectres UV-visible-PIR des catalyseurs à base de cérine-zircone préparés par sol-gel, (a) CZ^{S} (80-20) Co(5,0) mono., (b) CZ^{S} (58-42) Co(5,0) mono., (c) CZ^{S} (20-80) Co(5,0) mono. et de (d) $Co_{3}O_{4}/ZSM5$.

II.2.5. Spectroscopie d'absorption de rayons X

La spectroscopie d'absorption de rayons X est une méthode de choix pour déterminer qualitativement^[35] et quantitativement^[36] la spéciation d'un élément d'un catalyseur (*cf.* Annexe I.6.).

L'étude menée dans la région du XANES au seuil K du cobalt a permis de déterminer la spéciation du cobalt dans la structure des oxydes mixtes de cérine-zircone, qui varie selon la proportion de cérine.

L'échantillon de cérine-zircone CZ^{S} (20-80) Co(1,0) mono., contenant 1% en masse de cobalt, c'est-à-dire 5 fois moins que dans les échantillons étudiés, a été choisi pour sa faible teneur en cobalt. Le spectre XANES de cet échantillon est comparé aux spectres d'échantillons de référence : $[Co(II)(H_2O)_6](NO_3)_2$ correspondant à des ions Co(II) en coordination octaédrique et $[Co(III)(en)_3](NO_3)_3$ correspondant à des ions Co(III) en coordination octaédrique (Figure 17). La position du seuil de cet échantillon, $CZ^{\circ}(20-80)Co(1,0)$ mono., est identique à celle du nitrate de cobalt (7726 eV), ce qui prouve que le cobalt est présent sous forme d'ions Co(II) dans la maille de cérine-zircone. Cet échantillon, CZ° (20-80) Co(1,0) mono., sera donc utilisé comme échantillon de référence d'ions Co²⁺ insérés dans la matrice d'une cérine-zircone, par opposition aux particules d'oxyde de cobalt (Co₃O₄) rejetées de la structure.



Figure 17 : Spectres XANES au seuil K du Co de CZ^{S} (20-80) Co(1,0) mono. comparé aux spectres de Co(II) et Co(III).

Les spectres XANES de $CZ^{S}(20-80)Co(5,0)$ mono., $CZ^{S}(58-42)Co(5,0)$ mono. et $CZ^{S}(80-20)Co(5,0)$ mono., comparés aux spectres de $CZ^{S}(20-80)Co(1,0)$ et $Co_{3}O_{4}$, sont présentés Figure 18. La présence de points isobestiques, c'est-à-dire de points se trouvant à une énergie spécifique à laquelle plusieurs espèces chimiques possèdent la même absorbance, en dessous de 7765 eV (à environ 7727,8, 7728,8 et 7757,0 eV, respectivement) est la preuve que ces catalyseurs monométalliques au cobalt peuvent être considérés en première approximation comme un mélange d'ions Co^{2+} insérés dans la matrice de cérine-zircone et de particules de $Co_{3}O_{4}$. Cette observation est en accord avec les résultats apportés par DRX. L'absence de points isobestiques pour la première oscillation EXAFS (qui se situe 50 à 1000 eV après le seuil d'absorption, ici à environ 7770 eV) est due à la différence de distances entre le cobalt et ses voisins selon la teneur en cérine qui conduit à un déplacement de la position de l'oscillation.



Figure 18 : Spectres XANES au seuil K du Co, (a) CZ^{S} (20-80) Co(5,0) mono., (b) CZ^{S} (58-42) Co(5,0) mono., (c) CZ^{S} (80-20) Co(5,0) mono., comparés aux spectres de CZ^{S} (20-80) Co(1,0) mono. et Co₃O₄.



Figure 19 : Spectres XANES au seuil K du Co, (a) CZ^{S} (20-80) Co(5,0) mono., (b) CZ^{S} (58-42) Co(5,0) mono., (c) CZ^{S} (80-20) Co(5,0) mono., comparés aux combinaisons linéaires correspondantes de Co(II) isolé et Co₃O₄.

La raie blanche, qui correspond au maximum du seuil d'absorption, de ces catalyseurs monométalliques est asymétrique, elle présente un épaulement à basse énergie, correspondant aux ions Co^{2+} , et un pic à plus haute énergie, correspondant à Co_3O_4 . La contribution de l'épaulement à basse énergie diminue lorsque la proportion de cérine augmente, alors que la position du pic principal se déplace vers les plus hautes énergies (de 7726,7 à 7728,8 à 7730,1 eV). Ceci confirme un plus grand rejet du cobalt en Co_3O_4 lorsque la teneur en cérine augmente dans la matrice, comme cela avait été observé par DRX (Figure 13) avec l'augmentation de l'intensité de la raie de Co_3O_4 et de la taille des particules de Co_3O_4 lorsque la teneur en cérine augmente.

Des combinaisons linéaires entre les spectres de $CZ^{S}(20-80)Co(1,0)$ mono. et $Co_{3}O_{4}$ ont permis de déterminer la proportion de cobalt inséré dans la structure sous forme d'ions Co^{2+} isolés et rejeté de la structure sous forme de $Co_{3}O_{4}$ (Figure 19). Il a ainsi été calculé qu'une proportion de 85% de Co(II) était insérée dans $CZ^{S}(20-80)Co(5,0)$ mono., 55% dans dans $CZ^{S}(58-42)Co(5,0)$ mono., et 40% dans $CZ^{S}(80-20)Co(5,0)$ mono.

Ainsi, une cérine-zircone pauvre en cérine peut contenir 4,25% en masse de Co(II), une cérine-zircone stœchiométrique peut en contenir 2,75% et une cérine-zircone riche en cérine 2,0%.

Il est possible d'en déduire que la variation de l'insertion du cobalt (exprimé en % massique) est linéaire, que la teneur en cérium soit considérée ou que le rayon ionique moyen des oxydes mixtes soit considéré (Figure 20).





Figure 20 : Variation de la teneur en Co(II) : (a) en fonction de la teneur en en Ce et (b) du rayon ionique moyen de l'oxyde mixte.

II.2.6. Spectroscopie de photoélectrons X

Les spectres XPS du niveau d'énergie Co 2p des catalyseurs monométalliques au cobalt sont présentés Figure 21.



Figure 21 : Spectres XPS des niveaux d'énergie Co 2p des catalyseurs à base de cérine-zircone préparés par sol-gel, (a) CZ^{S} (80-20) Co(5,0) mono., (b) CZ^{S} (58-42) Co(5,0) mono., (c) CZ^{S} (20-80) Co(5,0) mono.

Pour le niveau Co $2p_{3/2}$, un pic large est observé à environ 780 eV, selon la base NIST cela correspondrait à de l'oxyde de cobalt (Co₃O₄ : 779,30 à 780,70 eV). En effet, l'oxyde de cobalt, Co₃O₄, présente deux degrés d'oxydation, Co(II) et Co(III). Dans la littérature, des références à 780,3 eV pour Co (II) et à 779,5 eV pour Co (III) ont été reportées.^[44] La combinaison de ces deux degrés d'oxydation correspond au pic large et asymétrique observé pour les catalyseurs à base de cobalt.^[45] Le pic satellite observé à environ 786 eV correspond à du Co (II).

Les compositions molaires de surface des catalyseurs sont présentées dans le Tableau 13.

Nom	Ce 3d (%)	Zr 3d (%)	Ce/Zr	Co 2p3/2 (%)
CZ ^S (80-20) Co(5,0) mono.	85,7	6,2	13,8	8,1
CZ ^S (58-42) Co(5,0) mono.	79,1	15,4	5,1	5,5
CZ ^S (20-80) Co(5,0) mono.	12,1	75,5	0,2	12,4

Tableau 13 : Composition de surface des catalyseurs.

Les proportions de cobalt en surface des catalyseurs les plus riches en cérine varient de 5,5 à 8,1%, ce qui est faible en comparaison à la teneur en cobalt des échantillons (12,25%). Pour le catalyseur pauvre en cérine, la proportion de cobalt en surface (12,4%) est légèrement supérieure à la valeur théorique (11,0%).

Le rapport Ce/Zr diminue avec la teneur en cérine de l'échantillon. Pour CZ^{S} (80-20) Co(5,0) mono. et CZ^{S} (58-42) Co(5,0) mono., il est très supérieur à la valeur théorique (13,8 au lieu de 2,85 et 5,1 au lieu de 1,0 respectivement). Pour CZ^{S} (20-80) Co(5,0) mono., il est le même (0,2 pour une valeur théorique de 0,18).

II.2.7. Réduction en température programmée

Les profils TPR des catalyseurs monométalliques avec 5% de Co sont présentés Figure 22.



Figure 22 : Profils TPR des catalyseurs à base de cérine-zircone préparés par sol-gel, (a) CZ^S (80-20) Co(5,0) mono., (b) CZ^S (58-42) Co(5,0) mono., (c) CZ^S (20-80) Co(5,0) mono.

Le premier pic de réduction se décompose en plusieurs épaulements, ceux-ci étant plus marqués pour le catalyseur riche en cérine (Figure 22-a). Ils correspondent à fois à la réduction de l'oxyde de cobalt en surface du catalyseur et du cérium. Pour le catalyseur pauvre en cérine (Figure 22-c) dans lequel le cobalt est mieux inséré, ce premier pic de réduction est moins large, alors que le second pic qui pourrait correspondre à la réduction du Co(II) inséré est plus étendu.

Les pourcentages de réductibilité sont présentés dans le Tableau 14. La consommation d'hydrogène pour la réduction du cérium est calculée en déduisant la consommation d'hydrogène théoriquement nécessaire à la réduction du métal de la consommation expérimentale totale. Ainsi, il est possible de calculer le pourcentage de réductibilité du cérium.

Nom	Pourcentage de réductibilité de la cérine
CZ ^S (80-20) Co (5,0) mono.	88,5
CZ ^S (58-42) Co (5,0) mono.	140,7
CZ ^S (20-80) Co (5,0) mono.	125,6

Tableau 14 : Réductibilité des catalyseurs à 5% de Co préparés par sol-gel.

Grâce à l'insertion de cobalt, l'oxyde mixte se réduit à plus basse température (579°C au lieu de 761°C pour celui riche en cérine, 600°C au lieu de 790°C pour celui à base de cérine-zircone stœchiométrique, mais des températures du même ordre, 626 et 638°C, pour celui pauvre en cérine). Cette insertion permet également d'augmenter le pourcentage de réductibilité (de 80 à 89% pour celui riche en cérine, de 103 à 140% pour celui à base de cérine-zircone stœchiométrique, et seulement de 122 à 125% pour celui pauvre en cérine).

II.2.8. Suivi de la réduction d'un catalyseur par spectroscopie d'absorption des rayons X *in situ*

Afin de suivre la réduction du cérium et du cobalt, des expériences de spectroscopie d'absorption X ont été réalisées au seuil du cobalt et du cérium *in situ*, c'est-à-dire sous flux réducteur lors de la montée en température de la température ambiante à 500°C, avec le catalyseur CZ^{S} (20-80) Co (5,0) mono.

II.2.8.1. Expérimentation

Une pastille de l'échantillon a été placée dans une cellule équipée d'une arrivée de gaz (He ou H₂/He à 10%) placée dans un four ($T_{max} = 500$ °C) muni d'un système de refroidissement externe par circulation d'eau thermostatée (Figure 23).


Figure 23 : Montage employé pour la spectroscopie d'absorption de rayons X in situ.

II.2.8.2. Réduction d'une cérine-zircone substituée au cobalt

Les spectres XANES au seuil L_{III} du cérium sont présentés Figure 24.

A température ambiante, le spectre de l'oxyde mixte correspond à celui du Ce⁴⁺, après réduction à 500°C, il correspond à celui du Ce³⁺. Il peut donc être conclu que la cérine présente dans le catalyseur *CZ*^S (20-80) Co(5,0) mono. est complètement réduite à 500°C ce qui est cohérent avec les calculs de réductibilité et la première zone de réduction observée en TPR (Figure 22).



Figure 24 : Spectres XANES *in situ* au seuil L_{III} du Ce de CZ^S (20-80) Co(5,0) mono. à T_{amb} et à 500°C, comparés aux spectres de référence de Ce³⁺ et Ce⁴⁺.



Les spectres XANES au seuil K du cobalt sont présentés Figure 25.

Figure 25 : Spectres XANES *in situ* au seuil K du Co de CZ^S (20-80) Co(5,0) mono. enregistrés de T_{amb} à 500°C.

Jusqu'à 500°C, il n'y a pas de variation notable des spectres du cobalt, ce qui indique que le cobalt inséré dans la maille de cérine-zircone ne se réduit qu'au-delà de cette température, ce qui correspond à la seconde zone de réduction des profils de TPR (Figure 22).

II.2.9. Synthèse des résultats

En conclusion, la méthode pseudo sol-gel employée pour la synthèse de catalyseurs monométalliques au cobalt permet l'insertion partielle de ce métal de transition dans la maille de cérine-zircone.

Les catalyseurs monométalliques au cobalt préparés par sol-gel présentent une surface spécifique de 60-75 m².g⁻¹ et ceux préparés par imprégnation présentent une surface spécifique plus élevée, de 80 à 100 m².g⁻¹.

La diffraction des rayons X révèle la conservation de la structure fluorite lors de l'ajout de cobalt, qui s'insère partiellement dans les oxydes mixtes préparés par sol-gel comme le montre la diminution du paramètre de maille et qui est partiellement rejeté sous forme d'oxyde de cobalt dont l'intensité de la raie principale augmente avec la teneur en cérine de

l'oxyde mixte, et est présent uniquement sous forme de Co_3O_4 en surface des supports commerciaux.

La spectroscopie UV-visible confirme l'augmentation du rejet d'oxyde de cobalt avec l'augmentation de la teneur en cérine des oxydes mixtes préparés par sol-gel.

La spectroscopie d'absorption X permet de déterminer avec précision la spéciation du cobalt, révélant qu'il s'insère sous forme de Co(II) en sites octaédriques dans la maille de cérine-zircone et confirmant son rejet sous forme de Co_3O_4 . Le XANES permet une étude quantitative de l'insertion et du rejet du cobalt en fonction de la teneur en cérine des oxydes mixtes : une cérine-zircone pauvre en cérine peut contenir 4,25 % de Co(II), une cérine-zircone stoechiométrique peut contenir 2,75 % de Co(II) et une cérine-zircone riche en cérine ne peut en contenir que 2,0 %.

L'étude par réduction en température programmée a permis de conclure que l'insertion de cobalt améliore la réductibilité de la cérine, en abaissant les températures de réduction et en augmentant le pourcentage de réductibilité du cérium. Le cérium se réduit avant 500°C, le cobalt inséré se réduit au-delà de cette température.

II.3. Catalyseurs bimétalliques aux métaux nobles

Les catalyseurs bimétalliques à base de métaux nobles sont des catalyseurs à base de cérine-zircone stœchiométrique, préparés par méthode sol-gel, au cobalt et au métal noble, ces métaux étant intégrés à la place du zirconium.

II.3.1. Variation du métal noble

Les catalyseurs bimétalliques à base de divers métaux nobles sont préparés avec du cobalt et un des métaux nobles suivants : ruthénium, rhodium, palladium, platine, dont la teneur en masse varie de 0,5 à 0,6%.

Les catalyseurs préparés sont les suivants :

- oxyde mixte Ce₂Zr_{1,5}Co_{0,47}Ru_{0,03}O_{8-δ} noté CZ^S Co-Ru(0,5)
- oxyde mixte Ce₂Zr_{1,5}Co_{0,47}Rh_{0,03}O_{8-δ} noté CZ^S Co-Rh(0,5)
- oxyde mixte Ce₂Zr_{1,5}Co_{0,47}Pd_{0,03}O_{8-δ} noté CZ^S Co-Pd(0,5)
- oxyde mixte Ce₂Zr_{1,5}Co_{0,47}Pt_{0,03}O_{8-δ} noté CZ^S Co-Pt(0,6)

Ils sont comparés au catalyseur monométallique au cobalt : l'oxyde mixte $Ce_2Zr_{1,5}Co_{0,50}O_{8-\delta}$ noté *CZ^S Co mono.* et à l'oxyde mixte précédemment présenté : *CZ^S (58-42)*.

II.3.1.1. Analyse élémentaire, surface spécifique et diffraction des rayons X

Les proportions massiques des métaux, obtenues par analyse élémentaire sont présentées dans le Tableau 15. Il est à noter que les compositions massiques réelles des catalyseurs sont relativement proches des valeurs théoriques, sauf pour CZ^S Co-Pt (0,6) où les teneurs en platine et en cobalt sont inférieures aux valeurs prévues.

Les surfaces spécifiques des catalyseurs bimétalliques (Tableau 15) sont comprises entre 49,2 et 67,6 m².g⁻¹, celles des catalyseurs au Ru, Rh et Pd sont de l'ordre de 50 m².g⁻¹ alors que celle du catalyseur au Pt est supérieure (67,6 m².g⁻¹), du même ordre que celle du catalyseur monométallique au Co. La surface spécifique de la cérine-zircone non substituée est nettement supérieure (95 m².g⁻¹), la diminution de la surface lors de l'insertion de métaux pourrait être le fait de la présence d'oxyde de cobalt, et peut être de métal noble, en surface des catalyseurs. Les diffractogrammes de rayons X des catalyseurs bimétalliques sont présentés Figure 26, où ils sont comparés à celui de CZ^{S} *Co* (*5,0*) *mono*. Ils présentent tous des raies à $2\theta = 29^{\circ}$, 33°, 48°, 57°, 60°, 71°, 78°, 78°, 80°, 90° et 98° qui correspondent à une phase cubique faces centrées (groupe d'espace Fm-3m) d'une cérine-zircone (Ce_{0,6}Zr_{0,4}O₂, fiche JCPDS n° 38-1439). Ceci révèle que la structure fluorite observée pour la cérine-zircone stœchiométrique est préservée après l'ajout de cations de métaux de transition.

Comme pour les catalyseurs monométalliques au cobalt, un rejet d'oxyde de cobalt est attendu. Une raie de faible intensité est détecté à $2\theta = 36,8^{\circ}$, correspondant à la raie (311) d'une phase cubique d'oxyde de cobalt (Co₃O₄, fiche JCPDS n° 43-1003), pour les catalyseurs *CZ*^S *Co-Rh*(0,5) et *CZ*^S *Co-Pt*(0,6). Ceci indique qu'un rejet de cobalt hors de la structure fluorite est décelé pour certains catalyseurs.

Aucun rejet de métal noble n'est observé, mais il est important de considérer qu'en de faibles proportions (0,5-0,6 % en masse) une phase métallique ou d'oxyde métallique ne peut être détectée par DRX.



Figure 26 : Diffractogrammes des catalyseurs à base de métaux nobles, (a) CZ^{S} Co mono., (b) CZ^{S} Co-Ru (0,5), (c) CZ^{S} Co-Rh (0,5), (d) CZ^{S} Co-Pd (0,5), (e) CZ^{S} Co-Pt (0,6), \blacklozenge : pic (311) Co₃O₄.

Les caractéristiques structurales de cette série de catalyseurs sont également détaillées dans le Tableau 15. Le paramètre de maille montre une légère variation de 5,29 à 5,32 Å selon les catalyseurs bimétalliques. L'addition ou la co-addition d'un métal noble lors de la préparation du catalyseur ne modifient pas le paramètre de maille, sauf pour le

catalyseur CZ^{S} Co-Pt(0,6) dont le paramètre de maille s'avère particulièrement élevé (5,32 Å).

Nom	% mass. Co exp. (th.)	% mass. MN exp. (th.)	a (Å)	D (nm)	D Co₃O 4 (nm)	S (BET) (m ² .g ⁻¹)
CZ ^S (58-42)	-	-	5,29	4,4	-	94,8
CZ ^S Co(5,0) mono.	5,5 (5,1)	-	5,28	3,8	16,3	62,6
CZ ^S Co-Ru (0,5)	4,6 (4,8)	0,51 (0,5)	5,29	3,9	-	49,2
CZ ^S Co-Rh (0,5)	5,0 (4,8)	0,45 (0,5)	5,29	4,0	29,4	49,5
CZ ^S Co-Pd (0,5)	4,6 (4,8)	0,44 (0,5)	5,29	3,7	-	50,9
CZ ^S Co-Pt (0,6)	3,3 (4,8)	0,60 (1,0)	5,32	4,4	25,8	67,6

Les tailles de particules des oxydes mixtes correspondent à des nanoparticules (3,7 à 4,4 nm) alors que les tailles de particules de Co_3O_4 sont plus élevées (16 à 29 nm).

Tableau 15 : Caractéristiques des catalyseurs

II.3.1.2. Spectroscopie de photoélectrons X

La composition molaire de surface des catalyseurs à base de métaux nobles est présentée dans le Tableau 16. Le calcul du rapport Ce/Zr en surface montre que la stœchiométrie diffère en surface par rapport au bulk (où Ce/Zr = 1,33 en théorie). Une migration du cérium vers les couches superficielles est donc observée.

La proportion de métal noble en surface est comparable à celle du bulk dont la proportion molaire théorique de métal noble est de 0,25 %, mais relativement élevée pour CZ^{6} *Co-Rh* (0,5) et CZ^{6} *Co-Ru* (0,5). Il est à noter que la proportion de cobalt en surface (de 1,3 à 4,8%) est inférieure à la valeur théorique pour le bulk (de 3,9 à 4,2% selon que le catalyseur soit bimétallique ou monométallique), sauf pour CZ^{6} *Co-Rh* (0,5). Cela est en accord avec l'insertion partielle du cobalt au sein de la matrice de cérine-zircone.

Nom	Ce 3d	Zr 3d	ColZr	Co 2p	Rh 3d	Ru	Pd	Pt	0 1s
NOIL	(%)	(%)	Ce/ZI	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
CZ ^S Co mono.	69,5	8,8	7,9	2,0	-	-	-	-	19,8
CZ ^S Co-Ru (0,5)	66,2	8,1	8,1	2,9	-	0,8	-	-	22,1
CZ ^S Co-Rh (0,5)	56,8	8,9	6,3	4,8	0,7	-	-	-	22,5
CZ ^S Co-Pd (0,5)	66,3	8,2	8,1	2,4	-	-	0,4	-	22,7
CZ ^S Co-Pt (0,6)	59,7	12,5	4,8	1,3	-	-	-	0,3	26,2

Tableau 16 : Pourcentages molaires de surface des catalyseurs à base de métaux nobles

II.3.2. Variation de la teneur en rhodium

Des catalyseurs bimétalliques avec une teneur variable en rhodium (de 0,5 à 2,5% en masse, la proportion molaire totale de métaux, Co + Rh, restant constante), et un catalyseur monométallique au Rh ont été préparés par méthode sol-gel :

- oxyde mixte Ce₂Zr_{1,97}Rh_{0,03}O_{8-δ} noté CZ^S Rh(0,5) mono.
- oxyde mixte Ce₂Zr_{1,5}Co_{0,47}Rh_{0,03}O_{8-δ} noté CZ^S Co-Rh(0,5)
- oxyde mixte Ce₂Zr_{1,5}Co_{0,44}Rh_{0,06}O_{8-δ} noté CZ^S Co-Rh(1,0)
- oxyde mixte Ce₂Zr_{1,5}Co_{0,41}Rh_{0,09}O_{8-δ} noté CZ^S Co-Rh(1,5)
- oxyde mixte Ce₂Zr_{1,5}Co_{0,33}Rh_{0,17}O_{8-δ} noté CZ^S Co-Rh(2,5)

II.3.2.1. Analyse élémentaire, surface spécifique et diffraction des rayons X

Les compositions massiques réelles des catalyseurs (Tableau 17) sont relativement proches des valeurs théoriques, excepté pour CZ° Co-Rh (1,5) et CZ° Co-Rh (2,5), pour lesquels 1,5% et 3% de Rh étaient respectivement prévus.

Les surfaces spécifiques des catalyseurs (Tableau 17) sont comprises entre 49 et 61 m².g⁻¹, la valeur la plus faible correspond à la plus faible teneur en Rh et la valeur la plus élevée au catalyseur monométallique au Rh. Ces valeurs sont bien inférieures à la surface spécifique de la cérine-zircone stœchiométrique, ce qui pourrait être dû à la présence de Co_3O_4 et de métal noble en surface des catalyseurs bimétalliques.

Les diffractogrammes des catalyseurs au rhodium sont présentés Figure 27.



Figure 27 : Diffractogrammes des catalyseurs à base de rhodium, (a) CZ^{S} Rh mono., (b) CZ^{S} Co-Rh (0,5), (c) CZ^{S} Co-Rh (1,0), (d) CZ^{S} Co-Rh (1,5), (e) CZ^{S} Co-Rh (2,5), \blacklozenge : raie (311) Co₃O₄.

Une raie de faible intensité est détectée à $2\theta = 36.8^{\circ}$, correspondant à la raie (311) d'une phase cubique d'oxyde de cobalt (Co₃O₄, fiche JCPDS n° 43-1003), pour les catalyseurs *CZ*⁶ *Co-Rh*(0,5), *CZ*⁶ *Co-Rh*(1,0), *CZ*⁶ *Co-Rh*(1,5). Ceci indique qu'un rejet de cobalt hors de la structure fluorite est décelé pour les catalyseurs bimétalliques Co-Rh, sauf lorsque la teneur en Rh est la plus élevée et donc la teneur en Co la plus faible.

Nom	% mass. Co exp. (th.)	% mass. MN exp. (th.)	a (Å)	D (nm)	D Co₃O 4 (nm)	S (BET) (m ² .g ⁻¹)
CZ ^S Rh(0,5) mono.	-	0,45 (0,5)	5,.29	4,0	-	61,1
CZ ^s Co-Rh (0,5)	5,0 (4,8)	0,45 (0,5)	5,29	4,0	29,4	49,5
CZ ^S Co-Rh (1,0)	4,5 (4,5)	0,93 (1,0)	5,30	3,9	21,8	60,5
CZ ^S Co-Rh (1,5)	4,1 (4,2)	1,01 (1,5)	5,29	3,9	26,4	59,2
CZ ^s Co-Rh (2,5)	3,2 (3,3)	2,55 (3,0)	5, 29	3,7	-	56,4

Tableau 17 : Caractéristiques des catalyseurs au rhodium

Le paramètre de maille est du même ordre (5,29 Å) quelle que soit la teneur en rhodium.

La taille des particules d'oxyde mixte est de l'ordre de 4 nm et diminue légèrement lorsque la teneur en rhodium augmente. La taille des particules d'oxyde de cobalt est de l'ordre de 22 à 29 nm, ces particules sont donc plus grandes que celles observées sur les catalyseurs monométalliques au cobalt (5-14 nm).

II.3.2.2. Microscopie Electronique en Transmission

La microscopie électronique en transmission permet l'observation de la morphologie des catalyseurs, qui sont des solides divisés, à l'échelle nanométrique. L'analyse par spectrométrie EDX qui y est associée permet de déterminer la composition chimique du catalyseur à l'échelle locale (*cf.* Annexe I.8.).

Les clichés de microscopie électronique en transmission des catalyseurs CZ^{S} Co-Rh (0,5) et CZ^{S} Co-Rh (2,5) sont représentés Figure 28 et les analyses effectuées par EDX Figure 29.



Figure 28 : Clichés MET des catalyseurs (a) CZ^S Co-Rh (0,5) et (b) CZ^S Co-Rh (2,5)

Le cliché de CZ^{S} Co-Rh (2,5), avec un grossissement plus important (78000), permet de distinguer les particules d'oxyde mixte, malgré le faible contraste des oxydes de type cérine-zircone.



Figure 29 : Analyses EDX des catalyseurs : (a) CZ^{S} Co-Rh (0,5), (b) CZ^{S} Co-Rh (2,5). T : Valeur théorique, G : analyse globale, 1-4 : analyses locales.

Pour le catalyseur CZ^S Co-Rh (0,5), les analyses locales (réalisées avec une sonde de 14 nm) sont proches de la valeur théorique pour Ce, Zr, et Co, montrant la bonne homogénéité de l'oxyde mixte. La faible teneur en Rh n'a pas permis de déceler sa présence.

Pour CZ^S Co-Rh (2,5), la même tendance peut être observée pour Ce,Zr et Co, par contre il est à noter que le rhodium (en proportion suffisante pour être détecté) est réparti de façon inhomogène dans l'oxyde mixte.

II.3.2.3. Microscopie Electronique à Balayage

Les catalyseurs présentent globalement le même aspect. La taille des particules apparaît homogène pour l'ensemble des échantillons.

Des clichés représentatifs des catalyseurs dopés aux métaux nobles ont été sélectionnés et sont représentés sur la Figure 30.



Figure 30 : Clichés MEB des catalyseurs (a) CZ^SCo(5,0) mono. et (b) CZ^SCo-Rh(0,5).

II.3.2.4. Spectroscopie de photoélectrons X

La composition de surface des catalyseurs à teneur variable en rhodium est présentée dans le Tableau 18. Le calcul du rapport Ce/Zr en surface révèle un enrichissement de la surface en cérium, comme précédemment observé. La proportion de métal noble en surface est relativement élevée, tout particulièrement pour CZ^S Co-Rh (1,5), alors que le pourcentage molaire théorique de rhodium varie de 0,25 à 1,4. Il est à noter que la proportion de cobalt en surface (de 1,1 à 4,8%) est inférieure à la valeur théorique (qui varie de 3,9 à 2,75 avec l'augmentation de la teneur en rhodium, soit la diminution de la teneur en cobalt), sauf pour CZ^S Co-Rh (0,5), et diminue avec l'augmentation de la teneur en rhodium.

Nom	Ce 3d5/2 (%)	Zr 3d5/2 (%)	Ce/Zr	Co 2p3/2 (%)	Rh 3d5/2 (%)	O 1s (%)
CZ ^S Co-Rh (0,5)	56,8	8,9	6,3	4,8	0,7	22,5
CZ ^S Co-Rh (1,0)	64,2	8,4	7,7	2,0	4,4	21,1
CZ ^S Co-Rh (1,5)	65,9	7,0	9,4	1,9	5,2	20,1
CZ ^S Co-Rh (2,5)	70,2	9,9	7,1	1,1	1,7	10,0

Tableau 18 : Pourcentages molaires de surface des catalyseurs à base de rhodium

II.3.3. Réduction en température programmée

Le profil TPR du catalyseur bimétallique CZ^{S} Co-Rh (0,5) est comparé à ceux des catalyseurs monométalliques et à celui de la cérine-zircone stœchiométrique (Figure 31).

L'insertion de rhodium permet au catalyseur de commencer sa réduction dès 159°C (Figure 31-c). La réduction de Rh³⁺ en Rh⁰ à base température correspond à ce qui a été observé lors de précédents travaux.^[48] Cela permet également d'abaisser la température de réduction du cérium à 324 et 545°C. Pour le catalyseur bimétallique, la réduction commence également à basse température, avec un maximum de réduction à 200°C (Figure 31-d). Les températures des autres pics de réduction sont identiques à celles du catalyseur monométallique au Rh.



Figure 31 : Profils TPR des catalyseurs à base de métaux nobles, (a) CZ^{S} (58-42), (b) CZ^{S} Co mono., (c) CZ^{S} Rh mono., (d) CZ^{S} Co-Rh (0,5).

Les profils TPR des catalyseurs à base de divers métaux nobles sont présentés Figure 32.

Le dopage au ruthénium (Figure 32-a) permet de débuter la réduction dès 143°C avec un épaulement à 164°C, celui au palladium (Figure 32-c) conduit à un petit pic de réduction à 78°C alors qu'un maximum est observé à 187°C et le dopage au platine (Figure 32-d) conduit à un maximum de réduction à 152°C.

Les profils TPR des catalyseurs au rhodium en proportions variables sont présentés Figure 33.

L'augmentation de la teneur en rhodium des catalyseurs bimétalliques conduit à un abaissement de la température de réduction, à 118°C pour 1% de Rh (Figure 33-b), 145°C pour 1,5% (Figure 33-c) et 133°C pour 2,5% (Figure 33-d).



Figure 32 : Profils TPR des catalyseurs à base de métaux nobles, (a) CZ^S Co-Ru (0,5), (b) CZ^S Co-Rh (0,5) (c) CZ^S Co-Pd (0,5), (d) CZ^S Co-Pt (0,6).



Figure 33 : Profils TPR des catalyseurs à base de rhodium, (a) CZ^{S} Co-Rh (0,5), (b) CZ^{S} Co-Rh (1,0), (c) CZ^{S} Co-Rh (1,5), (d) CZ^{S} Co-Rh (2,5).

La consommation d'hydrogène des catalyseurs à base de métaux nobles est présentée dans le Tableau 19 et celle des catalyseurs à base de rhodium dans le Tableau 20.

Nom	Consommation d'hydrogène (mmol.g ⁻¹)					
Nom	totale (exp.)	pour la réduction du métal (th.)	pour la réduction du cérium			
CZ ^S (58-42)	1,72	-	1,43			
CZ ^S Co(5,0) mono.	3,02	1,07	1,74			
CZ ^S Co-Ru (0,5)	3,86	0,94	1,73			
CZ ^S Co-Rh (0,5)	3,53	1,05	1,73			
CZ ^S Co-Pd (0,5)	3,60	0,93	1,73			
CZ ^S Co-Pt (0,6)	3,50	0,67	1,73			

Tableau 19 : Consommation d'hydrogène des catalyseurs à base de métaux nobles.

Nom	Consommation d'hydrogène (mmol.g ⁻¹)					
Nom	totale (exp.)	pour la réduction du métal (th.)	pour la réduction du cérium			
CZ ^s Rh(0,5) mono.	2,73	0,07	1,69			
CZ ^s Co-Rh (0,5)	3,53	1,05	1,73			
CZ ^s Co-Rh (1,0)	2,74	1,01	1,73			
CZ ^s Co-Rh (1,5)	3,55	0,95	1,73			
CZ ^S Co-Rh (2,5)	3,29	0,99	1,72			

Tableau 20 : Consommation d'hydrogène des catalyseurs à base de rhodium.

Il est à noter que la proportion de cérium réduit augmente lorsqu'un métal est inséré dans la structure de cérine-zircone, d'autant plus lorsqu'un métal noble est ajouté au cobalt. L'augmentation de la réductibilité de la cérine avec l'introduction d'un métal noble peut être attribuée à l'effet de spillover, comme cela a été prouvé sur des catalyseurs de type Rh/CeO₂.^[49]

La consommation d'hydrogène élevée peut s'expliquer par la présence de carbonates en surface des catalyseurs, qui conduisent à une désorption de CO₂ lors de la montée en température de la TPR modifiant le signal TCD.

Cette désorption de CO₂ a pu être mise en évidence avec un spectromètre de masse, pour exemple le cas du catalyseur CZ^{s} Co-Rh (1,5) est présenté Figure 34.



Figure 34 : Signal MS enregistré lors de la TPR de 100 mg du catalyseur CZ^S Co-Rh (1,5).

La présence de carbonates en surface des catalyseurs est cohérente avec l'observation effectuée concernant les teneurs en cérium et en zirconium inférieures à la théorie.

Il ne serait donc pas pertinent de calculer un pourcentage de réductibilité du cérium, sans savoir quelle proportion du signal observé lors de la TPR est attribuable à la désorption de CO₂ et donc quelle proportion correspond à la consommation d'hydrogène.

II.3.4. Synthèse des résultats

En conclusion, l'ajout de métaux nobles permet d'améliorer la réductibilité de la cérine.

Les métaux nobles permettent d'abaisser les températures de réduction de l'oxyde mixte, le ruthénium, le rhodium, et le platine permettent d'augmenter considérablement la proportion de cérium réduit.

Une proportion de rhodium de 1,0% en masse permet d'obtenir une température de réduction la plus basse et une proportion de cérium réduit plus élevée.

II.4. Catalyseurs bimétalliques au cobalt et rhodium à base de cérine-zircone

II.4.1. Catalyseurs préparés par méthode pseudo sol-gel

Les catalyseurs bimétalliques au cobalt et au rhodium synthétisés selon la méthode dite « des propionates » ont été préparé avec chaque rapport Ce/Zr précédemment considéré et des teneurs en rhodium de 0,5 ou 1,0 % en masse :

- oxyde mixte Ce_{2,58}Zr_{0,90}Co_{0,49}Rh_{0,03}O_{8-δ} noté par la suite CZ^S(80-20) Co-Rh(0,5)
- oxyde mixte Ce_{2,57}Zr_{0,90}Co_{0,46}Rh_{0,07}O_{8-δ} noté par la suite CZ^S(80-20) Co-Rh(1,0)
- oxyde mixte Ce_{1,755}Zr_{1,755}Co_{0,46}Rh_{0,03}O_{8-δ} noté par la suite CZ^S(58-42)Co-Rh(0,5)
- oxyde mixte Ce_{0,54}Zr_{3,02}Co_{0,41}Rh_{0,03}O_{8-δ} noté par la suite CZ^S(20-80) Co-Rh(0,5)

Pour comparaison, les catalyseurs monométalliques au rhodium avec une teneur de 0,5% en masse ont également été synthétisés :

- oxyde mixte Ce_{2,94}Zr_{1,03}Rh_{0,03}O_{8-δ} noté par la suite CZ^S(80-20) Rh(0,5) mono.
- oxyde mixte Ce_{1,985}Zr_{1,985}Rh_{0,03}O_{8-δ} noté par la suite CZ^S(58-42) Rh(0,5) mono.
- oxyde mixte Ce_{0,60}Zr_{3,37}Rh_{0,03}O_{8-ō} noté par la suite CZ^S(20-80) Rh(0,5) mono.

II.4.1.1. Analyse élémentaire

Les analyses élémentaires sont comparées aux valeurs théoriques dans le Tableau 21.

Les teneurs en cérium et zirconium sont proches des valeurs théoriques, toujours légèrement inférieures comme cela a été précédemment observé.

Les teneurs en métaux de transition sont relativement proches des valeurs théoriques. Elles sont légèrement inférieures à la valeur visée pour les préparations par sol-gel, sauf pour CZ^{6} (80-20) Co-Rh(1,0) qui ne contient que 0,7 % de Rh au lieu de 1,1%.

Nom	Composition massique (%)	Ce	Zr	Co	Rh
C7 [§] (80-20) Rb(0.5) mono	théorique	64,6	14,7	-	0,57
	expérimentale	61,9	NA	-	0,45
C78 (80.20) Co. Ph(0.5)	théorique	59,9	13,6	4,8	0,53
$02^{\circ}(00^{\circ}20) 00^{\circ}(00,0)$	expérimentale	57,9	NA	4,64	0,43
C7S(80.20) Co Bb(1.0)	théorique	59,6	13,6	4,5	1,1
02* (00-20) 00-1(1(1,0)	expérimentale	57,8	12,6	4,29	0,70
C7S(58.42) Ph mono	théorique	47,1	30,7	-	0,57
62° (30°42) NITHONO.	expérimentale	44,3	NA	-	0,47
C78 (58 42) Co. Ph(0 5)	théorique	43,6	28,4	4,8	0,53
$62^{\circ}(30^{-4}2)$ 60^{-1} $Ri(0,3)$	expérimentale	41,9	NA	4,56	0,45
C7§ (20, 80) Pb(0, 5) mono	théorique	16,2	58,8	-	0,57
	expérimentale	Ce Zr Co 64,6 14,7 - tale 61,9 NA - 59,9 13,6 4,8 tale 57,9 NA 4,64 59,6 13,6 4,5 tale 57,8 12,6 4,29 47,1 30,7 - tale 43,6 28,4 4,8 tale 41,9 NA - 16,2 58,8 - - 15,0 54,4 4,8 - 15,0 54,4 4,8 -	0,48		
C78 (20-80) Co-Rh(0 5)	théorique	15,0	54,4	4,8	0,53
	expérimentale	14,4	NA	4,6	0,48

Tableau 21 : Composition des catalyseurs préparés par sol-gel.

II.4.1.2. Surface spécifique et diffraction des rayons X

Les surfaces spécifiques des catalyseurs bimétalliques (Tableau 22) sont relativement élevées, elles varient de 67 à 110 m².g⁻¹.

Les diffractogrammes des catalyseurs riches en cérine sont présentés Figure 35, ceux des catalyseurs à base de cérine-zircone stoechiométrique Figure 36, et ceux pauvres en cérine Figure 37.

Tous les catalyseurs présentent la même structure que l'oxyde mixte de cérinezircone de référence. Pour tous les catalyseurs bimétalliques, une raie correspondant à Co_3O_4 est détectée (Figure 35-b et c, Figure 36-b, Figure 37-b) comme pour les catalyseurs monométalliques au cobalt correspondants.



Figure 35 : Diffractogrammes des catalyseurs monométalliques et bimétalliques préparés par sol-gel, (a) CZ^{S} (80-20) Rh(0,5) mono., (b) CZ^{S} (80-20) Co-Rh(0,5) (c) CZ^{S} (80-20) Co-Rh(1,0), \blacklozenge : raie (311) $Co_{3}O_{4}$.



Figure 36 : Diffractogrammes des catalyseurs monométalliques et bimétalliques préparés par sol-gel, (a) CZ^{S} (58-42) Rh(0,5) mono., (b) CZ^{S} (58-42) Co-Rh(0,5), \blacklozenge : raie (311) Co₃O₄.



Figure 37 : Diffractogrammes des catalyseurs monométalliques et bimétalliques préparés par sol-gel, (a) CZ^{S} (20-80) Rh(0,5) mono., (b) CZ^{S} (20-80) Co-Rh(0,5), \blacklozenge : raie (311) Co₃O₄.

Les caractéristiques des catalyseurs sont présentées Tableau 22.

Comme cela a précédemment été constaté, l'insertion de cobalt entraîne une diminution du paramètre de maille, du fait de la contraction de la maille. Ainsi, le paramètre de maille des catalyseurs bimétalliques est inférieur à celui des catalyseurs monométalliques au rhodium.

Nom	a (Å)	D (nm)	D Co₃O₄ (nm)	S (BET) (m ² .g ⁻¹)
CZ ^S (80-20) Rh mono.	5,36	4,6	-	109,6
CZ ^S (80-20) Co-Rh (0,5)	5,35	4,5	17,6	77,8
CZ ^S (80-20) Co-Rh (1,0)	5,35	4,3	15,8	97,2
CZ ^s (58-42) Rh mono.	5,29	4,2	-	93,.6
CZ ^S (58-42) Co-Rh	5,27	3,8	5,0	75,0
CZ ^S (20-80) Rh mono.	5,17	5,0	-	66,7
CZ ^s (20-80) Co-Rh	5,16	3,9	13,1	90,6

Tableau 22 : Caractéristiques des catalyseurs préparés par sol-gel.

La taille des particules d'oxydes mixtes est de l'ordre de 4 nm, elle diminue légèrement avec la teneur en cérium.

La taille des particules d'oxyde de cobalt varie de 5 à 18 nm, elle est plus élevée pour les catalyseurs riches en cérine qui présentent un rejet de cobalt plus important.

II.4.1.3. Réduction en température programmée

Les profils TPR des catalyseurs monométalliques au rhodium sont présentés Figure 38.



Figure 38 : Profils TPR des catalyseurs monométalliques préparés par sol-gel, (a) CZ^{S} (80-20) Rh(0,5) mono., (b) CZ^{S} (58-42) Rh(0,5)mono., (c) CZ^{S} (20-80) Rh(0,5)mono.

Le pic intense et fin à basse température (de 123 à 155°C) correspond à la réduction du rhodium. L'intensité de ce pic diminuant avec la teneur en cérine de l'oxyde mixte (Figure 38- a à c), il peut être déduit qu'il correspond également à la réduction partielle de la cérine en surface du catalyseur, par effet spillover.

La réduction du rhodium (à basse température) diminue la température de réduction de la cérine grâce à l'effet spillover.

Les valeurs théoriques et expérimentales de consommation d'hydrogène sont présentées dans le Tableau 23.

	Consommation d'hydrogène (mmol.g ⁻¹)					
Nom	pour la réduction du métal (th.)	totale (exp.) TPR				
CZ ^S (80-20) Rh mono.	0,07	2,92				
CZ ^S (58-42) Rh mono.	0,07	2,38				
CZ ^S (20-80) Rh mono.	0,07	1,44				

Tableau 23 : Consommation d'hydrogène des catalyseurs sol-gel à base de cérine-zircone riche en cérine.

La consommation d'hydrogène de l'oxyde mixte augmente avec l'insertion de métaux nobles. Malgré l'erreur provenant de la perturbation du signal TCD par la désorption de CO₂ (Figure 39), il est possible de conclure que l'addition de rhodium permet d'augmenter significativement la réductibilité de la cérine.



Figure 39 : Signal MS correspondant à la TPD à 500°C du catalyseur CZ^S (80-20) Rh mono.

Les profils TPR des catalyseurs bimétalliques sont présentés Figure 40.



Figure 40 : Profils TPR des catalyseurs bimétalliques préparés par sol-gel, (a) CZ^{S} (80-20) Co-Rh(1,0), (b) CZ^{S} (80-20) Co-Rh(0,5), (c) CZ^{S} (58-42) Co-Rh(0,5), (d) CZ^{S} (20-80) Co-Rh(0,5).

La co-addition de cobalt et de rhodium à la cérine-zircone permet d'abaisser les températures de réduction de la cérine.

L'addition de rhodium, qui se réduit à basse température, en comparaison avec les catalyseurs monométalliques au cobalt, diminue la température de réduction de diverses espèces telles que l'oxyde de cobalt et la cérine.

Les valeurs théoriques et expérimentales de consommation d'hydrogène sont présentées dans le Tableau 24.

Marca	Consommation d'hydrogène (mmol.g ⁻¹)					
NOM	pour la réduction du métal (th.)	totale (exp.)				
CZ ^S (80-20) Co-Rh (1,0)	0,98	2,22				
CZ ^S (80-20) Co-Rh (0,5)	1,01	2,55				
CZ ^S (58-42) Co-Rh (0,5)	0,96	3,12				
CZ ^S (20-80) Co-Rh (0,5)	1,40	2,27				

Tableau 24 : Consommation d'hydrogène des catalyseurs sol-gel à base de cérine-zircone riche en cérine.

La consommation d'hydrogène des oxydes mixtes augmente lorsque la teneur en cérine diminue, exception faite de CZ^{6} (20-80) Co-Rh (0,5), comme cela avait été précédemment observé pour les oxydes mixtes de référence.

II.4.2. Catalyseurs préparés par imprégnation

Des catalyseurs correspondants aux catalyseurs sol-gel ont été préparés par imprégnation.

Des catalyseurs riches en cérine, contenant 0,5 à 1,0% en masse de rhodium :

- Co-Rh/Ce_{2,96}Zr_{1,04}O₈ préparé par co-imprégnation, noté CZ^R(80-20) + Co-Rh (0,5)
- Co-Rh/Ce_{2,96}Zr_{1,04}O₈ préparé par imprégnations successives, noté CZ^R(80-20) + Co + Rh (0,5)
- Co-Rh/Ce_{2,96}Zr_{1,04}O₈ préparé par imprégnations successives avec du nitrate de rhodium et une teneur en Rh de 0,5% en masse, noté CZ^R(80-20) + Co + Rh (0,5) ex NO₃
- Co-Rh/Ce_{2,96}Zr_{1,04}O₈ préparé par imprégnations successives avec du nitrate de rhodium et une teneur en Rh de 1,0% en masse, noté CZ^R(80-20) + Co + Rh (1,0) ex NO₃

Des catalyseurs à base de cérine-zircone stœchiométrique :

 Co-Rh/Ce₂Zr₂O₈ préparé par co-imprégnation, noté par la suite CZ^R(58-42) + Co-Rh(0,5)

- Co-Rh/Ce₂Zr₂O₈ préparé par imprégnations successives, noté par la suite CZ^R(58-42)
 + Co + Rh(0,5)
- Co-Rh/Ce₂Zr₂O₈ préparé par imprégnations successives avec du nitrate de rhodium, noté CZ^R(58-42) + Co + Rh(0,5) ex NO₃

Des catalyseurs pauvres en cérine :

- Co-Rh/_{Ce0,6}Zr_{3,4}O₈ préparé par co-imprégnation, noté CZ^R(20-80) + Co-Rh(0,5)
- Co-Rh/_{Ce0,6}Zr_{3,4}O₈ préparé par imprégnations successives, noté CZ^R(20-80) + Co + Rh(0,5)
- Co-Rh/_{Ce0,6}Zr_{3,4}O₈ préparé par imprégnations successives avec du nitrate de rhodium, noté CZ^R(20-80) + Co + Rh(0,5) ex NO₃

II.4.2.1. Analyse élémentaire

Les analyses élémentaires sont comparées aux valeurs théoriques dans le Tableau 25.

L'imprégnation de cobalt conduit à l'obtention d'une teneur en cobalt légèrement inférieure à celle attendue, sauf pour les catalyseurs préparés par imprégnation successives avec du nitrate de rhodium, ainsi pour $CZ^{R}(58-42) + Co + Rh(0,5) ex NO_{3}$, la teneur en cobalt est de 4,9% et pour $CZ^{R}(20-80) + Co + Rh(0,5) ex NO_{3}$ elle est de 5,3% pour des valeurs théoriques de 4,8%.

Les imprégnations avec de l'acétate de Rh conduisent à un catalyseur à faible teneur en Rh alors que les imprégnations avec du nitrate de Rh permettent l'obtention de catalyseurs avec des teneurs en Rh légèrement supérieures à celles attendues. Par exemple, pour $CZ^{R}(80-20) + Co + Rh(0,5)$ la teneur en Rh est de 0,30% et pour $CZ^{R}(80-20)$ + Co + Rh(0,5) ex NO_{3} elle est de 0,62% au lieu de 0,53% attendu pour les deux catalyseurs.

Nom	Composition massique (%)	Ce	Zr	Co	Rh
C7R(80-20) + Rh mono	théorique	64,6	14,7	-	0,57
$OZ^{(00-20)} \neq IAI III0II0.$	expérimentale			-	0,44
CZ ^R (80-20) + Co-Rh (0,5)	théorique	59,9	13,6	4,8	0,53
	expérimentale			3,3	0,27
$C7^{R}$ (80-20) + Co + Rb (0.5)	théorique	59,9	13,6	4,8	0,53
	expérimentale			4,2	0,30
$C7^{R}$ (80-20) + Co + Rh (0.5) ex NO ₂	théorique	59,9	13,6	4,8	0,53
	expérimentale			4,3	0,62
$C7^{R}$ (80-20) + Co + Rb (1.0) ex NO ₂	théorique	59,6	13,6	4,5	1,1
02 (00-20) + 00 + 111 (1,0) ex 1003	expérimentale	54,9	12,7	4,1	1,3
CZ ^R (58-42) + Rh mono.	théorique	47,1	30,7	-	0,57
	expérimentale				0,44
C7R(59(42)) + Co Ph(0(5))	théorique	43,6	28,4	4,8	0,53
$02^{-1}(30^{-4}2) \neq 00^{-1}(11(0,3))$	expérimentale			4,3	0,22
$C7^{R}$ (58-12) + Co + Rb (0.5)	théorique	43,6	28,4	4,8	0,53
	expérimentale			3,6	0,23
$C7^{R}$ (58-42) + Co + Rb (0.5) ex NO ₂	théorique	43,6	28,4	4,8	0,53
	expérimentale			4,9	0,61
C7R(20.80) + Pb(0.5) mono	théorique	16,2	58,8	-	0,57
$02^{-}(20^{-}00) + 1000^{-}(0,0) = 1000^{-}$	expérimentale			-	0,42
C7R (20-80) + Co-Rh (0.5)	théorique	15,0	54,4	4,8	0,53
$02^{-1}(20^{-00}) \neq 00^{-1}(11(0,3))$	expérimentale			4,3	0,22
C7 ^R (20-80) + Co + Rb (0.5)	théorique	15,0	54,4	4,8	0,53
02 (200) + 00 + 100 (0,0)	expérimentale			4,4	0,29
C7R (20-80) + Co + Rh (0.5) ex NO	théorique	15,0	54,4	4,8	0,53
	expérimentale			5,28	0,56

Tableau 25 : Composition des catalyseurs préparés par imprégnation.

II.4.2.2. Surface spécifique et diffraction des rayons X

Les surfaces spécifiques (Tableau 26), bien qu'inférieures à celles des supports du fait de la présence d'oxydes métalliques couvrant partiellement la surface, sont relativement élevées, de l'ordre de 56 à 110 m².g⁻¹.

Les diffractogrammes des catalyseurs bimétalliques riches en cérine préparés par imprégnation sont présentés Figure 41, ceux à base de cérine-zircone stoechiométrique Figure 42 et ceux pauvres en cérine Figure 43.



Figure 41 : Diffractogrammes des catalyseurs bimétalliques riches en cérine préparés par imprégnation, (a) CZ^{R} (80-20) + Co-Rh (0,5), (b) CZ^{R} (80-20) + Co + Rh (0,5), (c) CZ^{R} (80-20) + Co + Rh (0,5) *ex NO*₃, (d) CZ^{R} (80-20) + Co + Rh (1,0) *ex NO*₃, \blacklozenge : raie (311) Co₃O₄.



Figure 42 : Diffractogrammes des catalyseurs bimétalliques à base de cérine-zircone stœchiométrique préparés par imprégnation, (a) CZ^{R} (58-42) + Co-Rh, (b) CZ^{R} (58-42) + Co + Rh, (c) CZ^{R} (58-42) + Co + Rh *ex NO*₃, \blacklozenge : raie (311) Co₃O₄.



Figure 43 : Diffractogrammes des catalyseurs bimétalliques préparés par imprégnation, (a) CZ^{R} (20-80) + Co-Rh(0,5), (b) CZ^{R} (20-80) + Co + Rh(0,5), \blacklozenge : raie (311) Co₃O₄.

Les diffractogrammes des catalyseurs bimétalliques préparés par imprégnation correspondent à ceux des supports utilisés pour l'imprégnation.

Une raie est décelé à $2\theta \approx 36^{\circ}$, elle est attribuable à Co_3O_4 et est le signe de l'imprégnation de cobalt en surface des catalyseurs. La teneur en rhodium imprégné est trop faible pour qu'il soit possible de détecter une phase cristalline qui lui soit associée.

Les caractéristiques des catalyseurs préparés par imprégnation sont présentées dans le Tableau 26.

Nom	a (Å)	D (nm)	D Co₃O₄ (nm)	S (BET) (m ² .g ⁻¹)
CZ ^R (80-20) + Rh mono.	5,34	7,4	-	89,0
CZ ^R (80-20) + Co-Rh	5,34	7,3	11,6	78,7
CZ ^R (80-20) + Co + Rh	5,34	7,4	12,0	56,2
CZ ^R (80-20) + Co + Rh (0,5) <i>ex NO</i> ₃	5,34	7,4	11,3	76,7
CZ ^R (80-20) + Co + Rh (1,0) <i>ex NO</i> ₃	5,34	7,3	11,2	67,6
CZ ^R (58-42) + Rh mono.	5,28	6,5	-	82,6
CZ ^R (58-42) + Co-Rh	5,28	6,5	17,3	73,2
CZ ^R (58-42) + Co + Rh	5,28	6,5	12,6	77,7
CZ ^R (58-42) + Co + Rh <i>ex NO</i> ₃	5,28	6,5	12,7	70,2
CZ ^R (20-80) + Rh mono.	5,19	4,4	-	110,0
CZ ^R (20-80) + Co-Rh	5,18	4,1	10,1	113,3
CZ ^R (20-80) + Co + Rh	5,18	4,2	12,1	111,2
CZ ^R (20-80) + Co + Rh <i>ex NO</i> ₃	NA	NA	NA	88,9

Tableau 26 : Caractéristiques des catalyseurs préparés par imprégnation.

Le paramètre de maille d'une série de catalyseurs reste inchangé quelle que soit l'imprégnation réalisée.

La taille des particules de l'oxyde mixte de cérine-zircone est de l'ordre de 7,5 nm pour les catalyseurs riches en cérine, de l'ordre de 6,5 nm pour ceux à base de cérinezircone stœchiométrique et de l'ordre de 4 nm pour ceux pauvres en cérine.

La taille des particules d'oxyde de cobalt varie de 10 à 17 nm, indépendamment de la teneur en cérium des catalyseurs.

II.4.2.3. Réduction en température programmée

Les profils TPR des catalyseurs bimétalliques préparés par imprégnation sont présentés Figure 44.



Figure 44 : Profils TPR des catalyseurs bimétalliques préparés par imprégnation, (a) CZ^{R} (80-20) + Co + Rh(1,0) ex NO₃, (b) CZ^{R} (80-20) + Co + Rh(0,5) ex NO₃, (c) CZ^{R} (58-42) + Co + Rh(0,5) ex NO₃, (d) CZ^{R} (20-80) + Co + Rh(0,5) ex NO₃.

L'intensité du pic de réduction à basse température, correspondant à la réduction du rhodium est d'autant plus importante que la teneur en cérium l'est. Grâce à l'effet spillover, la surface de la cérine se réduit à basse température.

Nom	Consommation d'hydrogène (mmol.g-1)		
	pour la réduction du métal (th.)	totale (exp.) TPR	
CZ ^R (80-20) + Co + Rh (1,0) ex NO ₃	1,06	3,71	
CZ ^R (80-20) + Co + Rh (0,5) ex NO ₃	1,12	3,62	
CZ ^R (58-42) + Co + Rh (0,5) ex NO ₃	1,20	3,18	
CZ ^R (20-80) + Co + Rh (0,5) ex NO ₃	1,56	2,59	

Les valeurs théoriques et expérimentales de consommation d'hydrogène sont présentées dans le Tableau 27.

Tableau 27 : Consommation d'hydrogène des catalyseurs bimétalliques préparés par imprégnation.

La consommation d'hydrogène des catalyseurs diminue lorsque la teneur en cérine diminue. La part de consommation d'hydrogène attribuée à la réduction du métal augmentant lorsque la teneur en cérine diminue, il est possible de conclure que la réductibilité de la cérine augmente lorsque la teneur en cérine diminue comme cela avait précédemment été constaté, bien qu'il ne soit pas possible de quantifier la proportion de Ce³⁺, du fait de l'incertitude de la mesure, liée à la présence de carbonates.

II.4.3. Comparaison des catalyseurs préparés par sol-gel et par imprégnation

II.4.3.1. Structure

Les catalyseurs bimétalliques préparés par sol-gel présentent la même structure que les oxydes mixtes de cérine-zircone correspondants. La raie (311) de Co_3O_4 indique le rejet d'oxyde de cobalt. L'intensité de cette raie diminuant avec la teneur en cérium, cela confirme une meilleure insertion du cobalt avec la diminution de la teneur en cérine de l'oxyde mixte.

Les catalyseurs bimétalliques préparés par imprégnation présentent la même structure que le support de départ. La présence d'une raie associée à l'oxyde de cobalt confirme le dépôt de cobalt sous forme de Co_3O_4 en surface des catalyseurs.

Les surfaces spécifiques sont relativement élevées et du même ordre de grandeur que les catalyseurs soient préparés par méthode sol-gel (elles varient de 66 à 110 m².g⁻¹) ou par imprégnation (variation de 67 à 113 m².g⁻¹).

La taille des particules des catalyseurs préparés par sol-gel est de l'ordre de 4nm, alors que la taille des particules des catalyseurs préparés par imprégnation est de l'ordre de 6-7 nm pour les catalyseurs les plus riches en cérine et de l'ordre de 4 nm pour les catalyseurs pauvres en cérine.

II.4.3.2. Microscopie électronique

Les analyses par EDX de deux catalyseurs bimétalliques à base de cérine-zircone stœchiométrique significatifs sont présentés Figure 45.



Figure 45 : Analyses EDX des catalyseurs à base de cérine-zircone riche en cérine préparés par solgel et par imprégnation (a) CZ^{S} (58-42) Co-Rh (0,5), (b) CZ^{R} (58-42) + Co + Rh (0,5) *ex NO*₃. T : Valeur théorique, G : analyse globale, 1-4 : analyses locales.

La répartition du cobalt dans le catalyseur préparé par sol-gel (Figure 45-a) est relativement homogène et la teneur en cobalt expérimentale correspond à la valeur théorique. Le rhodium est en quantité trop faible pour être détecté.

Pour le catalyseur correspondant préparé par imprégnation (Figure 45-b), les analyses locales présentent des variations de la teneur en cobalt, supérieures ou inférieures à la valeur globale qui est légèrement inférieure à la valeur théorique. Le cobalt est donc réparti de façon inhomogène en surface du catalyseur. Quant à la teneur en rhodium, elle est supérieure à la valeur théorique mais n'est pas détectée lors des analyses locales ce qui laisse suggérer une répartition inhomogène ou sous forme de nanoparticules.

II.4.3.3. Réduction

L'insertion de métaux, plutôt que leur imprégnation permet d'augmenter la réductibilité de la cérine, tant en abaissant sa température de réduction qu'en augmentant son pourcentage de réduction.

Bien que l'imprégnation de rhodium permette d'améliorer la réductibilité de la cérine, grâce à l'effet spillover, l'imprégnation a un effet nettement moins bénéfique que l'insertion partielle de métaux.

III. Conclusion

La méthode pseudo sol-gel choisie lors de cette étude permet l'obtention de solutions solides de cérine-zircone, dans une large gamme de rapports Ce/Zr.

Cette méthode permet également l'insertion de cations de métaux de transition et a donc été utilisée pour préparer des catalyseurs bimétalliques à base de cobalt (jusqu'à 5% en masse) et de métaux nobles (de 0,5 à 2,5% en masse).

L'étude par diffraction des rayons X (DRX) a confirmé la conservation de la structure de la cérine-zircone correspondant au catalyseur bimétallique lors de l'ajout de métaux de transition et révélé le rejet d'oxyde de cobalt pour les catalyseurs riches en cérine.

L'étude de la spéciation du cobalt par des expériences de spectroscopie d'absorption X a permis de mettre en évidence l'insertion partielle du cobalt sous forme de cations Co^{2+} dans la maille de cérine-zircone et le rejet partiel d'oxyde de cobalt hors de la structure. Cette étude a permis de quantifier la proportion de cobalt qu'il est possible d'insérer dans une structure de cérine-zircone selon le rapport Ce/Zr : 4,25% en masse pour CZ(20-80), 2,75% pour CZ(58-42) et 2,0% pour CZ(80-20), le rejet de Co₃O₄ augmentant avec la teneur en cérium.

L'étude par réduction en température programmée (TPR) a permis de constater que cette insertion partielle de cobalt, ainsi que l'ajout de métaux nobles, amélioraient la réductibilité des oxydes mixtes, en abaissant à la fois les températures de réduction et en augmentant le pourcentage de réduction de la cérine.

Des catalyseurs correspondants ont été préparés par imprégnation.

Ces catalyseurs présentent des surfaces spécifiques relativement élevées, du même ordre que celles obtenues pour les catalyseurs préparés par sol-gel.

L'étude par DRX a montré la conservation de la structure du support de départ et la présence d'oxyde de cobalt en surface des catalyseurs. La taille des particules d'oxyde mixte

est de l'ordre de 4 à 7 nm, supérieure à la taille des particules d'oxydes mixtes préparés par sol-gel. La taille des particules d'oxydes de cobalt est de l'ordre de 10 à 17 nm.

L'étude par TPR a montré l'effet positif de l'imprégnation de métaux nobles sur la réductibilité de la cérine, mais dans une moindre mesure que l'insertion de métaux.

Références bibliographiques

- 1. G. Balducci, P. Fornasiero, R. Di Monte, J. Kaspar, S. Meriani, M. Graziani, An unusual promotion of the redox behaviour of CeO₂-ZrO₂ solid solutions upon sintering at high temperatures. Catalysis Letters, 1995. **33**(1): p. 193-200.
- 2. P. Fornasiero, R. Di Monte, G.R. Rao, J. Kaspar, S. Meriani, A. Trovarelli, M. Graziani, *Rh-Loaded CeO*₂-*ZrO*₂ *Solid-Solutions as Highly Efficient Oxygen Exchangers: Dependence of the Reduction Behavior and the Oxygen Storage Capacity on the Structural-Properties.* Journal of Catalysis, 1995. **151**(1): p. 168-177.
- 3. A. Adamski, E. Tabor, B. Gil, Z. Sojka, Interaction of NO and NO_2 with the surface of $Ce_xZr_{1-x}O_2$ solid solutions Influence of the phase composition. Catalysis Today, 2007. **119**: p. 114-119.
- G. Balducci, M.S. Islam, J. Kaspar, P. Fornasiero, M. Graziani, *Reduction Process in CeO*₂-MO and CeO₂-M₂O₃ Mixed Oxides: A Computer Simulation Study. Chemistry of Materials, 2003.
 15(20): p. 3781-3785.
- J.C. Vargas, S. Libs, A.C. Roger, A. Kiennemann, 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.
- 6. F. Romero-Sarria, J.C. Vargas, A.-C. Roger, A. Kiennemann, Hydrogen production by steam reforming of ethanol: Study of mixed oxide catalysts Ce₂Zr_{1.5}Me_{0.5}O₈: Comparison of Ni/Co and effect of Rh. Catalysis Today. **133-135**: p. 149-153.
- 7. R. Nedyalkova, D. Niznansky, A.-C. Roger, *Iron–ceria–zirconia fluorite catalysts for methane selective oxidation to formaldehyde.* Catalysis Communications 2009. **10**: p. 1875–1880.
- 8. V. Grover, S.V. Chavan, P.U. Sastry, A.K. Tyagi, *Combustion synthesis of nanocrystalline* $Zr_{0.80}Ce_{0.20}O_2$: *Detailed investigations of the powder properties.* Journal of Alloys and Compounds, 2007.
- 9. C. de Leitenburg, A. Trovarelli, J. Llorca, F. Cavani, G. Bini *The effect of doping CeO*₂ with *zirconium in the oxidation of isobutane.* Applied Catalysis A: General, 1996. **139**: p. 161-173.
- 10. C. Marcilly, P. Courty, B. Delmon, Journal of the American Ceramic Society, 1970. **53**: p.56-57.
- 11. J. Kašpar, P. Fornasiero, G. Balducci, R. Di Monte, N. Hickey, V. Sergo, *Effect of ZrO*₂ content on textural and structural properties of CeO₂-ZrO₂ solid solutions made by citrate complexation route. Inorganica Chimica Acta, 2003. **349**: p. 217-226.
- 12. A. Martínez-Arias, M. Fernández-García, V. Ballesteros, L.N. Salamanca, J.C. Conesa, C. Otero, J. Soria, *Characterization of High Surface Area Zr–Ce (1:1) Mixed Oxide Prepared by a Microemulsion Method.* Langmuir, 1999. **15**(14): p. 4796-4802.
- M. Thammachart, V. Meeyoo, T. Risksomboon, S. Osuwan, Catalytic activity of CeO₂-ZrO₂ mixed oxide catalysts prepared via sol-gel technique: CO oxidation. Catalysis Today, 2001. 68(1-3): p. 53-61.
- 14. A.S. Deshpande, M. Niederberger, *Synthesis of mesoporous ceria zirconia beads.* Microporous and Mesoporous Materials, 2007. **101**: p. 413-418.
- 15. J.L. Rehspringer, J.C. Bernier, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 1986. **72**.
- 16. J.L. Rehspringer, S. El Hadigul, S. Vilminot, P. Poix, J.C. Bernier, Organometallic processing for the elaboration of MgTiO3 and BaTiO3 ceramics, in Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics Wiley Interscience Pub. 1988. p. 925.
- 17. C. Petit, A. Kaddouri, S. Libs, A. Kiennemann, J. L. Rehspringer, P. Poix, J. Catal., 1993. 140.
- 18. M. Teymouri, C. Petit, E. Bagherzadeh, A. Kiennemann, Catal. Today, 1994. **21**.
- 19. A.-C. Roger, C. Petit, A.Kiennemann, Stud. Surf. Sci. Catal., 1996. **101B**.
- 20. A.-C. Roger, C. Petit, A. Kiennemann, *Effect of metallo-organic precursors on the synthesis of Sm-Sn pyrochlore catalysts: application to the oxidative coupling of methane.* Journal of Catalysis, 1997. **167**: p. 447-459.

- 21. H. Provendier, C. Petit, A.C. Roger, A. Kiennemann, *Influence of the precursors on the formation of a trimetallic defined structure. Application on Ni catalysts used for syngas obtention* Stud. Surf. Sci. Catal., 1998. **118**.
- 22. G. Sinquin, C. Petit, J.P. Hinderman, A. Kiennemann, *Study of the formation LaMO*₃ (*M=Co, Mn*) perovskites by propionates precursors: apllication to the catalytic destruction of the chlorinated VOCs. Catalysis Today, 2001. **70**.
- 23. J.C. Vargas, S. Libs, A.C. Roger, A. Kiennemann, Catalysis Today, 2005. 107-108.
- 24. F. Romero-Sarria, J.C. Vargas, A.C. Roger, A. Kiennemann, Hydrogen production by steam reforming of ethanol: Study of mixed oxide catalysts Ce₂Zr_{1.5}Me_{0.5}O₈: Comparison of Ni/Co and effect of Rh. Catalysis Today, 2008. **133-135**.
- 25. S. Rossignol, Y. Madier, D. Duprez, *Preparation of zirconia-ceria materials by soft chemistry*. Catalysis Today, 1999. **50**(2): p. 261-270.
- 26. S. Damyanova, B. Pawelec, K. Arishtirova, M. V. M.Huerta, J. L. G. Fierro, *Study of the surface and redox properties of ceria-zirconia oxides.* Applied Catalysis A: General, 2008. **337**(1): p. 86-96.
- 27. P. Fornasiero, G. Balducci, R. Di Monte, J. Kašpar, V. Sergo, G. Gubitosa, A. Ferrero, M. Graziani, *Modification of the Redox Behaviour of CeO2 Induced by Structural Doping with ZrO2.* Journal of Catalysis, 1996. **164**: p. 173–183.
- 28. E. Aneggi, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, A. Trovarelli, *Promotional effect of rare earths and transition metals in the combustion of diesel soot over CeO*₂ and CeO₂-ZrO₂. Catalysis Today, 2006. **114**: p. 40-47.
- 29. R.D. Shannon, *Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography.* Acta Crystallographica Section A, 1976. **32**: p. 751-767
- 30. A.R. Denton, N.W. Ashcroft, *Vegard's law.* Physical Review A, 1991. **43**(6): p. 3161-3164.
- 31. L. Vegard, *Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome.* Zeitschrift für Physik, 1921. **17**: p. 5.
- 32. L. Vegard, Z. Kristallogr., 1928. **67**.
- 33. A. Bensalem, J.C. Muller, F. Bozon-Verduraz, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1992. 88.
- 34. R. Li, S. Yabe, M. Yamashita, S. Momose, S. Yoshida, S. Yin, T. Sato, Mater. Chem. Phys., 2002. **75**: p. 39-44.
- 35. M. Mhamdi, E. Marceau, S. khaddar-Zine, A. Ghorbel, M. Che, Y. Ben Taarit, F. Villain, *Preparation of Co²⁺/ZSM5 Catalysts by Solid-State Reaction: Influence of the Precursor on Cobalt Speciation.* Z. Phys. Chem, 2005. **219**: p. 963-978.
- 36. H. Ben Boubaker, M. Mhamdi, E. Marceau, S. Khaddar-Zine, A. Ghorbel, M. Che, Y. Ben Taarit,
 F. Villain, *Effect of water on cobalt speciation during solid-state synthesis of Co²⁺/ZSM5 catalysts: Quantitative study by TPR and XAS.* Microporous and Mesoporous Materials, 2006.
 93: p. 62-70.
- 37. A.E. Nelson, K.H. Schulz, *Surface chemistry and microstructural analysis of Ce_xZr*_{1-x}O_{2-y} model *catalyst surfaces.* Applied Surface Science, 2003. **210**: 206-221.
- 38. F. Zhang, P. Wang, J. Koberstein, S. Khalid, Siu-Wai Chan, *Cerium oxidation state in ceria nanoparticles studied with X-ray photoelectron spectroscopy and absorption near edge spectroscopy*. Surface Science, 2004. **563**(74-82): p. 74-82.
- 39. P. Burroughs, A. Hammet, A. F. Orchard, G. Thornton, *Satellite structure in the X-ray photoelectron spectra of some binary and mixed oxides of lanthanum and cerium.* J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1976: p. 1686 1698.
- 40. S. Ricote, G. Jacobs, M. Milling, Y. Ji, P.M. Patterson, B.H. Davis, *Low temperature water-gas shift: Characterization and testing of binary mixed oxides of ceria and zirconia promoted with Pt.* Applied Catalysis A: General, 2006. **303**: p. 35-47.
- 41. K. Bak, L. Hilaire, *Quantitative XPS analysis of the oxidation state of cerium in Pt-CeO2/Al2O3 catalysts.* Applied Surface Science, 1993. **70-71**(Part 1): p. 191-195.

- 42. A.E. Hughes, J.D. Gorman, P. J. K. Patterson, R. Carter, *Unusual Peak Shifts in the Core Levels* of CeO₂ Films Deposited on Si(100). Surface and Interface Analysis, 1996. **24**: p. 634-640.
- 43. P. Granger, J.F. Lamonier, N. Sergent, A. Aboukais, L. Leclercq, G. Leclercq, *Investigation of* the intrinsic activity of $Zr_xCe_{1-x}O_2$ mixed oxides in the CO + NO reactions: influence of Pd incorporation. Topics in Catalysis, 2001. **16/17**: p. 89-94.
- 44. B. A. Sexton, A.E. Hughes, T. W. Turney, *An XPS and TPR study of the reduction of promoted cobalt-kieselguhr Fischer-Tropsch catalysts.* Journal of Catalysis, 1986. **97**(2): p. 390-406.
- 45. G. Jacobs, J.A. Chaney, P. M.Patterson, T. K. Das, B. H. Davis, *Fischer-Tropsch synthesis: study* of the promotion of Re on the reduction property of Co/Al2O3 catalysts by in situ *EXAFS/XANES of Co K and Re LIII edges and XPS*. Applied Catalysis A: General, 2004. **264**(2): p. 203-212.
- 46. M. Oku, Y. Sato, *In-situ X-ray photoelectron spectroscopic study of the reversible phase transition between CoO and Co3O4 in oxygen of 10-3 Pa*. Applied Surface Science, 1992. **55**(1): p. 37-41.
- 47. M.F.L. Johnson, J. Mooi, *Cerium dioxide crystallite sizes by temperature-programmed reduction.* Journal of Catalysis, 1987. **103**(2): p. 502-505.
- 48. C.Diagne, H. Idriss, A. Kiennemann, *Hydrogen production by ethanol reforming over Rh/CeO*₂-*ZrO*₂ catalysis. Catalysis Communications, 2002. **3**(12): p. 565-571.
- 49. S. Bernal, J.J. Calving, G. A. Cifredo, J. M. Rodríguez-Izquierdo, V. Perrichon, A. Laachir, *Reversibility of hydrogen chemisorption on a ceria-supported rhodium catalyst.* Journal of Catalysis, 1992. **137**(1): p. 1-11.
Chapitre III :

Synthèse et caractérisation des catalyseurs à base de

cérine-praséodyme-zircone

CHAPITRE III : SYNTHESE ET CARACTERISATION DES CATALYSEURS A BASE DE CERINE- PRASEODYME-ZIRCONE

Afin de tenter d'améliorer la réductibilité des oxydes mixtes, une partie du cérium a été substituée par du praséodyme, le couple Pr³⁺/Pr⁴⁺ pouvant en effet être responsable de la création de lacunes d'oxygène ayant un effet bénéfique sur la capacité de stockage de l'oxygène (OSC).^[1, 2]

Le praséodyme ayant un rayon ionique du même ordre que celui du cérium (Ce⁴⁺ : 0,97 Å, Pr⁴⁺ : 0,96 Å), supérieur à celui du zirconium, son introduction dans un oxyde mixte de cérine-zircone devrait permettre de stabiliser la structure cubique qui est plus favorable à la mobilité de l'oxygène que la structure tétragonale.^[3, 4]

Comme dans le chapitre précédent, les catalyseurs étudiés sont des oxydes mixtes auxquels sont ajoutés un métal de transition et/ou un métal noble, soit lors de la synthèse sol-gel soit par imprégnation.

Dans ce chapitre sera présentée la caractérisation de catalyseurs monométalliques et bimétalliques au cobalt et rhodium à base de cérine-praséodyme-zircone en proportions variables, préparés par sol-gel et par imprégnation. Ensuite, l'effet du métal de transition (Co, Fe, Mn) dans des catalyseurs monométalliques et bimétalliques sera évalué. Par la suite, des catalyseurs industriels seront caractérisés. Enfin, la caractérisation de catalyseurs présentant une teneur variable en cobalt sera étudiée afin de déterminer un optimum d'insertion.

I. Catalyseurs bimétalliques à base de cérine-praséodyme-zircone en proportions variables

Deux séries de catalyseurs à base de cérine-praséodyme-zircone présentant des rapports Ce/Pr/Zr différents ont été préparées et caractérisées.

I.1. Catalyseurs préparés par sol-gel

Des catalyseurs ont été préparés par méthode sol-gel, en substituant un tiers (en mole) du cérium d'une cérine-zircone stœchiométrique par du praséodyme :

- oxyde mixte Ce_{1,34}Pr_{0,66}Zr₂O₈ noté CPZ^S (39-19-42)
- oxyde mixte Ce_{1,17}Pr_{0,58}Zr_{1,75}Co_{0,50}O_{8-δ} noté CPZ^S (39-19-42) Co(5,0)
- oxyde mixte Ce_{1,17}Pr_{0,57}Zr_{1,75}Co_{0,45}Rh_{0,06}O_{8-δ} noté CPZ^S (39-19-42) Co-Rh(0,5)

Un catalyseur sans praséodyme (mais avec la même teneur en cérine) a également été synthétisé : l'oxyde mixte Ce_{1,34}Zr_{2,16}Co_{0,47}Rh_{0,03}O_{8-ō} noté **CZ^S(46,5-53,5) Co-Rh(0,5)**

Un catalyseur dans lequel le cobalt est substitué par du praséodyme a aussi été synthétisé : l'oxyde mixte $Ce_2Pr_{0,47}Zr_{1,5}Rh_{0,03}O_{8-\delta}$ noté **CZ^S Pr(10)-Rh(0,5)**

Des catalyseurs présentant un autre rapport Ce/Pr/Zr (correspondant au rapport utilisé pour des oxydes mixtes commerciaux) ont été préparés :

- oxyde mixte Ce_{2,35}Pr_{0,29}Zr_{1,36}O₈ noté CPZ^S (65-8-27)
- oxyde mixte Ce_{2,05}Pr_{0,25}Zr_{1,19}Co_{0,51}O_{8-δ} noté CPZ^S (65-8-27) Co(5,0) mono.
- oxyde mixte Ce_{2,32}Pr_{0,28}Zr_{1,34}Rh_{0,06}O_{8-ō} noté CPZ^S (65-8-27) Rh(1,0) mono.
- oxyde mixte Ce_{2,04}Pr_{0,25}Zr_{1,19}Co_{0,46}Rh_{0,06}O_{8-δ} noté CPZ^S (65-8-27) Co-Rh(1,0)
- Rh/Ce_{2,05}Pr_{0,25}Zr_{1,19}Co_{0,51}O_{8-δ} préparé par imprégnation de Rh sur un support préparé par sol-gel, noté *CPZ^s* (65-8-27) Co + Rh(1,0)

I.1.1.Analyse élémentaire

Les analyses élémentaires, comparées aux compositions théoriques des catalyseurs à base de cérine-praséodyme-zircone sont présentés Tableau 1. Les teneurs en cobalt sont proches des valeurs théoriques pour les deux séries de catalyseurs, bien que légèrement inférieures, exception faite de CPZ^S Co + Rh(1,0) pour lequel la teneur en Co est de 4,7% au lieu de 4,5%. Les teneurs en rhodium sont également très proches des valeurs attendues pour les deux séries, sauf lorsqu'il est imprégné sur un support préparé par sol-gel (0,36% au lieu de 1,1%).

Nom	Composition massique (%)	Ce	Pr	Zr	Co	Rh
CP7 ^S (39-19-42)	théorique	31,8	15,7	30,9	-	-
	expérimentale	28,4	15,8	29,1	-	-
CPZ ^S (39-19-42)Co(5,0)	théorique	32,7	16,2	23,8	5,1	-
	expérimentale	29,3	17,3	23,4	4,9	-
$CD7^{S}$ (20, 10, 42) Co. Bb(0, 5)	théorique	33,0	16,4	24,1	4,8	0,5
$O[Z] (00^{-10^{-4}Z}) O[C] (0,0)$	expérimentale	NA	NA	NA	4,8	0,56
C7 ^S (46 5-53 5) Co-Pb(0 5)	théorique	34,5	-	36,3	5,1	0,5
CZ (40,5-53,5) CO-RII(0,5)	expérimentale	35,0	-	NA	5,1	0,51
$C7^{S}$ D=(4.0) D=(0.5)	théorique	45,6	10,8	22,3	-	0,5
02 H (10)-KH(0,3)	expérimentale	43,6	10,3	20,9	-	0,51

Nom	Composition massique (%)	Ce	Pr	Zr	Co	Rh
CP78 (65.8.27)	théorique	52,9	6,5	20,0	-	-
01 2 (03-0-27)	expérimentale	NA	NA	NA	-	-
CPZ ^S (65-8-27) Co(5,0) mono.	théorique	48,8	6,0	18,4	5,1	-
	expérimentale	NA	NA	NA	4,8	-
CDZS Ph(1,0) mono	théorique	52,2	6,4	19,7	-	1,0
	expérimentale	NA	NA	NA	-	1,00
	théorique	48,4	6,0	18,3	4,5	1,1
GFZ° CO-RH(1,0)	expérimentale	NA	NA	NA	4,3	1,01
CPZ ^S Co + Rh(1,0)	théorique	48,4	6,0	18,3	4,5	1,1
	expérimentale	NA	NA	NA	4,7	0,36

Tableau 1 : Composition des catalyseurs de type CPZ^S (39-19-42) et CPZ^S (65-8-27).

I.1.2. Surface spécifique et diffraction des rayons X

I.1.2.1. Catalyseurs de type CPZ^S (39-19-42)

Les surfaces spécifiques (Tableau 2) des catalyseurs de type CPZ^{S} (39-19-42) varient de 40 à 82 m².g⁻¹. La surface spécifique du catalyseur CPZ^{S} (39-19-42) Co-Rh(0,5) est supérieure à celle du catalyseur correspondant sans praséodyme, CZ^{S} (46,5-53,5) Co-Rh(0,5), mais inférieure à celle d'un catalyseur à base de cérine-zircone stœchiométrique dont le cobalt est substitué par du praséodyme.

Les diffractogrammes des catalyseurs substitués au praséodyme révèlent la conservation de la structure fluorite lors de l'insertion de praséodyme (Figure 1).

Ceci est en accord avec une étude par DRX et Raman révélant la cristallisation selon une structure fluorite d'un oxyde mixte de composition $Ce_{0,3}Zr_{0,6}Pr_{0,1}O_2$ dont la composition est plutôt proche de celle de l'oxyde mixte considéré, $Ce_{0,34}Zr_{0,50}Pr_{0,16}O_2$.^[5]

Un rejet d'oxyde de cobalt est observé pour $CZ^{S}(46,5-53,5)$ Co-Rh(0,5).



Figure 1 : Diffractogrammes des catalyseurs substitués au Pr préparés par sol-gel, (a) CPZ^{S} (39-19-42), (b) CPZ^{S} (39-19-42) Co(5,0), (c) CPZ^{S} (39-19-42) Co-Rh(0,5), (d) CZ^{S} (46,5-53,5) Co-Rh(0,5), (e) CZ^{S} Pr(10)-Rh(0,5), \blacklozenge : raie (311) Co₃O₄.

Les caractéristiques des catalyseurs substitués au praséodyme sont présentées dans le Tableau 2. Le catalyseur CPZ^{S} (39-19-42) présente un paramètre de maille légèrement supérieur à celui de la cérine-zircone stœchiométrique correspondante du fait de la substitution du cérium par du praséodyme de rayon ionique supérieur si le praséodyme est sous forme de Pr^{3+} et Pr^{4+} comme dans l'oxyde $Pr_6O_{11}^{[6]}$ (Ce⁴⁺ : 0,97 Å, Pr^{3+} : 1,13 Å, Pr^{4+} : 0,96 Å).^[7] Comme pour les catalyseurs à base de cérine-zircone précédemment étudiés, l'ajout de cobalt conduit à une diminution du paramètre de maille. Le catalyseur CZ^{S} (46,5-53,5) Co-Rh(0,5) présente un paramètre de maille inférieur à ceux des catalyseurs de type CPZ^{S} (39-19-42) du fait de la plus faible teneur en cérium, alors que CZ^{S} Pr(10)-Rh(0,5) présente un paramètre de 1 fait de la plus forte teneur en praséodyme. La taille des particules est de l'ordre de 4 nm, comme pour les catalyseurs à base de cérine-zircone précédemment et révèle un rejet important d'oxyde de cobalt pour le catalyseur CZ^{S} (46,5-53,5) Co-Rh(0,5).

Nom	a (Å)	D (nm)	D Co 3 O 4 (nm)	S (BET) (m ² .g ⁻¹)
CPZ ^S (39-19-42)	5,30	3,6	-	39,5
CPZ ^S (39-19-42) Co(5,0)	5,29	4,2	ND	59,5
CPZ ^S (39-19-42) Co-Rh(0,5)	5,29	3,8	ND	82,2
CZ ^S (46,5-53,5) Co-Rh(0,5)	5,24	4,2	36,5	54,2
CZ ^S Pr(10)-Rh(0,5)	5,34	3,8	-	95,1

Tableau 2 : Caractéristiques des catalyseurs préparés, ND : non déterminé.

I.1.1.2. Catalyseurs de type *CPZ^S* (65-8-27)

Les surfaces spécifiques (Tableau 3) des catalyseurs de type CPZ^{S} (65-8-27) sont relativement élevées, elles varient de 78 à 115 m².g⁻¹. Elles sont supérieures aux surfaces spécifiques des catalyseurs de type CPZ^{S} (39-19-42).

Les diffractogrammes des catalyseurs substitués au praséodyme sont présentés Figure 2.

Le diffractogramme de CPZ^{S} (65-8-27) correspond à celui d'une structure fluorite, comme cela a été montré pour un catalyseur de composition relativement proche, $Ce_{0,6}Zr_{0,3}Pr_{0,1}O_2$.^[5] Les diffractogrammes des autres catalyseurs présentent les mêmes raies de diffraction et correspondent également à une structure fluorite.

La raie attribuable à du Co_3O_4 dénote un rejet partiel de cobalt de la structure pour les catalyseurs préparés par sol-gel.



Figure 2 : Diffractogrammes des catalyseurs à base de cérine-zircone substituée au praséodyme préparés par sol-gel, (a) CPZ^{S} , (b) CPZ^{S} Co(5,0) mono., (c) CPZ^{S} Rh(1,0) mono., (d) CPZ^{S} Co-Rh(1,0), (e) CPZ^{S} Co + Rh(1,0), \blacklozenge : raie (311) Co₃O₄.

Les mêmes observations que pour les catalyseurs de la série de cérine-zircone riche en cérine peuvent être effectuées. En effet, la structure fluorite est conservée après insertion de cations métalliques et un rejet d'oxyde de cobalt est observé. L'insertion partielle de Co se confirme par la diminution du paramètre de maille pour les catalyseurs à base de Co (Tableau 3). La taille des particules est de l'ordre de 4 nm, comme précédemment observé.

Nom	a (Å)	D (nm)	D Co₃O₄ (nm)	S (BET) (m ² .g ⁻¹)
CPZ ^S (65-8-27)	5,35	4,4	-	102,5
CPZ ^S (65-8-27) Co (5,0) mono.	5,33	3,9	17,0	78,3
CPZ ^s (65-8-27) Rh(1,0) mono.	5,35	4,2	-	114,8
CPZ ^S (65-8-27) Co-Rh (1,0)	5,33	4,0	17,9	87,5
CPZ ^S (65-8-27) Co + Rh (1,0)	5,33	4,0	23,7	71,6

Tableau 3 : Caractéristiques des catalyseurs préparés par sol-gel.

I.1.3. Spectroscopie de photoélectrons X

Les spectres XPS des niveaux d'énergie Ce 3d et Rh 3d sont présentés Figure 3.

Les pics et satellites du niveau Ce 3d sont décomposés en 8 pics, les pics auxquels est attribuée la lettre v appartiennent au niveau Ce 3d $_{5/2}$ et ceux auxquels est attribuée la lettre u au niveau Ce 3d $_{3/2}$.^[8-10]



Figure 3 : Spectres XPS des niveaux d'énergie Ce 3d (A) et Rh 3d (B) des catalyseurs à base de cérine-zircone préparés par sol-gel, (a) CPZ^S Rh(1,0) mono., (b) CPZ^S Co-Rh (1,0), (c) CPZ^S Co+Rh (1,0).

Les pourcentages atomiques métalliques de surface des catalyseurs sont présentés dans le Tableau 4. Comme observé pour d'autres séries de catalyseurs, il y a un enrichissement de la surface en cérine, sauf pour CPZ^S (65-8-27) Rh (1,0) mono. La proportion de cobalt en surface est inférieure à la valeur théorique pour le bulk (11,75 %) pour CPZ^S (65-8-27) Co-Rh (1,0) (3%) mais particulièrement élevée pour le catalyseur solgel qui a été imprégné au Rh puis recalciné (32%). Cela confirme l'insertion partielle du cobalt au sein de la structure fluorite (sauf traitement particulier). Il est d'autre part à noter que le catalyseur sol-gel imprégné de Rh présente une teneur en Rh en surface (4,5%) supérieure à celle des catalyseurs dans lequel le rhodium est inséré lors de la préparation par sol-gel (3,5%).

Le rapport Ce/Zr est plus élevé pour les catalyseurs bimétalliques, indiquant un enrichissement de la surface en cérine, il est plus élevé pour CPZ^{S} (65-8-27) Co-Rh (1,0) que pour CPZ^{S} (65-8-27) Co + Rh (1,0).

Nom	Ce 3d (%)	Pr 3d (%)	Zr 3d (%)	Ce/Zr	Co 2p (%)	Rh 3d (%)
CPZ ^S (65-8-27) Rh (1,0) mono.	34,1	7,7	57,4	0,6	-	0,8
CPZ ^S (65-8-27) Co-Rh (1,0)	60,4	16,3	16,8	3,6	3,0	3,5
CPZ ^S (65-8-27) Co + Rh (1,0)	32,3	13,9	17,0	1,9	32,3	4,5

Tableau 4 : Pourcentages atomiques métalliques de surface des catalyseurs à base de Co.

I.1.4. Réduction en température programmée

Concernant le praséodyme, l'étude d'oxydes mixtes PrO_y -CeO₂-ZrO₂ de structure cubique fluorite a prouvé que le praséodyme existe sous forme de Pr^{4+} et Pr^{3+} ,^[11] donc les échantillons contenant du Pr peuvent consommer davantage d'hydrogène du fait de la réduction de Pr^{4+} en Pr^{3+} .^[12]

Le praséodyme sera considéré comme un mélange de Pr⁴⁺ en Pr³⁺ dans les mêmes proportions que lorsqu'il est sous forme de Pr₆O₁₁, afin de déterminer la réduction des terres rares présentes dans les oxydes mixtes considérés.

Des travaux sur les oxydes mixtes Ce-Pr-O et Zr-Ce-Pr-O, préparés par sol-gel ou coprécipitation, ont montré que la substitution du Ce par du Pr conduit à des matériaux avec une haute capacité de stockage de l'oxygène (OSC). La présence simultanée de cations Pr³⁺ et Pr⁴⁺, qui induit des vacances d'oxygène, augmente significativement la mobilité d'oxygène.^[13] Cela se traduit par une augmentation de la réductibilité des catalyseurs synthétisés avec du Pr (abaissement de la température de réduction et augmentation de la consommation d'H₂).



Les profils TPR des catalyseurs au cobalt sont présentés Figure 4.

Figure 4 : Profils TPR des catalyseurs à base de cérine-zircone substituée au praséodyme à base de Co préparés par sol-gel, (a) CPZ^{S} , (b) CPZ^{S} Co(5,0) mono., (c) CPZ^{S} Rh(1,0) mono., (d) CPZ^{S} Co-Rh(1,0), (e) CPZ^{S} Co + Rh(1,0).

De même que pour les catalyseurs à base de cérine-zircone, l'insertion de métaux de transition dans l'oxyde mixte à base de praséodyme permet d'abaisser les températures de réduction (Figure 4). Ainsi, la cérine présente dans les catalyseurs monométalliques ou bimétalliques se réduit dans les premiers pics de réduction en dessous de 500°C (comme cela a été démontré par XANES *in situ, cf.* Chap. II-II.2.5.).

Les valeurs théoriques et expérimentales de consommation d'hydrogène sont présentées dans le Tableau 5.

Nom	Consommation d'hydrogène (mmol.g ⁻¹)					
Nom	pour la réduction du métal (th.)	totale (exp.)				
CPZ ^S	-	1,18				
CPZ ^S Co(5,0) mono.	0,97	2,86				
CPZ ^s Rh(1,0) mono.	0,15	2,11				
CPZ ^s Co-Rh(1,0)	1,00	3,03				
CPZ ^s Co + Rh(1,0)	0,94	3,15				

Tableau 5 : Consommation d'hydrogène des catalyseurs sol-gel à base de cérine-zircone substituée au Pr.

La consommation d'hydrogène augmente et donc la réductibilité de la cérine augmente avec l'insertion de métaux (Co et Rh).

Le signal correspondant à la désorption de CO₂, telle qu'il est possible de l'observer avec un spectromètre de masse, est présenté Figure 5 et permet de conclure que la surface des catalyseurs est recouverte de carbonates, comme cela avait été observé pour les catalyseurs à base de cérine-zircone.



Figure 5 : Signal MS correspondant à la TPD à 1000°C des catalyseurs (a) CPZ^S Rh (1,0) mono., (b) CPZ^S Co-Rh(1,0).

I.2. Catalyseurs préparés par imprégnation

Des catalyseurs correspondants aux catalyseurs de la série CPZ^S (65-8-27) ont été préparés par imprégnation, sur un support fourni par Rhodia (Ce_{2,35}Pr_{0,29}Zr_{1,36}O₈), noté **CPZ^R** (65-8-27) :

- Co/Ce_{2,35}Pr_{0,29}Zr_{1,36}O₈ préparé par imprégnation, noté CPZ^R (65-8-27) + Co(5,0) mono.
- Rh/Ce_{2,35}Pr_{0,29}Zr_{1,36}O₈ préparé par imprégnation, noté CPZ^R (65-8-27) + Rh(1,0) mono.
- Co-Rh/Ce_{2,35}Pr_{0,29}Zr_{1,36}O₈ préparé par co-imprégnation, noté CPZ^R (65-8-27) + Co-Rh(1,0)
- Co-Rh/Ce_{2,35}Pr_{0,29}Zr_{1,36}O₈ préparé par imprégnations successives, noté CPZ^R (65-8-27)

+ Co + Rh(1,0)

Co-Rh/Ce_{2,35}Pr_{0,29}Zr_{1,36}O₈ préparé par imprégnations successives avec du nitrate de rhodium, noté CPZ^R (65-8-27) + Co + Rh(1,0) ex NO₃

I.2.1. Analyse élémentaire, surface spécifique et diffraction des rayons X

Les analyses élémentaires, comparées aux compositions théoriques des catalyseurs substitués au praséodyme sont présentées Tableau 6. Les proportions de métaux de transition sont plus faibles que les valeurs attendues pour les catalyseurs préparés par imprégnation, sauf pour $CPZ^{R} + Co + Rh (1,0) ex NO_{3}$ pour lequel la teneur en cobalt est légèrement supérieure à la valeur attendue et celle en rhodium est égale à la valeur attendue.

Les surfaces spécifiques (Tableau 6) sont relativement élevées, elles varient de 80 à 100 m².g⁻¹. La valeur maximale est obtenue pour le support seul, après imprégnation de métaux en surface de ce support, la surface diminue logiquement.

Les diffractogrammes des catalyseurs préparés par imprégnation sont présentés Figure 6.



Figure 6 : Diffractogrammes des catalyseurs à base de cérine-zircone substituée au praséodyme préparés par imprégnation, (a) CPZ^{R} , (b) $CPZ^{R} + Co(5,0)$ mono., (c) $CPZ^{R} + Rh(1,0)$ mono., (d) $CPZ^{R} + Co-Rh(1,0)$, (e) $CPZ^{R} + Co + Rh(1,0)$, (f) $CPZ^{R} + Co + Rh(1,0)$ ex NO₃, \blacklozenge : raie (311) Co₃O₄.

Comme cela a été observé pour les catalyseurs à base de cérine-zircone, les diffractogrammes des catalyseurs préparés par imprégnation présentent les raies caractéristiques de la structure fluorite. Pour les catalyseurs au cobalt, une raie supplémentaire est observée correspondant à de l'oxyde de cobalt, indiquant que le cobalt imprégné est sous forme de Co_3O_4 .

Aucune phase associée au rhodium ne peut être observée du fait de la faible teneur en rhodium des catalyseurs (1 % en masse au maximum).

Nom	% mass. Co exp. (th.)	% mass. Rh exp. (th.)	a (Å)	D (nm)	D Co ₃ O ₄ (nm)	S (BET) (m ² .g ⁻¹)
CPZ ^R	-	-	5,33	6,0	-	100,2
CPZ ^R + Co (5,0) mono.	4,88 (5,1)	-	5,34	6,0	12,0	84,6
CPZ ^R + Rh mono.	-	0,35 (1,0)	5,34	6,2	-	97,6
CPZ ^R + Co-Rh (1,0)	4,39 (4,5)	0,33 (1,1)	5,33	6,1	12,8	84,9
CPZ ^R + Co + Rh (1,0)	3,95 (4,5)	0,37 (1,1)	5,34	6,1	13,6	87,1
CPZ ^R + Co + Rh (1,0) <i>ex NO</i> ₃	5,18 (4,5)	1,07 (1,1)	5,34	6,1	12,2	80,3

Les caractéristiques cristallographiques des catalyseurs sont présentées Tableau 6.

Tableau 6 : Caractéristiques des catalyseurs préparés par sol-gel.

Le paramètre de maille des catalyseurs ne présente que de faibles variations. La taille des particules d'oxyde mixte est de l'ordre de 6 nm, elle est supérieure à la taille des particules d'oxydes mixtes préparés par sol-gel qui est de l'ordre de 4 nm. La taille des particules d'oxyde de cobalt est de l'ordre de 12-13 nm, ce qui est inférieur à la taille des particules d'oxyde de cobalt présentes sur les catalyseurs préparés par sol-gel, indiquant que l'oxyde de cobalt est mieux dispersé sur les catalyseurs préparés par imprégnation.

I.3. Conclusion

Les catalyseurs à base de cérine-praséodyme-zircone cristallisent selon une structure fluorite, comme les catalyseurs à base de cérine-zircone riches en cérine, la taille des particules d'oxyde mixte est de l'ordre de 4 nm et la taille des particules des catalyseurs imprégnés est de l'ordre de 6 nm, les surfaces spécifiques sont également du même ordre de grandeur.

Comme pour les catalyseurs à base de cérine-zircone, l'insertion partielle et le rejet d'une partie du cobalt ont été observés.

Bien que la consommation d'hydrogène de l'oxyde mixte $CPZ^{S}(65-8-27)$ soit inférieure à celle de l'oxyde mixte $CZ^{S}(80-20)$, la consommation du catalyseur bimétallique $CPZ^{S}(65-8-27)Co-Rh(1,0)$ est nettement supérieure à celle du catalyseur correspondant riche en cérine $CZ^{S}(80-20)Co-Rh(1,0)$, ce qui peut être révélateur de la meilleure OSC de l'oxyde mixte.

II. Catalyseurs CPZ à base de divers métaux de transition (Fe, Mn)

L'étude présentée au chapitre précédent (*cf.* Chap. II) a révélé l'effet bénéfique de l'insertion d'un cation divalent, Co^{II}, sur la réductibilité de la cérine.

Comme il a aussi été prouvé que l'introduction de cations trivalents et de rayon ionique inférieur à celui du cérium pouvait avoir un effet bénéfique sur la structure et les propriétés (notamment en terme de réductibilité et d'OSC) de la cérine,^[14, 15] une nouvelle série de catalyseurs a été préparée en remplaçant le cobalt par du fer ou du manganèse (en conservant les mêmes pourcentages massiques en métal).

Des catalyseurs à base de fer ont été préparés par sol-gel :

- oxyde mixte $Ce_{2,04}Pr_{0,25}Zr_{1,18}Fe_{0,53}O_{8-\delta}$ noté par la suite *CPZ^S Fe(5,0) mono.*
- oxyde mixte $Ce_{2,}Zr_{0,}Fe_{0,49}Rh_{0,06}O_{8-\delta}$ noté par la suite **CPZ^S Fe(4,5)-Rh(1,0)**
- Rh_{0,06}/Ce_{2,04}Pr_{0,25}Zr_{1,18}Fe_{0,53}O_{8-δ} préparé par imprégnation sur un oxyde mixte préparé par sol-gel, noté par la suite CPZ^S Fe(4,5) + Rh(1,0)

Des catalyseurs à base de fer correspondants ont également été préparés par imprégnation d'acétate de fer :

- Fe_{0,53}/Ce_{2,35}Pr_{0,29}Zr_{1,36}O₈ préparé par imprégnation, noté par la suite CPZ^R + Fe(5,0)
 mono.
- $Fe_{0,49}$ -Rh_{0,06}//Ce_{2,35}Pr_{0,29}Zr_{1,36}O₈ préparé par co-imprégnation, noté par la suite **CPZ**^R + **Fe**(4,5)-Rh(1,0)
- Fe_{0,49}-Rh_{0,06}//Ce_{2,35}Pr_{0,29}Zr_{1,36}O₈ préparé par imprégnations successives, noté par la suite CPZ^R + Fe(4,5) + Rh(1,0)

Des catalyseurs à base de manganèse (de 3,0 à 5,0% en masse) ont été préparés par sol-gel :

- oxyde mixte Ce_{2,13}Pr_{0,26}Zr_{1,23}Mn_{0,38}O_{8-δ} noté CPZ^S Mn(3,5)
- oxyde mixte Ce_{2,12}Pr_{0,26}Zr_{1,23}Mn_{0,33}Rh_{0.06}O_{8-δ} noté CPZ^S Mn(3,0)-Rh(1,0)
- oxyde mixte Ce_{2,04}Pr_{0,25}Zr_{1,18}Mn_{0,53}O₈₋₅ noté CPZ^S Mn(5,0)
- oxyde mixte Ce_{2,03}Pr_{0,25}Zr_{1,18}Mn_{0,48}Rh_{0,06}O_{8-δ} noté CPZ^S Mn(4,5)-Rh(1,0)

II.1. Analyse élémentaire, surface spécifique et diffraction des rayons X

Les analyses élémentaires, comparés aux compositions théoriques des catalyseurs substitués au praséodyme à base de fer ou de manganèse sont présentées Tableau 7. Les teneurs en fer sont légèrement inférieures aux valeurs attendues, celles en manganèse sont proches des valeurs théoriques et celles en rhodium sont particulièrement faibles pour les deux types de catalyseurs.

Les surfaces spécifiques des catalyseurs au fer préparés par sol-gel sont plutôt élevées, de l'ordre de 102 à 114 m².g⁻¹ (Tableau 7). Après imprégnation de fer, les surfaces spécifiques des catalyseurs sont de l'ordre de 85 m².g⁻¹ alors que celle du support est de 100 m².g⁻¹. Les surfaces spécifiques des catalyseurs au manganèse préparés par sol-gel varient de 95 à 112 m².g⁻¹.

Les diffractogrammes des catalyseurs à base de Fe préparés par sol-gel (Figure 7) montrent la conservation de la structure fluorite et ne révèlent aucun rejet visible d'oxyde de fer, indiquant qu'il est inséré ou dispersé sous forme de nanoparticules. De précédents travaux au laboratoire ont démontré l'insertion du fer, sous forme d'ions Fe³⁺, au sein d'une matrice de cérine-zircone stœchiométrique,^[16] le fer semble aussi s'insérer dans la structure de cérine-praséodyme-zircone.



Figure 7 : Diffractogrammes des catalyseurs à base de fer préparés par sol-gel, (a) CPZ^{S} , (b) CPZ^{S} Fe (5,0) mono., (c) CPZ^{S} Fe-Rh (1,0), (d) CPZ^{S} Fe + Rh (1,0).



Figure 8 : Diffractogrammes des catalyseurs à base de fer préparés par imprégnation, (a) CPZ^{R} , (b) CPZ^{R} + Fe (5,0) mono., (c) CPZ^{R} + Fe-Rh (1,0), (d) CPZ^{R} + Fe + Rh (1,0).

Les diffractogrammes des catalyseurs à base de Fe préparés par imprégnation (Figure 8) ne permettent pas de distinguer la moindre phase d'oxyde de fer. Ceci laisse supposer que le fer est réparti sous forme de nanoparticules bien dispersées en surface du support.

Les diffractogrammes des catalyseurs à base de Mn préparés par sol-gel (Figure 9) montrent la conservation de la structure fluorite et ne révèlent aucun rejet visible d'oxyde de manganèse. L'insertion de Mn⁴⁺/Mn³⁺ dans des oxydes mixtes de cérine-zircone riches en cérine a été rapportée dans la littérature.^[17, 18]



Figure 9 : Diffractogrammes des catalyseurs à base de manganèse, (a) CPZ^{S} , (b) $CPZ^{S}Mn(3,5\%)$, (c) $CPZ^{S}Mn(3,0)$ -Rh(1,0), (d) $CPZ^{S}Mn(5,0)$, (e) $CPZ^{S}Mn(4,5)$ -Rh(1,0).

Les caractéristiques des catalyseurs à base de fer ou de manganèse sont également présentées dans le Tableau 7.

Le paramètre de maille des catalyseurs au fer préparés par sol-gel (5,33 Å) est inférieur à celui de l'oxyde mixte *CPZ^S (65-8-27)* (5,35 Å) indiquant une contraction de la maille qui peut être due à l'insertion de fer dans la maille de cérine-praséodyme-zircone. Les paramètres de maille des catalyseurs au fer préparés par imprégnation restent constants (5,33 Å), confirmant que le fer est imprégné en surface et non inséré dans le support. La diminution du paramètre de maille (de 5,35 à 5,34 ou 5,33 Å) lors de l'ajout de manganèse peut être attribuée à l'insertion de Mn dans la structure fluorite.

La taille des particules des catalyseurs au fer préparés par sol-gel est de l'ordre de 4 nm, celle des catalyseurs au fer préparés par imprégnation est de l'ordre de 6 nm, et celle des catalyseurs au manganèse préparés par sol-gel est de l'ordre de 3,5 nm.

Nom	% mass. Fe ou Mn exp. (th.)	% mass. Rh exp. (th.)	a (Å)	D (nm)	S (BET) (m ² .g ⁻¹)
CPZ ^S (65-8-27)	-	-	5,35	4,4	102,5
CPZ ^S (65-8-27) Fe (5,0) mono.	4,05 (5,1)	-	5,36	4,0	125,1
CPZ ^S (65-8-27) Fe-Rh (1,0)	3,72 (4,5)	0,83 (1,1)	5,33	3,9	105,5
CPZ ^S (65-8-27) Fe + Rh (1,0)	3,99 (4,5)	0,34 (1,1)	5,37	4,1	114,3
CPZ ^R (65-8-27)	-	-	5,33	6,0	100,2
CPZ ^R (65-8-27) + Fe (5,0) mono.	4,02 (5,1)	-	5,33	6,0	83,2
CPZ ^R (65-8-27) + Fe-Rh (1,0)	3,60 (4,5)	0,32 (1,1)	5,33	6,0	85,2
CPZ ^R (65-8-27) + Fe + Rh (1,0)	3,61 (4,5)	0,32 (1,1)	5,33	6,0	85,4
CPZ ^S (65-8-27) Mn(3,5%)	3,49 (3,5)	-	5,34	3,5	112,4
CPZ ^s (65-8-27) Mn(3,0%)-Rh(1%)	2,80 (3,0)	0,46 (1,1)	5,34	3,4	112,6
CPZ ^S (65-8-27) Mn(5,0%)	4,85 (5,0)	-	5,33	3,5	95,7
CPZ ^s (65-8-27) Mn(4,5%)-Rh(1%)	4,40 (4,5)	0,50 (1,1)	5,33	3,4	95,7

Tableau 7 : Caractéristiques des catalyseurs au fer et au manganèse

En conclusion, la préparation par méthode sol-gel permet l'insertion du fer ou du manganèse dans la structure de cérine-praséodyme-zircone.

L'imprégnation de fer conduit à l'obtention de nanoparticules d'oxyde de fer bien dispersées en surface du catalyseur.

II.2. Spectroscopie de photoélectrons X

Les spectres XPS des catalyseurs à base de fer sont présentés Figure 10.

La position de la bande attribuée à Fe 2p $_{3/2}$ à 708,1 eV pourrait correspondre à Fe²⁺ dans FeO, dont l'énergie de liaison d'un échantillon de référence a été mesurée à 709,8 eV.^[19] Cela pourrait aussi correspondre à Fe₃O₄, décomposé en 2/3 de Fe³⁺ et 1/3 de Fe²⁺ dont la valeur d'énergie de liaison est de 709,5 eV.^[20] Cependant, l'absence de pics satellites, situés au-delà de 715 eV ne permet pas de déterminer qu'il y a du fer sous forme de Fe³⁺.



Figure 10 : Spectres XPS des niveaux d'énergie Ce 3d (A) et Fe 2p (B) des catalyseurs à base de cérine-zircone préparés par sol-gel, (a) CPZ^S Fe-Rh(1,0), (b) CPZ^S Fe+Rh(1,0)

Les spectres XPS des catalyseurs à base de Mn sont présentés Figure 11.

Malgré une légère variation de l'énergie de liaison, de la bande Mn 2p $_{3/2}$, il est possible de l'attribuer à de l'oxyde de manganèse Mn $_3O_4$. Par exemple pour *CPZ*^S *Mn*(5,0) *mono.* (Figure 11-b) l'énergie de liaison est de 641,4 eV et la largeur du pic à mi-hauteur est de 4 eV, ce qui est en accord avec les données de la littérature.^[21]



Figure 1: Spectres XPS des niveaux d'énergie Ce 3d et Mn 2p des catalyseurs à base de cérinezircone préparés par sol-gel, (a) CPZ^{S} Mn(3,0)-Rh(1,0), (b) CPZ^{S} Mn(5,0) mono., (c) CPZ^{S} Mn(4,5)-Rh(1,0)

Les pourcentages atomiques des métaux de surface des catalyseurs sont présentés dans le Tableau 8.

La proportion de fer en surface (de l'ordre de 7 à 15% at.) est de l'ordre de la valeur théorique pour le bulk (12,25 %). Cela laisse supposer que le fer s'insère au sein de la structure fluorite. Il est d'autre part à noter que le catalyseur sol-gel imprégné de Rh présente une teneur en Rh en surface (7,9%) bien supérieure à celle du catalyseur dans lequel le rhodium est inséré lors de la préparation par sol-gel (1,9%).

La proportion de manganèse en surface (de 2 à 9% at.) est inférieure à la valeur théorique prévue dans le bulk (de 8,25 à 13,25% at.), ce qui laisse également supposer une bonne insertion du manganèse dans la maille de cérine-praséodyme-zircone.

Le rapport Ce/Zr est faible pour les catalyseurs au fer, indiquant un enrichissement de la surface en zirconium. Pour les catalyseurs au manganèse, sauf CPZ^{S} Mn(4,5)Rh(1,0), ce rapport est plus élevé et indique un enrichissement de la surface en cérium.

Nom	Ce 3d	Pr 3d	Zr 3d	Ce/Zr	Fe 2p	Mn 2p	Rh 3d
CPZ ^s Fe-Rh (1,0)	16,0	2,0	64,5	0,25	15,6	-	1,9
CPZ ^S Fe + Rh (1,0)	5,7	54,8	24,4	0,23	7,2	-	7,9
CPZ ^s Mn(3,5)Rh(1,0)	52,0	10,3	31,2	1,66	-	4,9	1,6
CPZ ^S Mn(5,0)	51,4	10,5	29,1	1,77	-	9,0	-
CPZ ^S Mn(4,5)Rh(1,0)	15,5	3,4	73,3	0,21	-	2,4	5,4

Tableau 8 : Pourcentages atomiques de surface des catalyseurs à base de Fe ou Mn

II.3. Réduction en température programmée

II.3.1. Catalyseurs au fer

Les profils TPR des catalyseurs à base de fer préparés par sol-gel sont présentés Figure 12.



Figure 12 : Profils TPR des catalyseurs à base de fer préparés par sol-gel, (a) CPZ^{S} , (b) CPZ^{S} Fe (5,0) mono., (c) CPZ^{S} Fe-Rh (1,0), (d) CPZ^{S} Fe + Rh (1,0).

L'insertion de fer (Figure 12-b) et de rhodium (Figure 12-c) conduit à l'abaissement des températures de réduction de l'oxyde mixte, de façon comparable à ce qui a été observé

pour les catalyseurs bimétalliques à base de cobalt. L'imprégnation de rhodium sur le catalyseur au fer (Figure 12-d) ne permet pas d'obtenir les mêmes effets sur la réductibilité du cérium, d'autant que le catalyseur bimétallique ainsi préparé ne contient que 0,3% de Rh au lieu de 0,8% dans l'équivalent sol-gel.

En considérant que le fer est inséré dans la structure sous forme de Fe (III), la consommation d'hydrogène nécessaire à la réduction du Fe et/ou du Rh est comparée à la valeur expérimentale dans le Tableau 9.

Nom	Consommation d'hydrogène (mmol.g ⁻¹)				
Nom	pour la réduction du métal (th.)	totale (exp.)			
CPZ ^S	-	1,18			
CPZ ^s Fe (5,0) mono.	0,73	2,55			
CPZ ^s Fe-Rh (1,0)	0,79	3,96			
CPZ ^S Fe + Rh (1,0)	0,69	3,17			

Tableau 9 : Consommation d'hydrogène des catalyseurs sol-gel à base de cérine-zircone substituée au Pr à base de Fe.

La consommation d'hydrogène augmentant, la réductibilité de la cérine augmente avec l'insertion de fer, bien qu'il ne soit pas possible de la quantifier du fait de l'incertitude de la mesure du signal TCD. Pour le catalyseur préparé par imprégnation de rhodium sur un catalyseur au fer, la réductibilité est plus faible que pour le catalyseur sol-gel correspondant, cela peut s'expliquer par la plus faible teneur en rhodium et par une interaction métal - oxyde mixte plus faible due à une méthode de préparation différente.

L'insertion de fer ou de cobalt conduit à une augmentation de la réductibilité de la cérine du même ordre, mais celle-ci est légèrement plus importante avec le fer qu'avec le cobalt, bien qu'il soit montré que l'augmentation du processus de réduction du couple Ce⁴⁺/Ce³⁺ est plus prononcé avec un dopant divalent qu'avec un dopant trivalent.^[15]

II.3.2. Catalyseurs au manganèse



Les profils TPR des catalyseurs à base de manganèse sont présentés Figure 13.



L'insertion de manganèse et de rhodium (Figure 13-b et c) abaisse la température de réduction de l'oxyde mixte de cérine-oxyde de praséodyme-zircone (Figure 13-a) comme cela a été précédemment observé dans les cas du Co et du Fe.

En émettant l'hypothèse selon laquelle le manganèse est inséré dans la structure sous forme de Mn (III), la consommation d'hydrogène nécessaire à la réduction du Mn et/ou du Rh est comparée à la valeur expérimentale dans le Tableau 10.

Norr	Consommation d'hydrogène (mmol.g ⁻¹)					
Nom	pour la réduction du métal (th.)	totale (exp.) TPR				
CPZ ^s	-	1,18				
CPZ ^s Mn(3,0%)Rh(1%)	0,83	2,57				
CPZ ^s Mn(4,5%)Rh(1%)	1,37	2,60				

Tableau 10 : Consommation d'hydrogène des catalyseurs sol-gel bimétalliques à base de cérinezircone substituée au Pr au Mn.

La consommation d'hydrogène des catalyseurs augmentant, la réductibilité de la cérine augmente avec 3% de Mn, et dans une moindre mesure avec 4,5% de Mn pour les catalyseurs bimétalliques.

Les valeurs de consommation d'hydrogène étant nettement inférieures à celles obtenues avec l'insertion de cobalt et de fer, il est possible d'en conclure que le manganèse n'améliore que très légèrement la réductibilité de la cérine, son effet étant nettement moins bénéfique que celui du cobalt et du fer.

II.3.3. DRX après TPR

Les diffractogrammes des catalyseurs au fer après TPR sont présentés Figure 14 et comparés à celui de l'oxyde mixte brut.

L'apparition d'une raie de fer métallique prouve la réduction du fer lors de la TPR.



Figure 14 : Diffractogrammes après TPR des catalyseurs à base de cérine-zircone substituée au praséodyme au fer, (a) CPZ^{S} brut, (b) CPZ^{S} Fe (5,0) mono., (c) CPZ^{S} Fe-Rh(1,0), • : Fe⁰.

Les diffractogrammes des catalyseurs au manganèse après TPR sont présentés Figure 15 et comparés à celui de l'oxyde mixte brut.



Figure 15 : Diffractogrammes après TPR des catalyseurs à base de cérine-zircone substituée au praséodyme au manganèse, (a) CPZ^{S} brut, (b) CPZ^{S} Mn(3,5%), (c) CPZ^{S} Mn(5,0%), Δ : MnO.

La présence de raies attribuables à l'oxyde de manganèse (MnO, fiche JCPDS : 75-1090) est le signe de la réduction du manganèse, a priori présent sous forme de Mn(III) dans l'oxyde mixte.

En conclusion, l'insertion de fer permet d'améliorer la réductibilité de la cérine de manière comparable à l'effet de l'insertion du cobalt. Par contre, l'insertion de manganèse n'améliore que légèrement la réductibilité de la cérine, la substitution du cobalt par le manganèse ne semble donc pas bénéfique.

III. Catalyseurs CPZ industriels

Des catalyseurs ont été enduits sur monolithe par FAURECIA en vue de les tester sur banc de gaz synthétiques au centre de recherches de PSA.

Une barbotine (ou slurry), consistant en un mélange du catalyseur initial (le support $CPZ^{R}(65-8-27)$ fourni par Rhodia ou le catalyseur $CPZ^{S}(65-8-27)Co(5,0)mono$. synthétisé à grande échelle) avec un précurseur de rhodium et de l'alumine gamma en suspension, a servi à enduire ces monolithes, a été séchée puis calcinée à 550°C (la température de calcination des monolithes).

La poudre ainsi récupérée constitue un catalyseur :

- Rh/Ce_{2.35}Pr_{0.29}Zr_{1.36}O₈/Al₂O₃ noté par la suite CPZ^R(65-8-27)+ Rh(1,0)^F mono.
- Rh/Ce_{2,05}Pr_{0,25}Zr_{1,19}Co_{0,51}O₈₋₀/Al₂O₃ noté par la suite CPZ^S(65-8-27) Co(5,0) + Rh(1,0)^F

III.1.Analyse élémentaire

Les valeurs de l'analyse élémentaire sont présentées dans le Tableau 11.

Les teneurs en rhodium des catalyseurs sont légèrement supérieures aux valeurs visées.

La proportion d'alumine dans le slurry ayant conduit à $CPZ^{S}(65-8-27)$ $Co(5,0) + Rh(1,0)^{F}$ étant un peu inférieure à la valeur attendue, les proportions en terres rares et métaux de transition sont un peu supérieures aux valeurs théoriques.

Nom	Composition massique (%)	Ce	Pr	Zr	Co	Rh	AI
CPZ ^R + Rh(1,0) ^F mono.	théorique	39,2	4,8	14, 8	-	0,8	13,2
	expérimentale	41,8	4,6	15,6	-	0,9	13,4
CPZ ^S Co(5,0) + Rh(1,0) ^F	théorique	36,3	4,5	13,8	3,4	0,8	13,2
	expérimentale	38,2	4,6	16,7	4,6	0,88	9,8

Tableau 11 : Composition des catalyseurs industriels.

III.2.Surface spécifique et diffraction des rayons X

La surface spécifique de $CPZ^{R} + Rh(1,0)^{F}$ mono. est légèrement diminuée (de 100,2 à 91,7 m².g⁻¹) alors que celle de CPZ^{S} $Co(5,0) + Rh(1,0)^{F}$ est drastiquement diminuée (de 78,3 à 28,0 m².g⁻¹), probablement du fait du recouvrement de la surface par de l'aluminate de cobalt (Tableau 12).

Les diffractogrammes des catalyseurs industriels sont présentés Figure 16.



Figure 16 : Diffractogrammes des catalyseurs à base de cérine-zircone substituée au praséodyme préparés de façon industrielle, (a) $CPZ^{R}(65-8-27) + Rh(1,0)^{F}$ mono., (b) $CPZ^{S}(65-8-27) Co(5,0) + Rh(1,0)^{F}$, \diamond : $CoAl_{2}O_{4}$, Δ : γ -Al₂O₃.

La présence d'alumine gamma est relevée pour les deux catalyseurs. Pour le catalyseur au cobalt (Figure 16-b), de l'aluminate de cobalt s'est formé par réaction entre l'alumine et l'oxyde de cobalt rejeté de la structure de cérine-zircone.

Les caractéristiques des catalyseurs sont présentées Tableau 12.

Le paramètre de maille est quasiment inchangé après le traitement subi par les catalyseurs (le paramètre de maille initial étant de 5,33 Å).

La taille des particules d'oxyde mixte est du même ordre de grandeur (6 nm), alors qu'elle était de 3,9 pour CPZ^{S} Co(5,0) mono. La taille des particules d'aluminate de cobalt présent en surface de $CPZ^{S}(65-8-27)$ $Co(5,0) + Rh(1,0)^{F}$ est de 14,7 nm, ce qui correspond à la taille des particules d'oxyde de cobalt relevé sur le catalyseur correspondant $CPZ^{S}(65-8-27)$ Co(5,0)-Rh(1,0)

Nom	a (Å)	D (nm)	D CoAl₂O₄ (nm)	S (BET) (m ² .g ⁻¹)
CPZ ^R + Rh(1,0) ^F mono.	5,34	6,7	-	91,7
CPZ ^S Co(5,0) + Rh(1,0) ^F	5,33	6,0	14,7	28,0

Tableau 12 : Caractéristiques des catalyseurs

III.3.Microscopie électronique



Les analyses locales de ces catalyseurs sont présentés Figure 17.

Figure 17 : Analyses EDX des catalyseurs (a) $CPZ^{R} + Rh(1,0)^{F}$ mono. (0,5) et (b) CPZ^{S} Co(5,0) + $Rh(1,0)^{F}$.

La répartition de l'alumine n'est pas homogène. Les teneurs en cérium, praséodyme, zircone présentent des variations par rapport à la valeur théorique. Pour CPZ^{S} $Co(5,0) + Rh(1,0)^{F}$, la répartition du cobalt est variable, bien que la proportion globale corresponde à la théorie. Le rhodium est réparti de façon inhomogène.

En conclusion, afin d'éviter la formation d'aluminate de cobalt, il est nécessaire d'éviter le rejet de cobalt et donc d'optimiser la teneur en cobalt pour que tout le cobalt ajouté soit inséré dans la structure de cérine-praséodyme-zircone.

IV. Optimisation de la teneur en Co dans les catalyseurs CPZ

Afin de déterminer la teneur optimale en cobalt (c'est-à-dire la teneur maximale pouvant être insérée dans la maille de cérine-praséodyme-zircone, sans conduire au moindre rejet d'oxyde de cobalt), une extrapolation des résultats obtenus par XAS sur les différents oxydes mixtes de cérine-zircone et présentés au Chap. II (section II.2.5., Figure 20) a été réalisée, en fonction du pourcentage molaire de terre rare contenu dans l'oxyde mixte ou du rayon ionique moyen de cet oxyde mixte. Elle a conduit à l'hypothèse de l'insertion de 2,25% en masse de cobalt dans un oxyde mixte de type CPZ^S(65-8-27), (Figure 18).



Figure 18 : Teneur en Co inséré dans un oxyde mixte, en fonction du pourcentage molaire de terre rare et du rayon ionique moyen.

En vue de vérifier cet optimum d'insertion du cobalt, le catalyseur contenant 2,25% en masse de cobalt a été synthétisé. Il est comparé au catalyseur contenant 5,0% de cobalt et à un catalyseur contenant une proportion intermédiaire : 3,5% de cobalt.

Les catalyseurs monométalliques et bimétalliques (contenant 1,0% de rhodium en masse) correspondants avec une teneur en cobalt variable sont les suivants, pour rappel figurent également des catalyseurs à plus forte teneur en Co :

- oxyde mixte Ce_{2.21}Pr_{0.27}Zr_{1.28}Co_{0.24}O_{8-δ} noté CPZ^S Co(2,25) mono.
- oxyde mixte Ce_{2,21}Pr_{0,27}Zr_{1,28}Co_{0,18} Rh_{0.06}O_{8-δ} noté CPZ^S Co(1,75)-Rh(1,0)
- oxyde mixte Ce_{2,14}Pr_{0,26}Zr_{1,24}Co_{0,35}O_{8-δ} noté CPZ^S Co(3,5) mono.
- oxyde mixte Ce_{2,13}Pr_{0,26}Zr_{1,23}Co_{0,31}Rh_{0,06}O_{8-δ} noté CPZ^S Co(3,0)-Rh(1,0)
- oxyde mixte Ce_{2,05}Pr_{0,25}Zr_{1,19}Co_{0,51}O_{8-δ} noté CPZ^S Co(5,0) mono.
- oxyde mixte Ce_{2,04}Pr_{0,25}Zr_{1,19}Co_{0,46}Rh_{0,06}O_{8-δ} noté CPZ^S Co(4,5)-Rh(1,0)

IV.1. Analyse élémentaire

Les analyses élémentaires, comparés aux compositions théoriques des catalyseurs substitués au praséodyme à base de cobalt sont présentés Tableau 13.

Les teneurs en cérium, praséodyme et zircone sont légèrement inférieures aux valeurs théoriques, du fait de la présence d'impuretés comme cela avait été remarqué pour les catalyseurs à base de cérine-zircone (*cf.* Chap. II).

Les teneurs en cobalt sont relativement proches des valeurs attendues, alors que la teneur en rhodium est inférieure de près d'un quart de la valeur théorique sauf pour CPZ^{s} (65-8-27) Co(4,5)-Rh(1,0).

Les rapports Ce/Pr/Zr/Co correspondent aux rapports théoriques, les catalyseurs préparés par sol-gel correspondent bien à ceux qui étaient attendus, les écarts entre les valeurs expérimentales et théoriques sont dus à la présence d'impuretés en surface des catalyseurs.

Nom	Composition massique (%)	Ce	Pr	Zr	Co	Rh
CPZ ^S Co(2,25) mono.	théorique	51,1	6,3	19,3	2,25	-
	expérimentale	46,6	6,0	17,9	2,06	-
CPZ ^S Co(1,75)-Rh(1,0)	théorique	50,7	6,3	19,2	1,75	1,0
	expérimentale	47,9	6,1	17,7	1,62	0,79
CPZ ^S Co(3,5) mono.	théorique	50,1	6,2	18,9	3,5	-
	expérimentale	45,9	5,9	17,5	3,2	-
CPZ ^s Co(3,0)-Rh(1,0)	théorique	49,7	6,1	18,7	3,0	1,0
	expérimentale	47,3	6,0	17,6	2,80	0,66
CPZ ^S Co(5,0) mono.	théorique	48,8	6,0	18,4	5,1	-
	expérimentale	NA	NA	NA	4,82	-
CPZ ^s Co(4,5)-Rh(1,0)	théorique	48,4	6,0	18,3	4,5	1,1
	expérimentale	NA	NA	NA	4,25	1,0

Tableau 13 : Composition des catalyseurs préparés.

IV.2. Surface spécifique et diffraction des rayons X

La surface spécifique (Tableau 14) des catalyseurs au cobalt est relativement élevée, elle varie de 75 à 102 m².g⁻¹.

Les diffractogrammes des catalyseurs monométalliques (Figure 19) et bimétalliques (Figure 20) à base de Co révèlent un rejet visible d'oxyde de cobalt pour des teneurs de 5% et 4,5% en masse, respectivement.



Figure 19 : Diffractogrammes des catalyseurs à base de Co préparés par sol-gel, (a) CPZ^{S} Co(2,25) mono., (b) CPZ^{S} Co(3,5) mono., (c), CPZ^{S} Co(5,0) mono., \blacklozenge : raie (311) Co₃O₄.



Figure 20 : Diffractogrammes des catalyseurs à base de Co préparés par sol-gel, (a) CPZ^{S} Co(1,75)-Rh(1,0), (b) CPZ^{S} Co(3,0)-Rh(1,0), (d) CPZ^{S} Co(4,5)-Rh(1,0), \bigstar : raie (311) Co₃O₄.

Les caractéristiques des catalyseurs monométalliques et bimétalliques sont présentées dans le Tableau 14. La diminution du paramètre de maille (de 5,35 à 5,34 ou 5,33 Å) lors de l'ajout de cobalt peut être attribuée à l'insertion de Co (II) dans la structure fluorite.

La taille des particules d'oxyde mixte est de l'ordre de 4 nm, comme pour les catalyseurs à base de cérine-zircone précédemment étudiés (*cf.* Chap. II). La taille des particules d'oxyde de cobalt est de l'ordre de 17-18 nm, comme précédemment observé.

Nom	a (Å)	D (nm)	D Co 3 O 4 (nm)	S (BET) (m ² .g ⁻¹)
CPZ ^S	5,35	4,5	-	102
CPZ ^S Co(2,25) mono.	5,34	4,1	-	85
CPZ ^S Co(1,75)-Rh(1,0)	5,34	4,1	-	75
CPZ ^S Co(3,5) mono.	5,34	3,8	-	80
CPZ ^S Co(3,0)-Rh(1,0)	5,34	3,6	-	83
CPZ ^S Co(5,0) mono.	5,33	4,0	17,9	88
CPZ ^S Co(4,5)-Rh(1,0)	5,33	3,9	17,0	78

Tableau 14 : Caractéristiques des catalyseurs

IV.3. Réduction en température programmée

Les profils TPR des catalyseurs monométalliques à base de cobalt sont présentés Figure 21.



Figure 21 : Profils TPR des catalyseurs monométalliques à base de cérine- praséodyme-zircone préparés par sol-gel, (a) CPZ^{S} Co(2,25) mono., (b) CPZ^{S} Co(3,5) mono., (c) CPZ^{S} Co(5,0) mono.
Le profil TPR du catalyseur ne contenant qu'une faible proportion de cobalt (Figure 21-a) correspond à la réduction d'un oxyde mixte dans lequel le cobalt est parfaitement inséré. A partir de 3,5% de Co (Figure 21-b), un nouveau pic apparait (à 230°C). Pour 5% de Co (Figure 21-c), plusieurs pics correspondant à la réduction de l'oxyde de cobalt présent en surface du catalyseur sont visibles, entre 173 et 422°C.

Lorsque la proportion de cobalt augmente, la température de réduction du pic à haute température est abaissée, de 637 à 584°C, sauf pour 5% de Co où le cobalt est majoritairement présent sous forme de Co_3O_4 .

Les valeurs théoriques et expérimentales de consommation d'hydrogène sont présentées dans le Tableau 15.

No	Consommation d'hydrogène (mmol.g ⁻¹)		
Nom	pour la réduction du métal (th.)	totale (exp.) TPR	
CPZ ^s Co(2,25) mono.	0,38	2,36	
CPZ ^S Co(3,5) mono.	0,60	2,50	
CPZ ^S Co(5,0) mono.	0,97	2,86	

Tableau 15 : Consommation d'hydrogène des catalyseurs sol-gel monométalliques à base de cérinezircone substituée au Pr au Co.

Bien que la consommation d'hydrogène augmente avec la teneur en cobalt, la réductibilité de la cérine varie dans l'ordre inverse, la consommation d'hydrogène nécessaire pour la réduction du métal augmentant, avec une valeur maximale pour une teneur en cobalt de 2,25%.

Les profils TPR des catalyseurs bimétalliques à base de cobalt sont présentés Figure 22.



Figure 22 : Profils TPR des catalyseurs bimétalliques à base de cérine-zircone substituée au praséodyme préparés par sol-gel, (a) CPZ^{S} Co(1,75)-Rh(1,0), (b) CPZ^{S} Co(3,0)-Rh(1,0), (c) CPZ^{S} Co(4,5)-Rh(1,0).

Les températures de réduction augmentent avec la teneur en cobalt, les principaux pics de réduction se situant à 120 et 298°C pour une teneur en cobalt optimisée à 1,75% (Figure 22-a) et à 180 et 337°C pour une teneur en Co élevée de 4,5% (Figure 22-c).

Les valeurs théoriques et expérimentales de consommation d'hydrogène sont présentées dans le Tableau 17.

Nom	Consommation d'hydrogène (mmol.g ⁻¹)		
Nom	pour la réduction du métal (th.)	totale (exp.) TPR	
CPZ ^s Co(1,75)-Rh(1,0)	0,32	3,08	
CPZ ^s Co(3,0)-Rh(1,0)	0,47	3,68	
CPZ ^s Co(4,5)-Rh(1,0)	1,00	3,03	

Tableau 17 : Consommation d'hydrogène des catalyseurs sol-gel bimétalliques à base de cérinepraséodyme-zircone au Co.

Même si la consommation d'hydrogène augmente avec la teneur en cobalt, comme la proportion d'hydrogène consommé pour la réduction du cobalt augmente, le pourcentage de réductibilité de la cérine diminue. Le maximum de réductibilité est observé pour une teneur en cobalt de 1,75%.

V. Synthèse des résultats

Les oxydes mixtes de type cérine-praséodyme-zircone cristallisent en une structure fluorite, comme cela était le cas des oxydes mixtes de cérine-zircone contenant plus de 50% de cérine (*cf.* Chapitre II). La surface spécifique des oxydes mixtes synthétisés au laboratoire et commerciaux est de l'ordre de 100 m².g⁻¹. Les paramètres de maille sont, respectivement, de 5,35 et 5,33 Å et la taille des particules de 4,4 et 6,0 nm.

L'introduction de cations de métaux de transition (Co, Fe, Mn) ne modifie pas cette structure fluorite mais entraîne une contraction de la maille de cérine-praséodyme-zircone (avec un paramètre de maille de l'ordre de 5,33-5,34 Å), la taille des particules d'oxyde mixte varie de 3,4 à 4,0 nm. La surface spécifique des catalyseurs bimétalliques est de l'ordre de 85-95 m².g⁻¹.

La réductibilité de la cérine est améliorée par l'introduction de ces cations de métaux de transition, mais dans une moindre mesure avec le manganèse, comparé au cobalt et au fer.

Comme un rejet d'oxyde de cobalt est observé pour les catalyseurs contenant 5% de cobalt et que la présence d'aluminate de cobalt est détectée pour le catalyseur industriel correspondant, la proportion de cobalt a été optimisée.

Les catalyseurs à faible teneur en cobalt présentent une surface spécifique de l'ordre de 75-85 m².g⁻¹, un paramètre de maille de 5,34 Å, et une taille de particules de l'ordre de 4 nm.

Bien qu'il ne soit pas possible de détecter de phase d'oxyde de cobalt en deçà de 4,5% en masse de Co, la meilleure réductibilité est obtenue avec le catalyseur CPZ° (65-8-27) Co(2,25) et le catalyseur bimétallique correspondant CPZ° (65-8-27) Co(1,75)-Rh(1,0). Ceci confirme que cette teneur en cobalt correspond à l'optimum pour lequel le cobalt est entièrement inséré sous forme de Co²⁺.

Références bibliographiques

- 1. A. Trovarelli, Structural and Oxygen Storage/Release Properties of CeO₂-Based Solid Solutions. 1999. p. 263 284.
- 2. S. Rossignol, C. Descorme, C. Kappenstein, D. Duprez, *Synthesis, structure and catalytic properties of Zr–Ce–Pr–O mixed oxides.* J. Mater. Chem. , 2001. **10**: p. 2587-2592.
- 3. J. A. Rodriguez, J.C. Hanson, J.Y. Kim, G. Liu, A. Iglesias-Juez, M. Fernández-García, *Properties* of CeO₂ and Ce_{1-x}Zr_xO₂ Nanoparticles: X-ray Absorption Near-Edge Spectroscopy, Density Functional, and Time-Resolved X-ray Diffraction Studies. The Journal of Physical Chemistry B, 2003. **107**(15): p. 3535-3543.
- 4. B.M. Reddy, A. Khan, P. Lakshmanan, M. Aouine, S. Loridant, J.C. Volta, *Structural Characterization of Nanosized CeO*₂-*SiO*₂, *CeO*₂-*TiO*₂, *and CeO*₂-*ZrO*₂ *Catalysts by XRD, Raman, and HREM Techniques.* The Journal of Physical Chemistry B, 2005. **109**(8): p. 3355-3363.
- 5. J. Liu, Z. Zhao, C. Xu, A. Duan, L. Wang, S. Zhang, *Synthesis of nanopowder Ce-Zr-Pr oxide solid solutions and their catalytic performances for soot combustion.* Catalysis Communications, 2007. **8**(3): p. 220-224.
- 6. C. K. Narula, L.P. Haack, W. Chun, H. W. Jen, G. W. Graham, *Single-Phase PrO_y-ZrO₂ Materials and Their Oxygen Storage Capacity: A Comparison with Single-Phase CeO₂-ZrO₂, PrO_y-CeO₂, and PrO_y-CeO₂-ZrO₂ Materials. The Journal of Physical Chemistry B, 1999. 103(18): p. 3634-3639.*
- 7. R.D. Shannon, *Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography.* Acta Crystallographica Section A, 1976. **32**: p. 751-767.
- 8. A.E. Nelson, K.H. Schulz, *Surface chemistry and microstructural analysis of Ce_xZr_{1-x}O_{2-y} model catalyst surfaces*, Applied Surface Science, 2003. **210** (3-4): p.206-221.
- 9. F. Zhang, P. Wang, J. Koberstein, S. Khalid, Siu-Wai Chan, *Cerium oxidation state in ceria nanoparticles studied with X-ray photoelectron spectroscopy and absorption near edge spectroscopy*. Surface Science, 2004. **563**(1-3): p. 74-82.
- 10. S. Ricote, G. Jacobs, M. Milling, Y. Ji, P.M. Patterson, B.H. Davis, *Low temperature water-gas shift: Characterization and testing of binary mixed oxides of ceria and zirconia promoted with Pt.* Applied Catalysis A: General, 2006. **303** (1): p. 35-47.
- C.K. Narula, L. P. Haack, W. Chun, H. W. Jen, G. W. Graham, Single-Phase PrOy-ZrO2 Materials and Their Oxygen Storage Capacity: A Comparison with Single-Phase CeO2-ZrO2, PrOy-CeO2, and PrOy-CeO2-ZrO2 Materials. The Journal of Physical Chemistry B, 1999. 103(18): p. 3634-3639.
- A. Bueno-López, I. Such-Basáñez, C. Salinas-Martínez de Lecea, *Stabilization of active Rh₂O₃ species for catalytic decomposition of N₂O on La-, Pr-doped CeO₂. Journal of Catalysis, 2006.
 244(1): p. 102-112.*
- 13. J. Mikulova, S. Rossignol, F. Gérard, D. Mesnard, C. Kappenstein, D. Duprez, *Properties of cerium-zirconium mixed oxides partially substituted by neodymium: Comparison with Zr-Ce-Pr-O ternary oxides.* Journal of Solid State Chemistry, 2006. **179**(8): p. 2511-2520.
- F. J. Pérez-Alonso, M.L. Granados, M. Ojeda, P. Terreros, S. Rojas, T. Herranz, J. L. G. Fierro, M. Gracia, J. R. Gancedo, *Chemical Structures of Coprecipitated Fe-Ce Mixed Oxides*. Chemistry of Materials, 2005. 17(9): p. 2329-2339.
- G. Balducci, M.S. Islam, J. Kašpar, P. Fornasiero, M. Graziani, *Reduction Process in CeO*₂-MO and CeO-M₂O₃ Mixed Oxides: A Computer Simulation Study. Chemistry of Materials, 2003.
 15(20): p. 3781-3785.
- 16. R. Nedyalkova, D. Niznansky, A.-C. Roger, *Iron–ceria–zirconia fluorite catalysts for methane selective oxidation to formaldehyde*. Catalysis Communications 2009. **10**: p. 1875–1880.

- 17. C. de Leitenburg, D. Goi, A. Primavera, A. Trovarelli, G. Dolcetti, *Wet oxidation of acetic acid catalyzed by doped ceria*. Applied Catalysis B: Environmental 1996. **11**: p. 29-35.
- D. Terribile, A. Trovarelli, C. de Leitenburg, A. Primavera, G. Dolcetti, *Catalytic combustion of hydrocarbons with Mn and Cu-doped ceria-zirconia solid solutions*. Catalysis Today 1999. 47: p. 133-140.
- 19. P. C. J. Graat, M.A.J. Somers, *Simultaneous determination of composition and thickness of thin iron-oxide films from XPS Fe 2p spectra*. Applied Surface Science, 1996. **100-101**: p. 36-40.
- 20. C. R. Brundle, T.J. Chuang, K. Wandelt, *Core and valence level photoemission studies of iron oxide surfaces and the oxidation of iron*. Surface Science, 1977. **68**: p. 459-468.
- 21. S. Ardizzone, C.L. Bianchi, D. Tirelli, Mn_3O_4 and γ -MnOOH powders, preparation, phase composition and XPS characterisation. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1998. **134**(3): p. 305-312.

Chapitre IV :

Réactivité et mécanisme

CHAPITRE IV : REACTIVITE ET MECANISME

Les tests catalytiques sont réalisés selon les conditions définies par l'application du reformage d'essence dans un système EGR, avec des contraintes de composition de flux réactionnel et de température. La proportion d'hydrocarbure à co-ajouter à l'effluent gazeux recirculé afin d'obtenir un mélange gazeux contenant 10 à 15 % d'hydrogène est déterminée par simulation thermodynamique.

Dans ce chapitre seront présentés, dans un premier temps, les calculs thermodynamiques, le bâti et le système analytique employé pour les tests. Puis les tests catalytiques réalisés avec les catalyseurs étudiés dans les chapitres précédents (*cf.* Chap. II & III) seront présentés et discutés. Enfin un mécanisme réactionnel sera proposé sur la base d'une évaluation séparée des réactions d'oxydation, de reformage à sec et de vaporeformage, puis une étude par spectroscopie *operando*.

I. Tests catalytiques

L'hydrocarbure employé pour les tests catalytiques est une molécule modèle de l'essence : l'isooctane (2,2,4-triméthylpentane).

La composition des gaz présents dans le flux réactionnel est imposé par la composition de l'effluent gazeux d'un moteur à essence : $12 \% CO_2 + 13,5 \% H_2O + 1 \% O_2 + 4 \% N_2$ (soit 5% air) + Ar.

La température de réaction doit s'inscrire dans la gamme de températures accessibles dans le système EGR ($T_{max} = 540-560$ °C).

I.1. Calculs thermodynamiques

La composition correspondant à l'équilibre thermodynamique en fonction de la température a été obtenue par simulation (minimisation de l'énergie de Gibbs) réalisée à l'aide du logiciel ProSim Plus[™].

Le modèle NRTL (Non-Random Two Liquid), mis au point par Renon et Prausnitz^[1] qui repose sur l'expression de l'énergie interne de mélange en fonction des compositions locales, a été choisi pour cette étude car il est adapté à la représentation des mélanges contenant de l'eau et des hydrocarbures.^[2] Le système thermodynamique considéré consiste en les réactifs suivants :

2,2,4-triméthylpentane (isooctane), eau, dioxyde de carbone, oxygène, azote, argon

et en les produits suivants, susceptibles de se former avec les réactifs en présence, et réactifs susceptibles n'être pas complètement convertis :

2,2,4-triméthylpentane (isooctane), eau, dioxyde de carbone, oxygène, éthane, éthylène, propane, propène, n-butane, trans-2-butène, isobutène, cis-2-butène, hydrogène, méthane, monoxyde de carbone, azote, argon.

Il est à noter que l'azote est présent en faible quantité en plus d'un autre gaz inerte (Ar) car il sert d'étalon interne.

Les fractions molaires des constituants utilisées pour ces calculs sont définies par le fonctionnement du moteur à essence et correspondent à l'effluent gazeux auquel est coajouté de l'isooctane : x % isooctane + 12 % CO_2 + 13,5 % H_2O + 1 % O_2 + 4 % N_2 + Ar

La proportion d'isooctane a été modifiée, variant de 1,2 à 3,6 % mol, la variation étant compensée par la proportion de gaz inerte diluant (Ar) afin de maintenir le débit total de l'effluent gazeux, et donc les fractions molaires des autres constituants, constants.

La Figure 1 représente le pourcentage molaire d'hydrogène à l'équilibre thermodynamique en fonction de la température pour diverses teneurs en hydrocarbure.



Figure 1 : Fraction molaire d'hydrogène à l'équilibre thermodynamique, en fonction de la température (de 60 à 950°C), pour des teneurs variables en isooctane.

Le pourcentage d'hydrogène à l'équilibre thermodynamique (Figure 1) augmente avec la température jusqu'à au moins 650°C, selon la proportion d'hydrocarbure. Ainsi, à 650° C, le pourcentage d'hydrogène est maximal pour les faibles teneurs en hydrocarbure de 1,2 et 1,4%. La température permettant une production maximale d'hydrogène augmente avec le pourcentage d'hydrocarbure, elle est par exemple de 740°C pour 2,2% d'isooctane (21,13% H₂), de 825°C pour 2,8% d'isooctane (24,9% H₂) et supérieure à 950°C pour les fortes teneurs en hydrocarbure de 3,2 à 3,6% permettant l'obtention de plus de 27% d'hydrogène.

Au delà de la température de production maximale, le pourcentage d'hydrogène obtenu à l'équilibre commence à se stabiliser pour des pourcentages d'hydrocarbure supérieurs à 2,8%, voire à diminuer pour les faibles teneurs en hydrocarbure, inférieures à 2,8%.

Les températures permettant l'obtention de différents pourcentages d'hydrogène visés pour le bon fonctionnement du moteur fonctionnant avec la recirculation des gaz d'échappement (de 10 à 15%) ont été calculées pour des teneurs en hydrocarbures variant de 1,2 à 3,6% et sont représentées sur la Figure 2.



Figure 2 : Température en fonction de la teneur en isooctane pour diverses valeurs de proportion d'hydrogène (% mol) à l'équilibre thermodynamique.

D'après ces résultats, l'obtention de 10 à 15% d'hydrogène est possible dans la gamme de température comprise entre 517 et 618°C, avec les co-ajouts d'isooctane envisagés.

Il est possible d'en déduire les conditions optimales de température (la plus basse) et de teneur en hydrocarbure conduisant à l'obtention d'un certain pourcentage d'hydrogène (Figure 3**Figure**).



Figure 3 : Température optimale en fonction de la teneur en isooctane.

La diminution du pourcentage d'hydrogène de 15 à 14% permet un gain de température de 11,6°C. Au fur et à mesure que ce pourcentage d'hydrogène diminue, le gain de température croît jusqu'à 13,6°C (entre 11 et 10% d'hydrogène).

De plus, la diminution du pourcentage d'hydrogène permet d'abaisser la teneur en hydrocarbure, de 2,6 à 1,6% mol.

Ainsi, pour une production d'hydrogène réduite à 10% au lieu de 15%, le gain en température est de 60°C pour une teneur en hydrocarbure réduite de 1%.

La teneur en hydrocarbure pourra donc être adaptée à la production d'hydrogène souhaitée.

Il est important de tenir compte de la production d'oxydes de carbone lors du reformage des hydrocarbures.

La Figure 4 représente la variation des fractions molaires de monoxyde de carbone et de dioxyde de carbone à l'équilibre thermodynamique en fonction des conditions optimales de température et de teneur en isooctane pour une production d'hydrogène de 10 à 15%. Chaque courbe correspond à une proportion molaire d'hydrogène dans la gamme visée (10-15%), à chaque point correspond un couple T_{min} / proportion d'isooctane pour une proportion d'hydrogène visée.



Figure 4 : Fractions molaires des oxydes de carbone en fonction de la température pour des teneurs variables en isooctane

Pour une teneur en isooctane constante (par exemple de 3,6% mol), le pourcentage molaire de monoxyde de carbone à l'équilibre thermodynamique augmente avec la température et la production d'hydrogène visée, alors que le pourcentage molaire de dioxyde de carbone diminue.

Le pourcentage molaire de monoxyde de carbone à l'équilibre thermodynamique le plus faible (4,4 %) est obtenu pour une teneur en hydrocarbure de 1,2 %, à une température de 522°C, permettant l'obtention de 10 % d'hydrogène. Il augmente avec la teneur en hydrocarbure et la température pour l'obtention de pourcentages d'hydrogène plus élevés. Ainsi, le pourcentage molaire de monoxyde de carbone le plus élevé (16 %) est atteint pour une teneur en isooctane de 3,6 % à une température de 586°C conduisant à un pourcentage molaire d'hydrogène de 15 %.

La variation du pourcentage molaire de dioxyde de carbone est à l'inverse de celle du monoxyde. En effet, le pourcentage molaire de dioxyde de carbone diminue lorsque la teneur en hydrocarbure et la température augmentent pour l'obtention de plus hauts pourcentages d'hydrogène. Le plus élevé (12,2 %) est ainsi atteint pour une teneur en hydrocarbure de 1,2 %, à 522°C, pour 10 % d'hydrogène, et le plus faible (5,8 %), pour une teneur en hydrocarbure de 3,6 % à 586°C, pour 15 % d'hydrogène.

Dans l'objectif de minimiser la température de réaction afin de correspondre aux conditions du système EGR, il a été choisi de réaliser les tests catalytiques à 520°C avec 1,6 % mol d'isooctane.

La composition à l'équilibre thermodynamique des principaux produits (les autres produits : les hydrocarbures C_2 - C_3 , C_5 - C_6 ne sont pas observés par le système analytique bien qu'ils soient détectables, l'isobutane et l'isobutène sont en très faible proportion, ils ont donc été négligés) de la réaction de reformage de 1,6 % mol d'isooctane, en fonction de la température d'équilibre est représentée Figure 5.



Figure 5 : Fractions molaires des produits en fonction de la température (de 500 à 600°C), pour une teneur en isooctane de 1,6 % mol.

La composition de l'effluent gazeux à l'équilibre à 520°C est la suivante : 12 % CO₂ + 5,3% CO + 10,1% H₂ + 5,1 % H₂O + 4,5 % CH₄ + 3,5 % N₂ + 59,5% Ar

Les réactions d'oxydation (isooctane + O_2) sont exothermiques et les réactions de reformage (H_2O + C_8H_{18} , CO_2 + C_8H_{18}) endothermiques. Le reformage autotherme permettrait d'oxyder une partie de l'hydrocarbure pour générer de la chaleur qui permettra de réaliser le reformage de l'hydrocarbure restant. Dans les conditions du reformage embarqué, en présence d'air, de dioxyde de carbone et de vapeur d'eau, le reformage autotherme est envisageable en modifiant la proportion d'air.

Afin d'évaluer l'autotherme, des simulations thermodynamiques ont été réalisées en variant la proportion d'oxygène injecté de 1 à 3 % (selon les conditions essence précédemment définies) et en faisant varier la proportion d'isooctane :

x % isooctane + 12 % CO₂ + 13,5 % H₂O + **y** % O₂ + 4 % N₂ + Ar

Les résultats des points optimum (T_{min} , % isooctane) permettant l'obtention de 10% de H₂ sont présentés Figure 6.



Figure 6 : Variation de la température pour des quantités variables d'isooctane (x = 1,6 à 2,0% mol) et d'oxygène (y = 1 à 3% mol).

Avec 1% d'oxygène, les conditions optimales sont : $x_{min} = 1,6$ % mol, T _{min} = 517°C. En augmentant la proportion d'oxygène à 2%, elles sont $x_{min} = 1,8$ % mol, T _{min} = 513°C, et à 3%, $x_{min} = 2,0$ % mol, T _{min} = 510°C.

Pour 1,6% d'isooctane, la température optimale diminue de 517 à 512°C quand la proportion d'oxygène est augmentée de 1 à 3%. Le gain en température étant faible, il a été décidé de travailler sans appoint d'oxygène, c'est-à-dire avec 1% seulement.

I.2. Principe de l'appareillage

Les tests catalytiques ont été réalisés en utilisant le montage présenté Figure 7.



Figure 7 : Schéma de l'appareillage

Le bâti consiste en un système d'injection de gaz correspondant à l'effluent gazeux et d'isooctane co-ajouté.

Les gaz (CO₂ + air + Ar), dont les débits sont régulés à l'aide de débitmètres massiques, sont mélangés à de l'eau et de l'isooctane vaporisés (par injection de liquide avec une pompe HPLC Gilson dans une chambre de vaporisation chauffée à 120°C ($T_{eb}(H_2O) = 100^{\circ}C$, T_{eb} (C_8H_{18}) = 99°C).

Le mélange gazeux est transporté dans des lignes chauffées (par un bain d'huile à 150°C ou des fils chauffants électriques à 120°C) jusqu'au lit catalytique situé au milieu d'un réacteur en quartz (entre deux couches de laine de quartz) placé dans un four régulé à 520°C.

Les produits de la réaction sont analysés en ligne grâce à un micro-chromatographe en phase gazeuse.

I.3. Déroulement des tests catalytiques

I.3.1.Les modes d'activation des catalyseurs

Afin d'obtenir une phase métallique comme phase active du reformage catalytique, les catalyseurs sont généralement réduits sous hydrogène avant réaction. Or, les tests catalytiques réalisés lors de cette étude devant répondre aux conditions de la production embarquée d'hydrogène, les catalyseurs seront réduits lors d'une phase d'activation sous un flux gazeux disponible dans le circuit EGR, qui sera plus ou moins réducteur selon sa composition (contenant un hydrocarbure ou de l'hydrogène).

Les catalyseurs sont activés lors de la montée en température (10°C.min⁻¹) jusqu'à la température de réaction de 520°C. Une étude réalisée au début des travaux de thèse dont les résultats ne seront pas détaillés ayant démontré de meilleures performances catalytiques après une activation rapide plutôt que lente (2°C.min⁻¹).

Les catalyseurs peuvent être activés sous flux réactionnel composé de :

 $1,6 \% isoC_8 + 12 \% CO_2 + 13,5 \% H_2O + 1 \% O_2 + 4 \% N_2 + Ar$,

ou sous flux des produits de la réaction, déterminés selon l'équilibre thermodynamique :

12 % CO₂ + 5,3% CO + 10,1% H₂ + 5,1 % H₂O + Ar,

le méthane en plus faible proportion étant négligé pour des raisons pratiques.

I.3.2.Le test catalytique

Le test catalytique est réalisé à 520°C, sous flux réactionnel de 50 mL.min⁻¹, soit 3 L.h⁻¹, avec 30 mg de catalyseur pour obtenir une VVH de 150 000 h⁻¹, valeur fixée d'après les données indiquées par Villegas lors de travaux sur le reformage autotherme d'isooctane^[3] et qui sont cohérentes avec le flux gazeux et la taille du monolithe employé pour le reformage dans le système EGR.

Composant	% molaire	Débit gazeux (mL.min ⁻¹)	Débit liquide (mL.h ⁻¹)
Isooctane	1,6	0,8	0,35
H₂O	13,5	6,75	0,33
CO ₂	12,0	6,0	-
O ₂	1,0	0,5	-
N ₂	4,0	2,0	-
Ar	67,9	33,95	-

La composition des gaz est répertoriée dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Composition du flux réactionnel.

I.3.3.Le vieillissement hydrothermal

Un vieillissement hydrothermal peut être réalisé avant de procéder au test catalytique afin de vérifier la résistance du catalyseur. Il consiste à soumettre le catalyseur à un flux gazeux composé de 15 % mol H_2O (dans de l'argon) durant 3h à 750°C (après une montée en température de 2°C.min⁻¹).

I.4. Exploitation des résultats

Le flux des produits est analysé avec un micro-chromatographe en phase gazeuse (micro GC), disposant de quatre colonnes dont les caractéristiques, les conditions opératoires et les produits qu'elles permettent de détecter sont présentés dans le Tableau 2.

Colonne	T (°C)	P (psi)	Gaz vecteur	Produits analysés
A : Al ₂ O ₃	110	35,0	Не	C ₂ -C ₄ tous séparés
B : Poraplot	45	14,5	Не	C ₂ CH ₄ , CO ₂
C : OV-1	100	26,3	He	C_5 - C_6 H_2O (non quantificatif) <i>i</i> - C_8H_{18}
D : MS5A (tamis moléculaire)	85	28,1	Ar	H ₂ O ₂ , N ₂ CH ₄ , CO

Tableau 2 : Caractéristiques des colonnes du micro GC.

Un étalonnage externe permet de déterminer la proportion (molaire) de l'isobutane, l'isobutène, le méthane, le dioxyde de carbone, l'hydrogène, le monoxyde de carbone.

La conversion d'isooctane (en %) est calculée selon l'équation suivante :

$$Conv. = 100 \times \left(1 - \frac{\% \text{ mol isoC8 sortant}}{\% \text{ mol isoC8 entrant}}\right)$$

Grâce à un étalon interne (N₂), il est possible de calculer une vitesse de production d'hydrogène, v H₂ exprimée en mol H₂.h⁻¹.g_{cata}⁻¹. A l'équilibre thermodynamique à 520°C, la vitesse de production calculée pour cette étude est : v H₂ = 0,5097 mol H₂.h⁻¹.g_{cata}⁻¹.

$$v H2 (mol. h^{-1}. g_{cata}^{-1}) = \frac{Aire H_2}{Aire N_2} \times \frac{\left(\frac{flux \ entrant \ N2 \ \times 60}{1000}\right)(L. h^{-1})}{22,4} \times \frac{(L. mol^{-1})}{22,4} \times \frac{(L. mol^{-1})}{22,4}$$

II. Evaluation des catalyseurs en reformage d'isooctane

Les diverses séries de catalyseurs présentées aux chapitres II et III seront évaluées en reformage d'isooctane, réalisé selon les conditions prédéfinies correspondant à l'application de reformage d'essence dans le circuit EGR. Pour rappel, le flux réactionnel se compose de : 1,6 % isoC₈ + 12 % CO₂ + 13,5 % H₂O + 1 % O₂ + 4 % N₂ + Ar, la réaction se déroule à 520°C. Dans ces conditions, la proportion d'hydrogène à l'équilibre thermodynamique est de 10 % mol.

Dans un premier temps seront présentés les catalyseurs à base de cérine-zircone stœchiométrique, l'effet de l'insertion du cobalt, les effets du métal noble et de la teneur en métal noble seront évalués, ainsi que l'effet du processus d'activation.

Par la suite, l'effet de la proportion de cérine sera étudié, puis l'effet de la présence de praséodyme.

Ensuite, sur une série de catalyseurs de type CPZ, sera étudié l'effet du métal de transition, en comparant des catalyseurs bimétalliques au cobalt, au fer et au manganèse.

En vue du développement industriel des catalyseurs pour l'application dans le système EGR, les catalyseurs préparés par sol-gel et par imprégnation seront comparés ainsi que les catalyseurs servant à l'enduction sur monolithe.

Enfin, des catalyseurs bimétalliques présentant diverses teneurs en cobalt seront comparées afin d'évaluer la teneur optimale.

II.1. Effet de l'insertion du cobalt

Afin d'évaluer l'effet de l'insertion du cobalt, des catalyseurs à base de cérine-zircone stœchiométrique monométalliques au cobalt et au rhodium sont comparés au catalyseur bimétallique correspondant.

La vitesse de production d'hydrogène au cours des tests catalytiques réalisés après activation sous flux réactionnel des catalyseurs monométalliques (au Co et au Rh) comparée à celle du test du catalyseur bimétallique correspondant est présentée Figure 8.



Figure 8 : Vitesse de production d'hydrogène des catalyseurs monométalliques et bimétallique, (a) CZ^{S} Co mono., (b) CZ^{S} Rh mono., (c) CZ^{S} Co-Rh (0,5).

Après activation sous flux réactionnel, le catalyseur monométallique au cobalt ne produit pas d'hydrogène (Figure 8-a). Ce catalyseur est cependant actif (bien que la conversion reste faible, inférieure à 20%), mais non sélectif en hydrogène, puisqu'il ne conduit qu'à la production d'isobutène (Figure 9-a). Ce catalyseur casse la molécule d'isooctane en isobutène, ce qui libère une molécule d'hydrogène, mais aucune réaction de reformage n'intervient. La production d'hydrogène quasiment nulle pourrait s'expliquer par le fait qu'à 500°C, le cobalt présent dans le catalyseur CZ^S *Co mono.* n'est pas encore réduit selon les indications obtenues par TPR (*cf.* Chap. II – II.2.8.2.). L'oxyde mixte pourrait donc consommer le peu d'hydrogène produit lors du craquage déshydrogénant pour se réduire.

Le catalyseur monométallique au rhodium, CZ^{S} *Rh mono.*, conduit à une production d'hydrogène d'environ 0,2 mol.h⁻¹.g_{cata}⁻¹, correspondant à environ 4 mol % (Figure 8-b). Pour le catalyseur bimétallique, CZ^{S} *Co-Rh (0,5)*, la production d'hydrogène est doublée (Figure 8-c), la conversion d'isooctane est la plus élevée et la production d'isobutène la plus faible, indiquant une bonne sélectivité en hydrogène qui s'accompagne d'une production de méthane et de monoxyde de carbone (Figure 9-c).

La conversion d'isooctane du catalyseur CZ^{S} *Rh mono.* est inférieure à celle du catalyseur bimétallique, la production d'isobutène est légèrement supérieure et celles de méthane et de monoxyde de carbone sont deux fois moindres (Figure 9-b).



Figure 9 : Conversion et proportion des principaux sous-produits pour les catalyseurs monométalliques et bimétallique, (a) CZ^S Co mono., (b) CZ^S Rh mono., (c) CZ^S Co-Rh (0,5).

L'activité supérieure des catalyseurs au rhodium est probablement liée à leur réductibilité supérieure et leur réduction à plus basse température par rapport à celle du catalyseur monométallique au cobalt et à la présence de rhodium métallique en surface du catalyseur comme phase active de vaporeformage de l'isooctane.

Les résultats montrent clairement l'intérêt de l'insertion de cobalt dans le catalyseur, le catalyseur bimétallique (courbe c) permettant d'obtenir une meilleure conversion d'hydrocarbure et une meilleure sélectivité en hydrogène que le catalyseur monométallique au rhodium (courbe b).

II.2. Etude du dopage aux métaux nobles

II.2.1. Variation du métal noble

Les catalyseurs bimétalliques à base de cérine-zircone stœchiométrique, au cobalt et dopés avec un métal noble, ont été testés en reformage d'isooctane afin d'évaluer l'effet du métal noble (Ru, Rh, Pd, ou Pt).

La vitesse de production d'hydrogène au cours des tests catalytiques de ces catalyseurs bimétalliques à base de divers métaux nobles est présentée Figure 10, la conversion d'isooctane et la production des principaux produits sont présentées Figure 11.



Figure 10 : Vitesse de production d'hydrogène des catalyseurs à base de métaux nobles, (a) CZ^{S} Co-Pd (0,5), (b) CZ^{S} Co-Ru (0,5), (c) CZ^{S} Co-Pt (0,6), (d) CZ^{S} Co-Rh (0,5).

Le catalyseur au rhodium présente la production d'hydrogène la plus élevée (Figure 10-d), le catalyseur au platine produit un peu moins d'hydrogène (Figure 10-c), mais les catalyseurs à base de palladium et de ruthénium présentent une production d'hydrogène très faible (Figure 10-a et b). La bonne performance des catalyseurs au rhodium est généralement reconnue, et a été démontrée avec un catalyseur Rh/CeO₂-La₂O₃-Al₂O₃ déposé sur monolithe pour le reformage autotherme de divers carburants commerciaux.^[4] Le classement suivant des métaux nobles peut d'ailleurs être effectué pour le vaporeformage d'hydrocarbures : Rh > Pd > Pt.^[5] De ce fait, la faible performance du catalyseur au

palladium est surprenante, d'autant plus qu'un catalyseur Pd/CeO₂ a été reporté comme particulièrement actif en reformage de divers hydocarbures (dont le *n*-octane).^[6] D'autre part, les catalyseurs au ruthenium étant performants pour la croissance de chaîne dans la synthèse Fischer-Tropsch,^[7] en considérant le principe de micro-réversibilité il pourrait être attendu qu'ils soient également actifs en reformage d'hydrocarbures, ce qui rend la faible performance du catalyseur CZ^{6} Co-Ru (0,5) assez surprenante.

Les catalyseurs bimétalliques à base de palladium et de ruthénium présentent une faible conversion d'isooctane et une forte production d'isobutène (Figure 11-a et b), ils ne sont donc pas sélectifs en hydrogène, comme le catalyseur monométallique au cobalt (Figure 8-a). Le catalyseur à base de platine présente une moins bonne conversion d'isooctane et une plus forte production d'isobutène (Figure 11-c) que le catalyseur à base de rhodium (Figure 11-d). Pour les catalyseurs les plus actifs, la production d'hydrogène s'accompagne de la production de méthane et de monoxyde de carbone.



Figure 11 : Conversion et proportion des principaux sous-produits pour les catalyseurs à base de métaux nobles, (a) CZ^{S} Co-Pd (0,5), (b) CZ^{S} Co-Ru (0,5), (c) CZ^{S} Co-Pt (0,6), (d) CZ^{S} Co-Rh (0,5).

Des divers métaux nobles employés pour la préparation des catalyseurs bimétalliques, le rhodium et le platine confèrent aux catalyseurs une meilleure activité (conversion d'isooctane plus élevée) et une meilleure sélectivité en hydrogène que ceux au Ru et au Pd qui présentent une production proche de zéro. Il est à noter que ces différences d'activité catalytique ne sont pas liées à la taille des particules (qui sont toutes du même ordre de grandeur, soit environ 4 nm, quel que soit le métal noble employé) ni à la surface spécifique (qui varie peu, de 50 à 67 m².g⁻¹). Ces différences pourraient s'expliquer par une mauvaise réductibilité des catalyseurs au Ru et au Pd sous flux réactionnel. Il est donc utile d'étudier l'effet du mode d'activation.

II.2.2. Etude du processus d'activation

Afin d'étudier l'effet du processus d'activation, les catalyseurs bimétalliques et le catalyseur monométallique au cobalt, précédemment testés après activation sous flux réactionnel, ont également été testés après activation sous le flux des produits (composé de : $12 \% CO_2 + 5,3\% CO + 10,1\% H_2 + 5,1\% H_2O + Ar$).

La vitesse de production d'hydrogène au cours des tests catalytiques réalisés après activation sous le flux des produits des catalyseurs bimétalliques et monométallique au cobalt est présentée Figure 12, la conversion d'isooctane et la production des principaux produits sont présentées Figure 13.



Figure 12 : Vitesse de production d'hydrogène des catalyseurs aux de métaux nobles, (a) CZ^{S} Co mono., (b) CZ^{S} Co-Pd (0,5), (c) CZ^{S} Co-Pt (0,5), (d) CZ^{S} Co-Rh (0,5), (e) CZ^{S} Co-Ru (0,5).

Pour le catalyseur monométallique au cobalt (Figure 12-a), l'activation sous flux plus réducteur (puisque le flux des produits de la réaction contient 10% de H₂) ne permet pas d'améliorer la sélectivité en hydrogène (*cf.* Figure 8-a). L'activité du catalyseur au palladium (Figure 12-b) est légèrement améliorée grâce à ce processus d'activation (*cf.* Figure 8-a). Pour les catalyseurs au platine et au rhodium (Figure 12-c et d) qui présentaient déjà une bonne activité, les résultats obtenus sont très proches des précédents (Figure 10-c et d). Ce processus d'activation s'avère par contre particulièrement intéressant pour le catalyseur au ruthénium (Figure 12-d) dont l'activité devient meilleure que celle du catalyseur au rhodium et approche les prévisions thermodynamiques, alors que la production d'hydrogène était pratiquement nulle pour ce catalyseur activé sous flux réactionnel (Figure 10-b).



Figure 13 : Conversion et proportion des principaux sous-produits pour les catalyseurs aux métaux nobles, (a) CZ^{S} Co mono., (b) CZ^{S} Co-Pd (0,5), (c) CZ^{S} Co-Pt (0,5), (d) CZ^{S} Co-Rh (0,5), (e) CZ^{S} Co-Ru (0,5).

La conversion d'isooctane est la plus élevée et du même ordre pour les catalyseurs au Rh et au Ru, mais la sélectivité en hydrogène est plus élevée pour le catalyseur au ruthénium qui conduit à la plus faible production d'isobutène (Figure 13-d et e). La conversion d'isooctane suit la production d'hydrogène et la production d'isobutène est la plus élevée pour le catalyseur monométallique au cobalt, qui n'est pas sélectif en hydrogène, et diminue pour les autres catalyseurs qui présentent une meilleure activité catalytique. Les productions de méthane et de monoxyde de carbone sont les plus faibles pour CZ^{S} *Co mono.* et les plus élevées pour CZ^{S} *Co-Ru* (0,5), elles suivent la production d'hydrogène.

Afin de mieux comprendre le comportement particulier du catalyseur au ruthénium, celui-ci a été testé après activation sous flux réactionnel sans CO₂.

La vitesse de production d'hydrogène au cours des tests catalytiques réalisés après divers processus d'activation du catalyseur bimétallique au ruthénium est présentée Figure 14.



Figure 14 : Vitesse de production d'hydrogène du catalyseur CZ^S Co-Ru (0,5) après divers processus d'activation, (a) sous le flux réactionnel, (b) sous le flux des produits, (c) sous le flux réactionnel sans CO_2 .

Après activation sous flux réactionnel sans CO₂ (Figure 14-c), l'activité du catalyseur au ruthénium est élevée et légèrement supérieure à celle de ce même catalyseur activé sous flux des produits de la réaction (Figure 14-b).

Il est ainsi mis en évidence que la faible production d'hydrogène observée après activation sous flux réactionnel (Figure 14-a) était due à la présence de CO₂ dans le flux.

La bonne activité obtenue après activation sous flux des produits de la réaction pourrait s'expliquer par les propriétés réductrices de ce flux évitant l'effet oxydant du CO₂ et/ou la formation de carbonates en surface du catalyseur.

II.2.3. Variation de la teneur en rhodium

Afin d'étudier l'effet de la teneur en rhodium sur l'activité catalytique, les catalyseurs bimétalliques à base de rhodium en proportion variable ont été testés en reformage d'isooctane.

La vitesse de production d'hydrogène au cours des tests catalytiques de ces catalyseurs bimétalliques est présentée Figure 15, la conversion et les proportions des principaux produits sont présentées Figure 16.



Figure 15 : Vitesse de production d'hydrogène des catalyseurs bimétalliques au rhodium, (a) CZ^{S} Co-Rh (0,5), (b) CZ^{S} Co-Rh (1,0), (c) CZ^{S} Co-Rh (1,5), (d) CZ^{S} Co-Rh (2,5).

Augmenter la teneur en rhodium permet d'augmenter l'activité du catalyseur en comparaison à CZ^{S} Co–Rh (0,5%) (Figure 15-a).

Les valeurs de production d'hydrogène sont proches pour CZ° Co-Rh (1,0%) (Figure 15-b) et CZ° Co-Rh (1,5%) (Figure 15-c) qui contiennent respectivement 0,9 et 1% de Rh en masse. Les valeurs atteignent les prévisions thermodynamiques pour CZ° Co-Rh (2,5%) (Figure 15-d).

Il est à noter que la valeur thermodynamique de 10 % mol H_2 est atteinte alors que la conversion d'isooctane n'est pas totale, puisqu'elle est d'environ 60%. Ceci peut s'expliquer par le fait que, dans les conditions choisies (1,6% mol d'isooctane, 520°C), une faible variation de température peut entraîner une variation importante de la production

d'hydrogène (*cf.* Figure 1), par exemple il est théoriquement possible de produire 10 % mol H_2 avec seulement 1,2 % mol d'isooctane dès 522,7°C.



Figure 16 : Conversion et proportion des principaux sous-produits pour les catalyseurs bimétalliques au rhodium, (a) CZ^S Co-Rh (0,5), (b) CZ^S Co-Rh (1,0), (c) CZ^S Co-Rh (1,5), (d) CZ^S Co-Rh (2,5).

La conversion d'isooctane est la plus élevée pour le catalyseur à la plus forte teneur en rhodium (Figure 16-d), qui conduit à la production d'hydrogène la plus élevée, l'activité catalytique suit la conversion d'isooctane. La production d'isobutène est la plus élevée pour le catalyseur à la plus faible teneur en rhodium, révélant sa mauvaise sélectivité en hydrogène. Cette production est la plus faible pour le catalyseur CZ^{S} *Co-Rh* (1,0), qui s'avère être sélectif en hydrogène, compte tenu de la conversion d'isooctane. La production de méthane augmente avec la teneur en rhodium, excepté pour le catalyseur CZ^{S} *Co-Rh* (2,5) qui présente une faible production. La production de monoxyde de carbone est la plus faible pour le catalyseur CZ^{S} *Co-Rh* (0,5) qui est le moins actif et la plus élevée pour CZ^{S} *Co-Rh* (1,0).

En raison du coût élevé des métaux nobles, et du faible gain de production d'hydrogène entre CZ^{S} Co–Rh (1,0%) et CZ^{S} Co–Rh (2,5%), l'optimum de dopage en rhodium est de 1% en masse.

II.3. Etude de la variation de la proportion de cérine

Afin d'évaluer l'effet de la teneur en cérine des catalyseurs bimétalliques, des catalyseurs riches en cérine ont été comparés à des catalyseurs à base de cérine-zircone stœchiométrique, pour deux teneurs en rhodium, de 0,5 et 1% en masse.

La vitesse de production d'hydrogène des catalyseurs bimétalliques riches en cérine comparée à celle des catalyseurs à base de cérine-zircone stœchiométrique est présentée Figure 17, la conversion d'isooctane et les proportions des principaux produits sont présentés Figure 18.



Figure 17 : Production d'hydrogène (% mol) des catalyseurs à base de cérine-zircone stœchiométrique et riche en cérine préparés par sol-gel, (a), CZ^{S} Co-Rh (0,5), (b) CZ^{S} (80-20) Co-Rh (0,5), (c) CZ^{S} Co-Rh (1,0), (d) CZ^{S} (80-20) Co-Rh (1,0).

Pour les deux teneurs en rhodium, la vitesse de production d'hydrogène est plus élevée pour le catalyseur riche en cérine (Figure 17-b et d) que pour les catalyseurs correspondant à base de cérine-zircone stœchiométrique (Figure 17-a et c), avec une pente de désactivation comparable.

Bien que les activités initiales soient du même ordre, le catalyseur CZ^{S} (80-20) Co-Rh(1,0) est le plus stable, avec une production d'hydrogène assez proche de la valeur thermodynamique tout au long du test catalytique.

La conversion d'isooctane est plus élevée pour les catalyseurs à base de cérinezircone riche en cérine (Figure 18-b et d). La production d'isobutène est la plus élevée pour CZ^{δ} Co-Rh (0,5) et la plus faible pour CZ^{δ} (80-20) Co-Rh (0,5) et CZ^{δ} Co-Rh (1,0). La valeur est également faible pour CZ^{S} (80-20) Co-Rh (1,0), elle augmente légèrement au fur et à mesure de la réaction, mais il n'y a pas de désactivation du catalyseur puisque la conversion augmente légèrement. Les productions de méthane et de monoxyde de carbone sont les plus élevées pour le catalyseur CZ^{S} Co-Rh (1,0) et les plus faibles pour les catalyseurs avec une teneur en rhodium de 0,5%. Les valeurs sont intermédiaires pour le catalyseur le plus actif, CZ^{S} (80-20) Co-Rh (1,0). La richesse en cérine permet d'améliorer la conversion d'isooctane, donc l'activité catalytique.



Figure 18 : Conversion et proportion des principaux produits des catalyseurs à base de cérine-zircone stœchiométrique et riche en cérine préparés par sol-gel, (a), CZ^{S} Co-Rh (0,5), (b) CZ^{S} (80-20) Co-Rh (0,5), (c) CZ^{S} Co-Rh (1,0), (d) CZ^{S} (80-20) Co-Rh (1,0).

La richesse en cérine permet donc d'améliorer l'activité et la sélectivité d'un catalyseur.

Or, sachant que la proportion de cobalt qu'il est possible d'insérer à la maille de cérine-zircone diminue avec l'augmentation de la proportion de cérine, il pourrait être envisagé que l'amélioration de l'activité catalytique soit due à une plus forte proportion de cobalt en surface du catalyseur. Cependant, il a été montré que le catalyseur au cobalt monométallique n'était pas sélectif en hydrogène.

L'amélioration de la sélectivité est donc bien liée directement à la teneur en cérine de l'oxyde mixte, probablement du fait d'une meilleure OSC.^[8]

II.4. Etude de la substitution au praséodyme

II.4.1. Catalyseurs CPZ^S (39-19-42)

Afin d'étudier l'effet du praséodyme, des oxydes mixtes dont une partie du cérium (un tiers, sur la base d'une cérine-zircone stœchiométrique) a été substituée par du praséodyme sont comparés à un catalyseur correspondant ne contenant pas de praséodyme.

La production d'hydrogène (% mol H₂) des catalyseurs à base de cérine-praséodymezircone est présentée Figure 19, la conversion et les productions des principaux produits sont présentés Figure 20.



Figure 19 : Production d'hydrogène des catalyseurs à base de praséodyme préparés par sol-gel, (a), CPZ^{S} (39-19-42) Co(5,0), (b) CZ^{S} (46,5-53,5) Co-Rh(0,5), (c) CPZ^{S} (39-19-42) Co-Rh(0,5).

Le catalyseur monométallique au cobalt ne conduit qu'à une très faible production d'hydrogène (Figure 19-a), comme le catalyseur CZ° Co(5,0) mono (cf. Figure 8-a).

Le catalyseur CPZ^{S} (39-19-42) Co-Rh(0,5) présente une activité supérieure (Figure 19-c) à celle du catalyseur correspondant sans praséodyme $CZ^{S}(46,5-53,5)$ Co-Rh(0,5) (Figure 19-b), démontrant l'intérêt de la présence de praséodyme.



Figure 20 : Conversion et proportion des principaux produits des catalyseurs à base de praséodyme préparés par sol-gel, (a), CPZ^S (39-19-42) Co(5,0), (b) CZ^S (46,5-53,5) Co-Rh(0,5), (c) CPZ^S (39-19-42) Co-Rh(0,5).

La conversion d'isooctane est la plus faible et la production d'isobutène la plus élevée pour le catalyseur monométallique au cobalt (Figure 20-a). Les productions de méthane et de monoxyde de carbone sont faibles pour ce catalyseur. La conversion d'isooctane est plus faible pour le catalyseur CPZ^{S} (39-19-42) Co-Rh(0,5) (Figure 20-c) que pour le catalyseur sans praséodyme $CZ^{S}(46,5-53,5)$ Co-Rh(0,5) (Figure 20-b) et la production d'isobutène également (Figure 20-b et c). Le catalyseur bimétallique au praséodyme est donc moins actif mais plus sélectif en hydrogène. La production de méthane initiale est du même ordre pour les catalyseurs bimétalliques mais celle de CPZ^{S} (39-19-42) Co-Rh(0,5) diminue suivant la pente de désactivation du catalyseur. La production de monoxyde de carbone est supérieure avec le catalyseur au praséodyme.

La présence de praséodyme permet donc d'augmenter la production d'hydrogène en rendant le catalyseur plus sélectif en hydrogène.
II.4.2. Catalyseurs CPZ^S (65-8-27)

L'effet bénéfique de la richesse en cérium ayant été montré, l'effet du praséodyme sur un catalyseur plus riche en cérine est évalué et comparé à un catalyseur riche en cérine sans praséodyme.

La production d'hydrogène (% mol) des catalyseurs bimétalliques à base de cérinezircone riche en cérine et cérine-praséodyme-zircone est présentée Figure 21.



Figure 21 : Production d'hydrogène (% mol) des catalyseurs à base de cérine-zircone riche en cérine et à base de cérine-praséodyme-zircone préparés par sol-gel, (a) CZ^S (80-20) Co-Rh (1,0), (b) CPZ^S (65-8-27) Co-Rh (1,0).

Le catalyseur contenant du praséodyme est légèrement plus actif, avec une production d'hydrogène initiale atteignant les prévisions thermodynamiques, mais il s'avère moins stable et se désactive plus rapidement que le catalyseur riche en cérine (Figure 21). Pourtant ce catalyseur CPZ^{S} (65-8-27) Co-Rh (1,0) contient moins de cérine que CZ^{S} (80-20) Co-Rh (1,0). Par contre, l'insertion du cobalt est meilleure dans une maille de type CPZ^{S} (65-8-27) que dans celle de CZ^{S} (80-20), d'après les résultats obtenus par XANES (*cf.* chap. II et III).

L'insertion de praséodyme (Pr³⁺/Pr⁴⁺) et de cobalt (Co²⁺) induit des lacunes d'oxygène dans la structure qui améliorent l'OSC et la mobilité de l'oxygène et permet d'améliorer l'activité catalytique.



Figure 22 : Conversion et % mol des principaux produits des catalyseurs à base de cérine-zircone riche en cérine et à base de cérine-praséodyme-zircone préparés par sol-gel, (a) CZ^S (80-20) Co-Rh (1,0), (b) CPZ^S (65-8-27) Co-Rh (1,0).

La bonne production d'hydrogène s'accompagne d'une meilleure conversion d'isooctane, et d'une meilleure sélectivité en hydrogène puisque sa production d'isobutène est la plus faible (Figure 22). La production d'hydrogène s'accompagne également de la production de CH_4 et de CO.

L'intérêt de la substitution au praséodyme étant démontré, il est intéressant d'étudier, sur la série de catalyseurs CPZ^{S} (65-8-27), l'effet du métal de transition.

II.5. Etude de l'effet du métal de transition (Co, Fe, Mn)

Des catalyseurs bimétalliques à base de CPZ^{S} (65-8-27) au fer et au manganèse ont été préparés avec une teneur en métal de transition équivalente à celle employée pour les catalyseurs au cobalt (3,0 et/ou 4,5 % en masse) et une teneur en métal noble maintenue à 1% en masse.

II.5.1. Comparaison cobalt-fer

Afin d'évaluer l'effet de l'insertion du fer, des catalyseurs au cobalt et au fer (4,5 % en masse) dopés avec 1% de rhodium sont comparés.

La production d'hydrogène des catalyseurs bimétalliques au cobalt et au fer est comparée Figure 23, la conversion d'isooctane et la production des principaux produits sont présentées Figure 24.



Figure 23 : Production d'hydrogène (% mol) des catalyseurs à base de cérine-praséodyme-zircone préparés par sol-gel, (a) CPZ^S (65-8-27) Fe-Rh (1,0), (b) CPZ^S (65-8-27) Co-Rh (1,0).

Le catalyseur au cobalt présente une activité nettement plus élevée que celui au fer puisqu'il atteint la valeur thermodynamique (10%) alors que ce dernier ne permet pas de produire plus de 2% d'hydrogène (Figure 23).



Figure 24 : Conversion et % mol des principaux produits des catalyseurs à base de cérine-praséodyme-zircone préparés par sol-gel, (a) CPZ^{S} (65-8-27) Co-Rh (1,0), (b) CPZ^{S} (65-8-27) Fe-Rh (1,0).

La différence de production d'hydrogène est liée à une meilleure conversion d'isooctane et surtout une meilleure sélectivité en hydrogène puisque la production d'isobutène est quasiment nulle pour le catalyseur au cobalt. La production élevée d'hydrogène s'accompagne de productions de méthane et de monoxyde de carbone plus élevées (Figure 24-b).

Afin de mieux comprendre la faible activité du catalyseur au fer qui présente une réductibilité comparable à celle du catalyseur au cobalt (*cf.* Chap III), ce catalyseur a été activé sous flux réactionnel sans CO_2 (Figure 25 et 26), comme cela avait été effectué pour le catalyseur CZ^{S} Co-Ru(0,5).



Figure 25 : Vitesse de production d'hydrogène du catalyseur CPZ^{S} (65-8-27) Fe-Rh (1,0), (a) après activation sous flux réactionnel, (b) après activation sous flux réactionnel sans CO_2 .

La production d'hydrogène est ainsi améliorée (Figure 25), pratiquement doublée, mais elle reste faible en comparaison de la valeur thermodynamique atteinte avec un catalyseur au cobalt.



Figure 26 : Conversion et % mol des principaux produits du catalyseur CPZ^S (65-8-27) Fe-Rh (1,0), (a) après activation sous flux réactionnel, (b) après activation sous flux réactionnel sans CO₂.

L'amélioration de l'activité est liée à une augmentation de la conversion d'isooctane et de la sélectivité en hydrogène qui s'accompagne d'une diminution de la production de méthane et surtout de monoxyde de carbone qui est quasiment nulle (Figure 26-b).

Ce dernier point pourrait s'expliquer par la méthanation du CO.

En conclusion, la substitution du cobalt par le fer n'est pas intéressante en terme d'activité catalytique. L'insertion de fer est néfaste à la production d'hydrogène, le catalyseur étant même moins actif qu'un catalyseur monométallique au rhodium, c'est-à-dire sans fer.

II.5.2. Comparaison cobalt-manganèse

Afin d'évaluer l'effet du manganèse, les catalyseurs bimétalliques au cobalt et au manganèse (avec des teneurs en métal de transition de 3,0 % en masse et 4,5% en masse) dopés avec 1% de rhodium, et un catalyseur monométallique au rhodium sont comparés.

La production d'hydrogène des catalyseurs est présentée Figure 27, la conversion et la production des principaux produits sont présentées Figure 28.



Figure 27 : Production d'hydrogène (% mol) des catalyseurs à base de cérine-praséodyme-zircone préparés par sol-gel, (a) CPZ^S (65-8-27) Mn(3,0)-Rh(1,0), (b) CPZ^S (65-8-27) Mn(4,5)-Rh(1,0), (c) CPZ^S (65-8-27) Rh(1,0) mono., (d) CPZ^S (65-8-27) Co(3,0)-Rh(1,0), (e) CPZ^S (65-8-27) Co(4,5)-Rh(1,0).

Les catalyseurs au manganèse ne conduisent qu'à une production d'environ 6% d'hydrogène (Figure 27-a et b), ils se révèlent ainsi moins actifs que les catalyseurs au cobalt correspondants (Figure 27-d et e), et même moins actifs que le catalyseur monométallique au rhodium (Figure 27-c), comme cela a été montré pour le fer.

Cette moins bonne activité est à relier à une conversion d'isooctane plus faible (Figure 28-a et b). Le catalyseur le moins chargé en manganèse présente une meilleure conversion et une meilleure sélectivité en hydrogène que celui contenant 4,5% en masse de Mn. Ceci laisse supposer une meilleure insertion du manganèse dans le catalyseur *CPZ*^S (65-8-27) Mn(3,0)-Rh(1,0).

Il est à noter que le catalyseur monométallique présente une conversion plus faible que les catalyseurs au cobalt et aussi une moins bonne sélectivité en hydrogène, avec une production d'isobutène supérieure (Figure 28-c).

La production la plus élevée d'hydrogène pour les catalyseurs au cobalt entraîne une production plus élevée de CH₄ et de CO (Figure 28-d et e).



Figure 28 : Conversion et % mol des principaux produits des catalyseurs à base de cérine-praséodyme-zircone préparés par sol-gel, (a) CPZ^{S} (65-8-27) Mn(3,0)-Rh(1,0), (b) CPZ^{S} (65-8-27) Mn(4,5)-Rh(1,0), (c) CPZ^{S} (65-8-27) Rh(1,0) mono., (d) CPZ^{S} (65-8-27) Co(3,0)-Rh(1,0), (e) CPZ^{S} (65-8-27) Co(4,5)-Rh(1,0).

La substitution du cobalt par le manganèse n'est pas bénéfique à la production d'hydrogène. Cela pourrait être dû à la moins bonne réductibilité des catalyseurs au manganèse en comparaison à ceux au cobalt. En effet, pour le catalyseur *CPZ^S* (65-8-27) Co(4,5)-*Rh*(1,0), la présence de cobalt permet de réduire complètement la cérine alors que pour le catalyseur *CPZ^S* (65-8-27) *Mn*(4,5)-*Rh*(1,0), la réductibilité est plus faible.

II.6. Développement industriel

II.6.1. Comparaison des catalyseurs préparés par sol-gel et imprégnation

Afin d'évaluer l'effet de la méthode de préparation, des catalyseurs bimétalliques préparés par sol-gel CPZ^{S} (65-8-27) Co(4,5)-Rh(1,0), par imprégnation de rhodium sur un catalyseur monométallique au cobalt CPZ^{S} (65-8-27) Co(4,5) + Rh (1,0), et par imprégnations successives de cobalt et de rhodium, ex acétate CPZ^{R} (65-8-27) + Co(4,5) + Rh (1,0) et ex nitrate CPZ^{R} (65-8-27) + Co(4,5) + Rh (1,0) ex NO_{3} , sur un support commercial sont comparés.

La production d'hydrogène des catalyseurs est présentée Figure 29, la conversion d'isooctane et la production des principaux sous-produits sont présentées Figure 30.



Figure 29 : Production d'hydrogène (% mol) des catalyseurs à base de cérine-praséodyme-zircone préparés par sol-gel et par imprégnation, (a) CPZ^{R} (65-8-27) + Co(4,5) + Rh (1,0), (b) CPZ^{S} (65-8-27) Co(4,5) + Rh (1,0), (c) CPZ^{S} (65-8-27) Co(4,5)-Rh (1,0), (d) CPZ^{R} (65-8-27) + Co(4,5) + Rh (1,0) ex NO₃.

Le catalyseur bimétallique préparé par imprégnation CPZ^{R} (65-8-27) + Co(4,5) + Rh (1,0) ex NO_{3} présente la meilleure activité, avec une production d'hydrogène supérieure à la valeur thermodynamique (Figure 29-d). Le catalyseur bimétallique préparé par sol-gel CPZ^{S} (65-8-27) Co(4,5)-Rh(1,0) présente une production d'hydrogène atteignant la valeur thermodynamique (Figure 29-c).

Les catalyseurs préparés par imprégnation de rhodium à partir d'acétate de rhodium, CPZ^{S} (65-8-27) Co(4,5) + Rh (1,0) et CPZ^{R} (65-8-27) + Co(4,5) + Rh (1,0) présentent une activité moyenne, avec une production d'hydrogène initiale de 6 et 7%, respectivement (Figure 29-b et a). Il est à noter que ces catalyseurs ne contiennent que 0,4 % de rhodium au lieu du 1% prévu alors que le catalyseur le plus actif en contient 1,1% et CPZ° (65-8-27) Co(4,5)-Rh (1,0) en contient 1,0% (cf. Chap.III).



Figure 30 : Conversion et production des principaux produits (% mol) des catalyseurs à base de cérine-praséodyme-zircone préparés par sol-gel et par imprégnation, (a) CPZ^{R} (65-8-27) + Co(4,5) + Rh (1,0), (b) CPZ^{S} (65-8-27) Co(4,5) + Rh (1,0), (c) CPZ^{S} (65-8-27) Co(4,5)-Rh (1,0), (d) CPZ^{R} (65-8-27) + Co(4,5) + Rh (1,0) ex NO₃.

La production d'hydrogène la plus élevée est obtenue grâce à une conversion d'isooctane élevée (proche de 100%), une très faible production d'isobutène (quasiment nulle) et donc une meilleure sélectivité en hydrogène, elle s'accompagne d'une plus forte production de méthane et de monoxyde de carbone (Figure 30-d).

Le catalyseur CPZ° (65-8-27) Co(4,5)-Rh (1,0) présente une conversion moyenne et une production d'isobutène faible qui augmente légèrement au cours du temps (Figure 30-d). La production de méthane est faible et la production de monoxyde de carbone correspond à la moitié de celle de CPZ° (65-8-27) + Co(4,5) + Rh (1,0) ex NO_3 (Figure 30-c). Des catalyseurs contenant peu de rhodium, celui préparé par imprégnation sur un catalyseur monométallique au cobalt, CPZ° (65-8-27) Co(4,5) + Rh (1,0) est celui qui présente la conversion d'isooctane la plus élevée, tout comme la production d'isobutène, indiquant la perte de sélectivité en hydrogène du catalyseur. La production de méthane et de monoxyde de carbone suivent celle de l'hydrogène (Figure 30-b). Le catalyseur préparé par imprégnations successives sur un support commercial, CPZ° (65-8-27) + Co(4,5) + Rh (1,0), se désactive au cours du temps, la conversion d'isooctane diminue et la production d'isobutène augmente légèrement. Les productions de méthane et de monoxyde de carbone sont les plus faibles (Figure 30-a).

Pour le catalyseur imprégné riche en rhodium, la production nulle d'isobutène et la production élevée de méthane pourrait être due à l'action des sites métalliques pour casser les liaisons C-C (α -scission) de l'isobutène, qui a été produit par craquage catalytique de l'isooctane (β -scission).

Des observations similaires avaient été effectuées lors de l'étude réalisée au laboratoire comparant des catalyseurs riches en cérine préparés par méthode sol-gel, CZ^{δ} (80-20) Co(4,5)-Rh (1,0), et par imprégnation, CZ^{δ} (80-20) + Co(4,5) + Rh (1,0).^[9]

La préparation sol-gel confère au catalyseur une bonne activité et une bonne sélectivité en hydrogène, grâce à l'insertion de cobalt qui améliore la réductibilité de l'oxyde mixte et à la présence de rhodium métallique comme phase active.

La préparation par imprégnation permet d'obtenir des sites métalliques (de rhodium) en surface du catalyseur, probablement en plus grand nombre et mieux dispersés, qui conduisent à une meilleure sélectivité en hydrogène.

II.6.2. Etude de catalyseurs préparés pour l'enduction sur monolithe

Afin d'évaluer l'activité des catalyseurs dans l'application industrielle, un catalyseur monométallique au cobalt, CPZ^{S} Co(5,0) mono., et un support commercial, CPZ^{R} , ont été préparés par washcoat au rhodium en présence d'alumine. Les slurries ainsi obtenus ont ensuite été enduits sur monolithes par Faurecia. Pour comparer ces catalyseurs à l'échelle du laboratoire, les slurries employés pour l'enduction des monolithes ont été séchés puis calcinés et les poudres ainsi obtenues sont respectivement nommées : CPZ^{S} $Co(5,0) + Rh(1,0)^{F}$ et $CPZ^{R} + Rh(1,0)^{F}$ mono.

Les résultats des tests catalytiques des catalyseurs correspondants aux catalyseurs enduits sur monolithes par Faurecia sont présentés Figure 31 et Figure 32.



Figure 31 : Production d'hydrogène (% mol) des catalyseurs à base de cérine-praséodyme-zircone industriels, (a) $CPZ^{S} Co(5,0) + Rh(1,0)^{F} et$ (b) $CPZ^{R} + Rh(1,0)^{F} mono$.

Le catalyseur préparé par imprégnation du support de Rhodia est le plus actif (Figure 31-b), mais le catalyseur préparé par imprégnation d'un catalyseur sol-gel monométallique au cobalt permet tout de même d'obtenir une production d'hydrogène proche de la valeur thermodynamique (Figure 31-a).

Cette production d'hydrogène supérieure est liée, non pas à une meilleure conversion, mais à une meilleure sélectivité en hydrogène, avec des productions d'isobutène et de méthane plus faibles et une production de monoxyde de carbone du même ordre de grandeur (Figure 32).



Figure 32 : Conversion et % mol des principaux produits des catalyseurs à base de cérine-praséodyme-zircone industriels, (a) $CPZ^{S}Co(5,0) + Rh(1,0)^{F}$., (b) $CPZ^{R} + Rh(1,0)^{F}$ mono.

Le catalyseur monométallique industriel s'avère plus sélectif que le catalyseur bimétallique. Cela pourrait s'expliquer par la présence d'aluminate de cobalt (*cf.* Chap. III) en surface du catalyseur bimétallique qui bloquerait partiellement l'accès aux sites actifs de la surface du catalyseur.

Pour éviter cela, il est nécessaire de vérifier l'activité des catalyseurs sol-gel bimétalliques pour lesquels la teneur en cobalt a été optimisée (*cf.* Chap. III – IV.).

II.6.3. Etude de l'optimisation de la teneur en cobalt

Afin de vérifier si l'optimum d'insertion de cobalt déterminé par XANES (*cf.* Chap. II & III) confère une bonne activité au catalyseur, des catalyseurs bimétalliques présentant une teneur variable en cobalt (de 1,75 à 4,5% en masse) et un catalyseur monométallique au rhodium (1% en masse) ont été comparés.

La production d'hydrogène des catalyseurs présentant une teneur variable en cobalt est comparée Figure 33, la conversion et la production des principaux sous-produits sont présentées Figure 34.



Figure 33 : Production d'hydrogène (% mol) des catalyseurs à base de cérine-praséodyme-zircone préparés par sol-gel, (a) CPZ^{S} (65-8-27) Rh (1,0) mono., (b) CPZ^{S} (65-8-27) Co(3,0)-Rh(1,0), (c) CPZ^{S} (65-8-27) Co(1,75)-Rh(1,0), (d) CPZ^{S} (65-8-27) Co(4,5)-Rh(1,0).

L'activité initiale des catalyseurs bimétalliques est la même, la production d'hydrogène atteint les prévisions thermodynamiques. Cette production est meilleure que celle obtenue avec un catalyseur monométallique au rhodium, comme cela avait été observé pour des catalyseurs à base de cérine-zircone stœchiométrique, et cela est valable aussi pour une faible teneur en cobalt (1,75% en masse). Au cours du temps, le catalyseur *CPZ*⁶ (65-8-27) *Co*(3,0)-*Rh*(1,0) se désactive fortement (Figure 33-b) alors que le catalyseur optimisé *CPZ*⁶ (65-8-27) *Co*(1,75)-*Rh*(1,0) (Figure 33-c) présente une faible désactivation comparable à celle de *CPZ*⁶ (65-8-27) *Co*(4,5)-*Rh*(1,0) (Figure 33-d).

Le catalyseur monométallique présente une activité plus faible mais se révèle plus stable (Figure 33-a), avec une conversion plus faible et une moins bonne sélectivité en hydrogène, du fait d'une production d'isobutène plus élevée (Figure 34-a).

Le catalyseur optimisé, CPZ^{S} (65-8-27) Co(1,75)-Rh(1,0), présente une conversion du même ordre que CPZ^{S} (65-8-27) Co(3,0)-Rh(1,0), tout comme pour la production d'isobutène mais une production de CO supérieure (Figure 34-c). Par contre, le catalyseur présentant le rejet de cobalt le plus important présente la conversion la plus élevée mais aussi la production de méthane la plus élevée et une production de CO plus faible (Figure 34-d).



Figure 34 : Conversion et production des principaux produits (% mol) des catalyseurs à base de cérine-praséodyme-zircone préparés par sol-gel, (a) CPZ^{S} (65-8-27) Rh (1,0) mono., (b) CPZ^{S} (65-8-27) Co(3,0)-Rh(1,0), (c) CPZ^{S} (65-8-27) Co(1,75)-Rh(1,0), (d) CPZ^{S} (65-8-27) Co(4,5)-Rh(1,0).

Le catalyseur avec une teneur en cobalt optimisée, c'est-à-dire de sorte que le cobalt soit complètement inséré dans la maille fluorite, présente une bonne activité. Ce catalyseur sera donc utilisé pour étudier le mécanisme réactionnel (au Chap.IV – IV.).

II.7. Etude de l'effet du vieillissement hydrothermal

L'effet du vieillissement hydrothermal (un traitement à 750°C sous flux de 15 % H₂O) a été évalué sur le catalyseur *CPZ*⁶ (65-8-27) Co(4,5)-*Rh*(1,0) et les résultats sont présentés Figure 35 et Figure 36.



Figure 35 : Production d'hydrogène (% mol) du catalyseur à base de cérine-praséodyme-zircone préparé par sol-gel, (a) CPZ^{S} (65-8-27) Co(4,5)-Rh(1,0) après vieillissement hydrothermal comparé à (b) CPZ^{S} (65-8-27) Co(4,5)-Rh(1,0).

Le catalyseur CPZ^{S} (65-8-27) Co(4,5)-Rh(1,0) présente une bonne activité avec une production d'hydrogène initiale de l'ordre de 10% (Figure 35-b).

Le vieillissement hydrothermal entraîne une diminution de la production d'hydrogène de près de 50% (Figure 35-a).

Ceci est dû à une baisse de la conversion d'isooctane et une moins bonne sélectivité en hydrogène puisque la production d'isobutène est nettement supérieure (Figure 36-a). La production d'hydrogène élevée sans vieillissement s'accompagne des productions de méthane et de monoxyde de carbone plus importantes (Figure 36-b).



Figure 36 : Conversion et % mol des principaux produits du catalyseur à base de cérine-praséodymezircone préparés par sol-gel, (a) CPZ^S (65-8-27) Co(4,5)-Rh(1,0) après vieillissement hydrothermal, (b) CPZ^S (65-8-27) Co(4,5)-Rh(1,0).

Le vieillissement hydrothermal peut entraîner le rejet du cobalt hors de la structure fluorite à haute température, voire une démixtion de la structure métastable de l'oxyde mixte de cérine-zircone.

Ce vieillissement ayant un effet négatif sur l'activité catalytique, il est envisageable que le catalyseur vieillisse mal lors de son application industrielle.

Afin de vérifier l'effet du vieillissement hydrothermal sur le catalyseur, celui-ci a été caractérisé après vieillissement hydrothermal.

Les résultats de ces caractérisations sont présentés dans la section suivante.

III. Etude des catalyseurs après test

Des catalyseurs représentatifs ont été caractérisés après tests, afin d'évaluer les modifications structurales qui pourraient être induites par les conditions des tests, par DRX, et d'étudier les dépôts carbonés qui pourraient être liés à la désactivation des catalyseurs au cours du temps, par TPO et MEB.

Les catalyseurs à base de cérine-zircone aux métaux nobles seront tout d'abord considérés, puis des catalyseurs à base de cérine-praséodyme-zircone seront étudiés.

III.1.Catalyseurs aux métaux nobles

III.1.1. Evaluation de la présence d'espèces carbonées par TPD-TPO

Après les tests catalytiques effectués à la suite de l'activation sous flux réactionnel avec les catalyseurs dopés aux métaux nobles, une TPO (*cf.* Annexe I.6.) a été réalisée afin d'évaluer les dépôts carbonés, le signal correspondant à la désorption du CO_2 est présenté Figure 37.



Figure 37 : TPO des catalyseurs à base de métaux nobles, (a) CZ^{S} Co-Pd (0,5), (b) CZ^{S} Co mono., (c) CZ^{S} Co-Ru (0,5), (d) CZ^{S} Co-Pt (0,6), (e) CZ^{S} Co-Rh (0,5).

Pour les tests réalisés après activation sous flux réactionnel (Figure 37), des espèces carbonées se décomposent à basse température (130-400°C). Le signal à haute température (maxima à 486-532°C) pourrait être attribué à du carbone structuré. Ce signal étant particulièrement intense pour le catalyseur CZ^S Co-Rh (0,5) qui est le plus actif, il pourrait correspondre à la formation de carbone structuré responsable de la désactivation au cours du temps de la réaction.

Après les tests catalytiques effectués à la suite de l'activation sous flux des produits de la réaction avec les catalyseurs dopés aux métaux nobles, une TPD suivie d'une TPO ont été réalisées afin d'évaluer les dépôts carbonés en distinguant les carbonates du carbone, le signal correspondant à la désorption du CO_2 est présenté Figure 38.



Figure 38 : TPO après TPD des catalyseurs à base de métaux nobles, (a) CZ^{S} Co-Pd (0,5), (b) CZ^{S} Co mono., (c) CZ^{S} Co-Ru (0,5), (d) CZ^{S} Co-Pt (0,6), (e) CZ^{S} Co-Rh (0,5).

Lorsque la TPO est réalisée après TPD (Figure), aucun signal n'est observé à basse température, ce qui suggère que des carbonates adsorbés à la surface des catalyseurs se décomposent à basse température. Le signal à haute température (491-495°C) correspond à du carbone structuré qui est responsable de la désactivation des catalyseurs. Le signal le plus intense est observé pour CZ^{S} Co-Rh (0,5) qui est très actif (Figure 38-e), mais aucune formation de carbone n'est observée pour le catalyseur CZ^{S} Co-Ru (0,5) qui est pourtant le plus actif (Figure 38-c). Ceci est en accord avec une étude du vaporeformage d'hydrocarbures à plus longue chaîne qui a démontré l'activité élevée d'un catalyseur Ru/CeO₂-Al2O₃ sans dépôt de carbone.^[10]

III.1.2. Evaluation de la présence d'espèces carbonées par MEB

Les clichés de MEB réalisés après test, après activation sous flux réactionnel, sont présentés Figure 39.



Figure 39 : Clichés MEB des catalyseurs à base de métaux nobles après test catalytique, (a) CZ^{S} Co-Rh (0,5), (b) CZ^{S} Co-Rh (2,5).

La caractérisation par microscopie électronique à balayage après test met en évidence la présence de fibres et de nanotubes de carbone sur le catalyseur CZ^S *Co-Rh* (0,5) (Figure 39-a). Ces espèces carbonées correspondent au carbone structuré qui se décompose à haute température lors de la TPO et ce quel que soit le processus d'activation. La présence d'un filament de carbone peut également être observée sur le cliché de CZ^S *Co-Rh* (2,5) réalisé avec un grossissement supérieur (Figure 39-b).

III.1.3. Etude des catalyseurs après test par DRX

Les caractéristiques cristallographiques des catalyseurs monométallique et bimétalliques sont présentées Tableau 3.

Nom	brut		Après test avec activation sous flux réactionnel		Après test avec activation sous	
					flux des produits	
	а	D (CZ)	а	D (CZ)	а	D (CZ)
	(Å)	(nm)	(Å)	(nm)	(Å)	(nm)
CZ ^S Co mono.	5,28	3,8	5,29	4,0	NA	NA
CZ ^S Co-Ru (0,5)	5,29	3,9	5,29	4,8	5,29	4,1
CZ ^S Co-Rh (0,5)	5,29	4,0	5,31	5,7	5,31	4,6
CZ ^S Co-Pd (0,5)	5,29	3,7	5,29	4,4	5,29	4,3
CZ ^S Co-Pt (0,6)	5,32	4,4	5,33	5,1	NA	NA

Tableau 3 : Caractéristiques des catalyseurs avant et après test, en fonction du type d'activation. NA : non analysé.

Au cours du test avec activation sous flux réactionnel, la taille des particules augmente. Au cours du test avec activation sous flux des produits, la taille des particules augmente aussi mais dans une moindre mesure.

L'augmentation légère du paramètre de maille après test indique une réduction de la maille, quel que soit le processus d'activation mis en œuvre, révélant le rejet de cobalt.

III.2.Catalyseurs CPZ

III.2.1. Evaluation de la présence d'espèces carbonées par TPD-TPO

Après le test catalytique effectué avec le catalyseur optimisé CPZ^{S} Co(1,75)-Rh(1,0), une TPD suivie d'une TPO ont été réalisées, le signal correspondant à la désorption du CO₂ est présenté Figure 40.



Figure 40 : TPO après TPD du catalyseur après test, CPZ^S Co(1,75)-Rh(1,0).

La TPO (Figure) présente un pic à haute température (environ 700°C) correspondant à du carbone structuré.

III.2.2. Evaluation de la présence d'espèces carbonées par MEB

Les clichés de MEB réalisé après test des catalyseur CPZ^{S} Co(4,5)-Rh(1,0) et CPZ^{S} Fe(4,5)-Rh(1,0) sont présentés Figure 41.



Figure 41 : Cliché MEB des catalyseurs après test catalytique, (a) CPZ^S Co(4,5)-Rh(1,0) et (b) CPZ^S Fe(4,5)-Rh(1,0).

Ces clichés (Figure 41) révèlent la présence d'un dépôt carboné constitué de fibres et de nanotubes de carbone.

III.2.3. Caractérisation après test par DRX

Afin d'expliquer la perte d'activité du catalyseur CPZ^S Co(4,5)-Rh(1,0) après vieillissement hydrothermal, son diffractogramme a été comparé à celui du catalyseur brut et est présenté Figure 42.



Figure 42 : Diffractogrammes du catalyseur CPZ^{S} Co(4,5)-Rh(1,0) (a) brut, (b) après vieillissement hydrothermal, \blacklozenge : raie (311) de Co₃O₄.

Le pic correspondant à Co_3O_4 est bien plus intense après vieillissement hydrothermal, indiquant le rejet du cobalt de la structure.

Après vieillissement, le paramètre de maille est augmenté de 5,33 à 5,34 Å, ce qui est cohérent avec l'augmentation de la proportion de cobalt rejeté hors de la structure.

De plus, la taille des particules de l'oxyde mixte augmente de 4,0 à 7,2 nm et la taille des particules d'oxyde de cobalt de 17,9 à 25,9 nm, indiquant un frittage de ce cobalt rejeté mais aussi de l'oxyde mixte.

L'ensemble de ces observations explique la faible activité du catalyseur CPZ^{S} Co(4,5)-Rh(1,0) après vieillissement hydrothermal.

Les caractérisations par TPD-TPO ont mis en évidence la présence de carbonates et de carbone structuré, la microscopie électronique à balayage a confirmé la présence de filaments de carbone après test.

La diffraction des rayons X a mis en évidence l'augmentation de la taille des particules après test et le rejet d'une plus grande proportion de cobalt après vieillissement hydrothermal.

IV. Etudes mécanistiques

Dans les conditions réactionnelles prédéfinies, les réactions impliquées dans le processus de reformage de l'isooctane sont les suivantes :

Oxydation totale (OX) :								
C ₈ H ₁₈ + 25/2 O ₂ →	8 CO ₂ + 9 H ₂ O	(1)						
Oxydation partielle (POX) :								
C ₈ H ₁₈ + 4 O ₂ →	8 CO + 9 H ₂	(2)						
Vaporeformage (SR) :								
C ₈ H ₁₈ + 8 H ₂ O →	8 CO + 17 H ₂	(3)						
Reformage à sec (DR) :								
C ₈ H ₁₈ + 8 CO ₂ →	16 CO + 9 H ₂	(4)						
Réaction de gaz à l'eau (WGS) :								
$CO + H_2O $	$CO_2 + H_2$	(5)						
Méthanation :								
CO + 3 H ₂	$CH_4 + H_2O$	(6)						

Il peut aussi être envisagé que la première étape du mécanisme réactionnel soit le craquage déshydrogénant de l'isooctane en isobutène qui peut alors réagir avec les divers composants du flux réactionnel (H₂O, CO₂, O₂) pour produire de l'hydrogène.

Les réactions d'oxydation, de reformage à sec et de vaporeformage seront évaluées séparément sur le catalyseur optimisé, *CPZ^S (65-8-27) Co(1,75)-Rh(1,0)* et corrélées aux propriétés (redox et acido-basiques) des divers catalyseurs afin de définir un mécanisme réactionnel.

Il est important de remarquer qu'aucune trace de C_2 - C_3 et C_5 - C_6 n'a été observée bien que ces hydrocarbures puissent être détectés par micro-chromatographie, dans les conditions d'analyse précédemment définies.

IV.1. Effet de la présence de CO₂

Afin d'évaluer l'effet de la présence de CO₂ dans le flux réactionnel, le flux de ce gaz a été arrêté (en étant compensé par un gaz inerte, Ar) puis remis en route au cours du test catalytique dont les résultats sont présentés Figure 43 et Figure 44.



Figure 43 : Production d'hydrogène (mol H_2 /mol isooctane) du catalyseur à base de cérine-praséodyme-zircone préparé par sol-gel, CPZ^S (65-8-27) Co(1,75)-Rh(1,0).

Lorsque le flux de CO_2 est arrêté, la production d'hydrogène augmente, suivant les prévisions thermodynamiques, lorsque le flux de CO_2 est remis en route, la production d'hydrogène diminue et est inférieure à la valeur initiale mais la pente de désactivation est plus faible qu'au début de la réaction (Figure 43).



Figure 44 : Conversion et % mol des principaux produits du catalyseur à base de cérine-praséodymezircone préparés par sol-gel, CPZ (65-8-27) Co(1,75)-Rh(1,0).

La conversion d'isooctane diminue et la production d'isobutène augmente lorsque le flux de CO₂ est arrêté (Figure 44), bien que la production d'hydrogène augmente.

La production de méthane augmente et la production de monoxyde de carbone diminue.

Pour comparaison, le test catalytique a été réalisé sans CO₂ dans le flux réactionnel, les résultats sont présentés Figure 45 et Figure 46.



Figure 45 : Production d'hydrogène (mol H_2 /mol isooctane) du catalyseur à base de cérinepraséodyme-zircone préparé par sol-gel, CPZ^S (65-8-27) Co(1,75)-Rh(1,0).

La production d'hydrogène sans CO₂ est plus stable (Figure 45), le catalyseur se désactive moins rapidement.

D'ailleurs, la conversion d'isooctane et la production d'isobutène sont également stables (Figure 46). La production de méthane est plus importante (Figure 46), même si elle diminue avec la désactivation, et la production de monoxyde de carbone est légèrement plus faible. Il est à noter que la production de CO en l'absence de CO_2 peut s'expliquer par l'oxydation partielle de l'isooctane et son vaporeformage. Le fait qu'elle soit plus faible en l'absence de CO_2 s'explique par la réaction de water gas shift dont l'équilibre est déplacé vers la production d'hydrogène selon la loi de Le Chatelier.



Figure 46 : Conversion et % mol des principaux produits du catalyseur à base de cérine-praséodymezircone préparé par sol-gel, CPZ^S (65-8-27) Co(1,75)-Rh(1,0).

En l'absence de CO₂ dans le flux réactionnel, seules les réactions d'oxydation et de vaporeformage peuvent avoir lieu. Ces réactions conduisent à la production de monoxyde de carbone et par méthanisation à la production de méthane.

IV.2. Effet de la présence de H₂O

Afin d'évaluer l'effet de la présence de H_2O dans le flux réactionnel, le flux d'eau a été arrêté (mais non remis) au cours du test catalytique dont les résultats sont présentés Figure 47 et Figure 48.



Figure 47 : Production d'hydrogène (mol H_2 /mol isooctane) du catalyseur à base de cérinepraséodyme-zircone préparé par sol-gel, CPZ^S (65-8-27) Co(1,75)-Rh(1,0).

L'arrêt du flux de H₂O provoque une baisse de la production d'hydrogène, suivant les prévisions thermodynamiques (Figure 47). Il est à noter que l'eau étant injectée par une pompe HPLC puis vaporisée, l'arrêt du flux n'est pas brutal mais progressif.

Cet arrêt entraîne une baisse de la conversion d'isooctane, une diminution de la production de méthane et une augmentation de la production de CO (Figure 48). Cette augmentation de la production de monoxyde de carbone peut s'expliquer par le fait que la réaction de water gas shift n'a pas lieu en l'absence d'eau.



Figure 48 : Conversion et % mol des principaux produits du catalyseur à base de cérine-praséodymezircone préparé par sol-gel, CPZ^S (65-8-27) Co(1,75)-Rh(1,0).

Pour comparaison, le test catalytique a été réalisé sans H₂O dans le flux réactionnel, les résultats sont présentés Figure 49 et Figure 50.



Figure 49 : Production d'hydrogène (mol H_2 /mol isooctane) du catalyseur à base de cérinepraséodyme-zircone préparé par sol-gel, CPZ^S (65-8-27) Co(1,75)-Rh(1,0).

La production d'hydrogène est faible mais proche de la valeur thermodynamique (Figure 49), mais elle se révèle plus faible qu'après l'arrêt de H_2O (Figure 47).

La conversion d'isooctane est plus faible que lorsque H₂O est présente dans le flux réactionnel, la production d'isobutène augmente au cours du test avec la désactivation du catalyseur (Figure 50). La production de méthane est faible et celle de monoxyde de carbone est particulièrement élevée (Figure 50), probablement du fait du reformage à sec de l'isooctane qui a lieu à la place de son vaporeformage et du fait que la réaction de WGS n'a pas lieu.



Figure 50 : Conversion et % mol des principaux produits du catalyseur à base de cérine-praséodymezircone préparé par sol-gel, CPZ^S (65-8-27) Co(1,75)-Rh(1,0).

En l'absence de H_2O dans le flux réactionnel, les réactions d'oxydation et de reformage à sec peuvent avoir lieu, d'où la forte production de monoxyde de carbone, qui, de plus, ne pourra pas être consommé pour la réaction de WGS.

IV.3. Réactions d'oxydation

Afin d'évaluer l'effet des réactions d'oxydation, les flux de CO_2 et H_2O ont été supprimés du flux réactionnel, les résultats sont présentés Figure 51 et Figure 52.





La production d'hydrogène est supérieure à la valeur thermodynamique (Figure 51).

La conversion d'isooctane est faible et la production d'isobutène est nulle (Figure 52), l'isooctane est oxydé sans qu'il n'y ait de craquage en isobutène. La production de méthane est négligeable par rapport à la valeur thermodynamique (3,5 % mol) et la production de monoxyde de carbone est inférieure à la valeur obtenue lors du reformage d'isooctane.



Figure 52 : Conversion et % mol des principaux produits du catalyseur à base de cérine-praséodymezircone préparé par sol-gel, CPZ^S (65-8-27) Co(1,75)-Rh(1,0).

Lors de l'oxydation partielle de l'isooctane, il n'y a pas de craquage de l'isooctane en isobutène, il y a une très faible production de méthane mais une forte production de monoxyde de carbone pour une faible conversion de l'isooctane.

IV.4. Réaction de vaporeformage

Dans le but d'étudier la réaction de vaporeformage, les flux de CO₂ et d'air ont été supprimés du flux réactionnel, les résultats sont présentés Figure 53 et Figure 54.



Figure 53 : Production d'hydrogène (% mol) du catalyseur à base de cérine-praséodyme-zircone préparé par sol-gel, CPZ^S (65-8-27) Co(1,75)-Rh(1,0).

La production d'hydrogène est plus élevée lors du vaporeformage (Figure 53) que lors de la réaction qui a lieu dans les conditions prédéfinies de reformage dans le système EGR (comme le prévoient les calculs thermodynamiques). La valeur initiale de production d'hydrogène est supérieure à la valeur thermodynamique et la désactivation est comparable à celle observée dans les conditions prédéfinies.

Cela révèle l'importance de l'eau et de la réaction de vaporeformage pour la production d'hydrogène dans les conditions prédéfinies de reformage dans le système EGR.

La conversion d'isooctane est du même ordre que celle observée dans les conditions prédéfinies et la production d'isobutène est nulle, révélant une bonne sélectivité en hydrogène (Figure 54).

Le méthane est produit en faible quantité, alors qu'il y a une production de monoxyde de carbone significative, bien que légèrement inférieure à celle obtenue dans les conditions prédéfinies.



Figure 54 : Conversion et % mol des principaux produits du catalyseur à base de cérine-praséodymezircone préparé par sol-gel, CPZ^S (65-8-27) Co(1,75)-Rh(1,0).

Lors du vaporeformage de l'isooctane, la production d'hydrogène est élevée. Cette réaction est la principale source de production d'hydrogène, grâce à une bonne sélectivité en hydrogène, dans le reformage selon les conditions prédéfinies correspondant à l'application dans le système EGR.
IV.5. Réaction de reformage à sec

En vue d'étudier la réaction de reformage à sec, les flux de H_2O et d'air ont été supprimés du flux réactionnel, les résultats sont présentés Figure 55 et Figure 56.



Temps (minutes)

Figure 55 : Production d'hydrogène (% mol) du catalyseur à base de cérine-praséodyme-zircone préparé par sol-gel, CPZ^S (65-8-27) Co(1,75)-Rh(1,0).

La production d'hydrogène est faible comparée à la valeur de 10% obtenue dans les conditions prédéfinies du reformage dans le circuit EGR, selon les prévisions thermodynamiques. Elle est légèrement supérieure à la valeur thermodynamique (Figure 55).

La conversion d'isooctane correspond à environ la moitié de celle obtenue dans les conditions prédéfinies. La production de méthane est très faible alors que celle de monoxyde de carbone est particulièrement élevée (Figure 56).



Figure 56 : Conversion et % mol des principaux produits du catalyseur à base de cérine-praséodymezircone préparé par sol-gel, CPZ^S (65-8-27) Co(1,75)-Rh(1,0).

La réaction de reformage à sec ne conduit qu'à une faible production d'hydrogène, qui s'accompagne d'une forte production de monoxyde de carbone. En l'absence de la réaction de WGS, ces deux tendances se renforcent.

IV.6. Effet du monoxyde de carbone

En vue d'étudier l'effet du monoxyde de carbone, le test catalytique a été réalisé avec un flux réactionnel additionné de 5% mol de CO et comparé au test catalytique sous flux réactionnel classique, les résultats sont présentés Figure 57 et Figure 58.



Figure 57 : Production d'hydrogène (% mol) du catalyseur à base de cérine-praséodyme-zircone préparé par sol-gel, CPZ^{S} (65-8-27) Co(1,75)-Rh(1,0), (a) avec 5% CO dans le flux réactionnel, (b) sous le flux réactionnel prédéfini.

La production d'hydrogène est plus faible lorsque du CO est ajouté au flux réactionnel (Figure 57), mais elle est supérieure à la valeur thermodynamique.

En présence de CO (Figure 58-a), la production de méthane est diminuée alors que celle de CO augmente.

Il est possible d'en déduire que le méthane produit n'est pas issu de la réaction de méthanation du CO.



Figure 58 : Conversion et % mol des principaux produits du catalyseur à base de cérine-praséodymezircone préparé par sol-gel, CPZ^S (65-8-27) Co(1,75)-Rh(1,0), (a) avec 5% CO dans le flux réactionnel, (b) sous le flux réactionnel prédéfini.

L'étude de l'effet du monoxyde de carbone permet de conclure que la production de méthane lors du reformage de l'isooctane ne provient pas de la réaction de méthanation de monoxyde de carbone.

Il peut être envisagé que du méthane se forme par hydrogénation du coke présent en surface des catalyseurs.

En conclusion, lors de l'application du reformage d'isooctane dans le circuit EGR, un catalyseur actif conduira à la production d'hydrogène majoritairement via le vaporeformage, thermodynamiquement rendu possible grâce à la chaleur fournie par l'oxydation (qui a lieu puisque la conversion de O_2 est totale), et via le reformage à sec dans une moindre mesure.

IV.7. Suivi de la réaction operando par spectroscopie IR

Cette étude a été effectuée au Laboratoire Catalyse et Spectrochimie de Caen par Emma Gibson.

Par adsorption de molécules sondes, l'acidité et la basicité des catalyseurs sont évaluées. L'activité catalytique est mesurée lors d'expériences *operando*, effectuées dans les conditions de flux et de température identiques à celles des tests catalytiques précédemment présentés.

IV.7.1. Etude de l'acidité

Une étude préalable comparant l'oxyde mixte CPZ^{S} (65-8-27) avec d'autres oxydes d'acidité comparable a permis de conclure que les catalyseurs acides produisaient plus d'hydrogène et que la production de méthane suivait la même tendance. En effet, la production de méthane augmente avec le nombre de sites acides. De plus, à quantité égale de sites acides, la production de méthane augmente lorsque la basicité est plus faible

Les caractéristiques des sites acides, corrélées à l'activité catalytique, sont présentées Tableau 4.

Nom	Sites acides de Lewis (µmol g ⁻¹)	Sites acides de Brönsted (µmol g ⁻¹)	H-bonded (μmol g ⁻¹)	Production H2 (mol/g/h)	Conversion Isooctane (%)	Production CH₄ (mol/g/h)
CPZ ^S Rh mono.	8,1	0,45	78,2	0,77	43	0,001
CPZ ^s Co(1,75)-Rh(1,0)	44,2	1,48	70,7	1,04	51	0,008
CPZ ^s Co(4,5)-Rh(1,0)	16,4	0,47	17,6	0,95	57	0,015
CPZ ^R + Rh mono.				0,27	18	0
CZ ^S (58-42) Rh mono.				0,51	26	0

Tableau 4 : Caractéristiques des sites acides déterminées par adsorption de lutidine.

La production d'hydrogène est la plus importante pour le catalyseur optimisé, CPZ^{S} Co(1,75)-Rh(1,0). La présence de cobalt conduit à une augmentation de la production de méthane, mais dans une bien moindre mesure lorsque le cobalt est inséré.

Le nombre de sites acides de Lewis augmente lorsque le cobalt est inséré, CPZ^{S} Co(1,75)-Rh(1,0), en comparaison au catalyseur monométallique au rhodium, il diminue lorsque le cobalt est rejeté hors de la structure, $CPZ^{S}Co(4,5)$ -Rh(1,0). Ces sites acides de Lewis pourraient donc être responsables de la production d'hydrogène, puisque les propriétés acides d'un catalyseur permettent d'activer à la fois l'hydrocarbure et l'eau.

IV.7.2. Etude de la basicité

Les caractéristiques des sites basiques, déterminées par adsorption de propyne (force de la basicité) et de CO₂ (densité des carbonates et des H-carbonates), corrélées à l'activité catalytique, sont présentées Tableau 5.

Nom	∆v (C-H)	Densité des carbonates	Densité des H-carbonates	Production H ₂ (mol/g/h)	Production CH₄ (mol/g/h)
CPZ ^S Rh mono.	44 ; 56	128	23	1,07	0,04
CPZ ^S Co(1,75)-Rh(1,0)	60	131	29	1,30	0,07
CPZ ^s Co(4,5)-Rh(1,0)	59	106	26	1,02	0,08

Tableau 5 : Caractéristiques des sites basiques, déterminées par adsorption de propyne et de CO₂.

Pour le catalyseur optimisé, lorsque le cobalt est inséré dans la maille, CPZ^{S} Co(1,75)-Rh(1,0), la production d'hydrogène est la plus élevée, la basicité est plus élevée, ce qui pourrait favoriser la réaction de Water Gas Shift.

Pour le catalyseur présentant un rejet important de cobalt, CPZ^{S} Co(4,5)-Rh(1,0), la basicité est plus faible, le cobalt présent en surface du catalyseur (initialement sous forme de $Co_{3}O_{4}$) peut conduire à la présence de sites métalliques de cobalt, qui seraient alors favorables à la réaction de méthanation. Ceci expliquerait la production plus importante de méthane.

Il est, en outre, à noter que le caractère basique d'un catalyseur peut permettre de limiter la déposition de carbone lors des réactions de reformage,^[11, 12] ce qui expliquerait la faible désactivation du catalyseur CPZ^{S} Co(1,75)-Rh(1,0).

IV.8. Proposition de mécanisme

L'ensemble des résultats catalytiques obtenus permet de proposer un mécanisme réactionnel pour le reformage embarqué de l'isooctane. Ce mécanisme réactionnel est représenté Figure 59. La réaction majoritaire semble être le vaporeformage de l'isooctane, c'est donc celle qui est schématisée dans ce mécanisme.

Il peut être envisagé que la première étape consiste en le craquage déshydrogénant de l'isooctane en isobutène, sur les sites acides du catalyseur, entraînant ainsi la réduction du catalyseur.

La phase active constituée par les particules métalliques de rhodium assure alors le vaporeformage de l'isobutène, qui est chimisorbé sur les particules de rhodium, en syngas $(H_2 + CO)$.

Le catalyseur réduit par l'hydrocarbure présente des lacunes d'oxygène et a alors la capacité d'activer H₂O pour produire H₂ dont la désorption entraîne la mobilité d'oxygène qui permet de réoxyder le carbone de surface en CO₂. Si la vitesse d'oxydation de ce carbone de surface est supérieure à la vitesse d'hydrogénation, cela explique la faible production de méthane, qui n'a pas lieu par méthanation du CO mais à partir du carbone de surface.



Figure 59 : Schéma du mécanisme réactionnel proposé.

La désactivation du catalyseur peut s'expliquer soit par le frittage des particules métalliques entraînant une baisse de la capacité à reformer l'isobutène, soit par une détérioration de la fonction redox du support oxyde, donc de la mobilité d'oxygène et de l'oxydation du carbone de surface qui participe à la désactivation. Cette diminution de la capacité redox peut provenir soit d'un rejet progressif de Co^{2+} inséré, soit d'un blocage des sites redox par une adsorption trop forte de CO_2 .

Le catalyseur avec une proportion de cobalt optimisée, CPZ^{s} Co(1,75)-Rh(1,0), est donc performant en reformage d'isooctane car l'insertion de cobalt permet d'améliorer les fonctions acide et redox du support. De plus, la préparation par méthode pseudo sol-gel permet une bonne dispersion du rhodium et une bonne interaction métal-support qui confèrent au catalyseur une bonne activité.

V. Conclusion

Des calculs de simulation thermodynamique ont permis de déterminer les conditions optimales (température de réaction, quantité d'isooctane à co-ajouter) permettant d'obtenir la production visée de 10 % mol d'hydrogène.

Des tests catalytiques ont alors été réalisés selon ces conditions prédéfinies avec les diverses séries de catalyseurs présentées dans les chapitres précédents.

L'insertion de cobalt, qui a été démontrée au chapitre II, s'avère bénéfique en terme d'activité catalytique pour un catalyseur bimétallique, c'est-à-dire dopé avec un métal noble.

Le dopage au rhodium conduit au catalyseur le plus actif après activation sous flux réactionnel et celui au ruthénium améliore l'activité catalytique après activation sous le flux des produits de la réaction. La quantité optimale de rhodium a été déterminée à 1% en masse, du fait du coût élevé de ce métal noble et du faible gain d'activité lorsque le dopage est plus élevé.

La richesse en cérine améliore l'activité catalytique, tout comme la présence de praséodyme.

Après comparaison de catalyseurs de type CPZ^{S} (65-8-27) M(4,5)-Rh (1,0) avec M = Co, Fe ou Mn, le cobalt se révèle être le métal de transition permettant d'obtenir la meilleure activité catalytique, du fait de la meilleure réductibilité des catalyseurs au cobalt.

Les catalyseurs bimétalliques préparés par sol-gel présentent une activité supérieure à ceux préparés par imprégnation, mais le catalyseur industriel préparé par washcoat de rhodium sur un support commercial est légèrement plus actif que celui préparé par imprégnation de rhodium sur un catalyseur monométallique au cobalt préparé par sol-gel, du fait de la formation d'aluminate de cobalt.

L'étude de catalyseurs bimétalliques à teneur variable en cobalt montre que le catalyseur dont la teneur a été optimisée selon les expériences de spectroscopie d'absorption X précédemment présentées (*cf.* chapitre II & III) est aussi actif en reformage d'isooctane que les catalyseurs à plus forte teneur en cobalt.

Les études mécanistiques ont été réalisées en décomposant les réactions d'oxydation, de vaporeformage et de reformage à sec et en étudiant l'effet de certains réactifs.

En l'absence de CO₂, la production d'hydrogène est plus stable, tout comme la conversion d'isooctane et la production d'isobutène.

En l'absence d'eau, la production de méthane est faible et celle de monoxyde de carbone est particulièrement élevée, probablement du fait du reformage à sec de l'isooctane qui a lieu à la place de son vaporeformage.

Lors de l'oxydation, la conversion d'isooctane est faible et la production d'isobutène est nulle, l'isooctane est oxydé sans qu'il n'y ait de craquage en isobutène. La production de méthane est faible et celle de monoxyde de carbone est inférieure à la valeur obtenue lors du reformage.

La production d'hydrogène est plus élevée lors du vaporeformage que lors de la réaction qui a lieu dans les conditions prédéfinies de reformage dans le système EGR (comme le prévoient les calculs thermodynamiques). Cela révèle l'importance de l'eau et de la réaction de vaporeformage pour la production d'hydrogène dans les conditions prédéfinies de reformage dans le système EGR.

Lors du reformage à sec, la production de méthane est très faible alors que celle de monoxyde de carbone est particulièrement élevée.

Lorsque du CO est ajouté au flux réactionnel, la production de méthane est diminuée alors que celle de CO augmente. Il est possible d'en déduire que le méthane produit n'est pas issu de la réaction de méthanation du CO, mais serait issu de l'hydrogénation du carbone de surface.

Le rôle du support aux propriétés acides et redox est de casser l'isooctane en isobutène et d'activer l'eau. Le rôle du métal noble est d'effectuer le reformage de l'isobutène.

Les études menées par spectroscopie infra-rouge ont montré que les catalyseurs acides produisaient plus d'hydrogène et de méthane.

Il a également été montré que l'insertion de cobalt conduisait à l'augmentation du nombre de sites acides de Lewis qui seraient responsables de la production d'hydrogène et à l'augmentation de la force de la basicité qui pourrait favoriser la réaction de Water Gas Shift et donc aussi la production d'hydrogène.

Références bibliographiques

- 1. H. Renon, J.M. Prausnitz, *Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures*. 1968. p. 135-144.
- 2. O. Hernández-Garduza, F. García-Sánchez, A. Salas-Padrón, G. Eliosa-Jiménez, Étude des modèles thermodynamiques pour représenter des mélanges contenant des hydrocarbures, de l'eau et des alcools: I. Traitement général et représentation des équilibres liquide-vapeur et des enthalpies de mélange des systèmes binaires sous basse pression. Chemical Engineering Journal, 2000. **77**(3): p. 189-201.
- 3. L. Villegas, N. Guilhaume, H. Provendier, C. Daniel, F. Masset, C. Mirodatos, *A combined thermodynamic/experimental study for the optimisation of hydrogen production by catalytic reforming of isooctane.* Applied Catalysis A: General, 2005. **281**(1-2): p. 75-83.
- 4. M. Nilsson, X. Karatzas, B. Lindström, L. J. Pettersson, *Assessing the adaptability to varying fuel supply of an autothermal reformer.* Chemical Engineering Journal 2008. **142**: p. 309-317.
- 5. N. Bion, F. Epron, D. Duprez, *Bioethanol reforming for* H_2 *production. A comparison with hydrocarbon reforming*, in *Catalysis*. 2010. p. 1-55
- 6. X. Wang, R.J. Gorte, *A study of steam reforming of hydrocarbon fuels on Pd/ceria.* Applied Catalysis A: General, 2002. **224**(1-2): p. 209-218.
- 7. G. Jacobs, T.K. Das, Y. Zhang, J. Li, G. Racoillet, B. H. Davis, *Fischer-Tropsch synthesis: support, loading, and promoter effects on the reducibility of cobalt catalysts.* Applied Catalysis A: General, 2002. **233**(1-2): p. 263-281.
- 8. S. Rossignol, Y. Madier, D. Duprez, *Preparation of zirconia-ceria materials by soft chemistry*. Catalysis Today, 1999. **50**(2): p. 261-270.
- 9. E. Ambroise, C. Courson, A.-C. Roger, A. Kiennemann, G. Blanchard, S. Rousseau, X. Carrier, E. Marceau, C. La Fontaine, F. Villain, *Exhaust gas recirculation for on-board hydrogen production by isooctane reforming: Comparison of performances of metal/ceria-zirconia based catalysts prepared through pseudo sol-gel or impregnation methods*. Catalysis Today, 2010. **154**(1-2): p. 133-141.
- 10. T. Suzuki, H. Iwanami, T. Yoshinari, *Steam reforming of kerosene on Ru/Al*₂O₃ catalyst to yield hydrogen. International Journal of Hydrogen Energy, 2000. **25**(2): p. 119-126.
- 11. Trimm, D.L., *Catalysts for the control of coking during steam reforming.* Catalysis Today, 1999. **49**(1-3): p. 3-10.
- 12. H.-S. Roh, K.-W. Jun, W.-S. Dong, J.-S. Chang, S.-E. Park, Y.-I. Joe, *Highly active and stable Ni/Ce-ZrO₂ catalyst for H₂ production from methane.* Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2002. **181**(1-2): p. 137-142.

Conclusion générale

L'objectif de ce travail de thèse était de réaliser le reformage d'une molécule modèle de l'essence (l'isooctane) dans les conditions définies par le fonctionnement du moteur à essence. Pour cela, des catalyseurs à base de cérine-zircone et de cérine-praséodymezircone ont été préparés, caractérisés puis testés en reformage d'isooctane à l'échelle du laboratoire.

La méthode pseudo sol-gel employée au laboratoire a permis d'obtenir des solutions solides homogènes de cérine-zircone. En comparaison avec les oxydes mixtes commerciaux correspondants, les oxydes mixtes synthétisés par sol-gel au laboratoire présentent une surface spécifique inférieure. Les oxydes mixtes pauvres en cérine cristallisent selon une structure tétragonale, alors que les oxydes mixtes les plus riches en cérine présentent une structure fluorite. La principale différence entre les oxydes mixtes synthétisés par sol-gel et les oxydes mixtes commerciaux réside dans la taille des particules, qui est plus importante pour ces derniers. La réductibilité des oxydes mixtes préparés selon des méthodes différentes est comparable, les profils de réduction en température programmée diffèrent par la présence de deux pics distincts de réduction pour les oxydes commerciaux alors que les oxydes mixtes synthétisés par sol-gel présentent un large pic principal.

La méthode pseudo sol-gel employée pour la synthèse de catalyseurs au cobalt permet l'obtention d'une solution solide d'oxyde mixte Ce-Zr-Co, l'insertion partielle de ce métal de transition dans la maille de cérine-zircone ayant été prouvé grâce aux expériences de spectroscopie d'absorption X. Le cobalt s'insère sous forme d'ions Co(II) en coordinence tétraédrique dans la structure, préférentiellement lorsque la teneur en cérine est faible, le rejet d'oxyde de cobalt augmentant avec la teneur en cérine de l'oxyde mixte. Cette insertion d'un cation métallique de plus faible valence et de plus faible rayon ionique engendre des défauts dans la structure de l'oxyde mixte ce qui augmente la réductibilité de la cérine.

Des catalyseurs bimétalliques à base de cérine-zircone, au cobalt et au métal noble (Ru, Rh, Pd, ou Pt), ont été préparés par méthode pseudo sol-gel et par imprégnation, afin d'évaluer l'effet de l'incorporation des métaux dans la structure définie. L'ajout d'un métal noble a un effet bénéfique sur la réductibilité de l'oxyde mixte, particulièrement avec une proportion de rhodium de 1,0% en masse. Lorsque le rhodium est imprégné, cet effet est moindre que lorsqu'il est ajouté lors de la synthèse sol-gel. Les surfaces spécifiques des catalyseurs bimétalliques au rhodium sont relativement élevées et du même ordre de grandeur quelle que soit la méthode de préparation. La taille des particules des catalyseurs bimétalliques particules par sol-gel est de l'ordre de 4nm, alors que la taille des particules des catalyseurs imprégnés est de l'ordre de 6-7 nm.

Les oxydes mixtes de type cérine-praséodyme-zircone, préparés par méthode sol-gel et commerciaux ont été étudiés dans le but d'évaluer l'effet de la substitution au praséodyme. Ils cristallisent selon une structure fluorite. La taille des particules d'oxyde mixte est de l'ordre de 4 nm et la taille des particules des catalyseurs imprégnés est de l'ordre de 6 nm, les surfaces spécifiques sont du même ordre de grandeur.

L'insertion de cations de métaux de transition (Co, Fe, Mn) semble possible puisqu'une contraction de la maille de cérine-praséodyme-zircone est observée (de 5,35 à 5,33-5,34 Å). Mais cette insertion est plus bénéfique en terme de réductibilité de la cérine avec le cobalt (Co^{2+}) et le fer (Fe³⁺) qu'avec le manganèse (Mn^{3+}/Mn^{4+}).

En vue d'éviter le rejet d'oxyde de cobalt, qui conduit à la formation d'aluminate de cobalt lors de l'enduction des catalyseurs sur monolithe (en présence de γ -Al₂O₃), la teneur en cobalt a été diminuée à une valeur de 2,25% en masse qui correspondrait à l'optimum d'insertion. Des catalyseurs bimétalliques, contenant 1% en masse de rhodium et du cobalt en proportions variables ont été préparé par méthode sol-gel. La meilleure réductibilité est obtenue avec le catalyseur contenant 2,25% en masse de cobalt, confirmant que cette teneur en cobalt correspond à l'optimum pour lequel le cobalt est entièrement inséré sous forme de Co²⁺.

Les tests catalytiques réalisés avec les catalyseurs monométalliques et bimétalliques au cobalt ont révélé l'intérêt de l'insertion du cobalt, les catalyseurs bimétalliques au cobalt étant plus actifs que les catalyseurs monométalliques, et une meilleure activité des catalyseurs bimétalliques au rhodium, optimisé à 1% en masse. La richesse en cérine, ainsi que la substitution au praséodyme se sont révélées bénéfiques en terme d'activité catalytique, probablement du fait de l'OSC plus élevée. Les tests catalytiques réalisés avec des catalyseurs bimétalliques à base de cérine-praséodyme-zircone au fer et au manganèse ont montré qu'ils étaient moins actifs que les catalyseurs correspondant au cobalt. L'étude de catalyseurs préparés pour l'enduction sur monolithe, avec un washcoat au rhodium et à l'alumine a révélé que la formation d'aluminate de cobalt avait un effet négatif sur l'activité catalytique. Le catalyseur bimétallique optimisé, avec 1,75% en masse de cobalt et 1% en masse de rhodium, montre une activité comparable à celle des catalyseurs plus riches en cobalt.

La caractérisation des catalyseurs après test a révélé la présence en surface des catalyseurs de carbonates, filaments et nanotubes de carbone, ainsi que le frittage des particules d'oxyde mixte et de métal, qui pourraient être responsables de la désactivation au cours du temps.

L'étude du mécanisme réactionnel a permis de conclure que le rôle du support aux propriétés acides et redox est de casser l'isooctane en isobutène et d'activer l'eau, le rôle du métal noble est d'effectuer le reformage de l'isobutène. La production d'hydrogène se fait alors majoritairement via le vaporeformage d'hydrocarbure, qui a lieu grâce à la chaleur apportée par l'oxydation partielle, et dans une moindre mesure via le reformage à sec.

En perspectives, des expériences complémentaires de spectroscopie d'absorption X sont en projet et devraient permettre de confirmer la teneur optimale en cobalt d'un catalyseur de type $CPZ^{S}(65-8-27)$ et d'étudier plus précisément la réductibilité des oxydes mixtes Ce-Zr-Co. D'autre part, une étude plus approfondie du mécanisme réactionnel serait nécessaire, en étudiant le reformage d'isobutène et la réaction de vaporeformage d'isooctane avec D₂O au lieu de H₂O lors d'expériences *operando*.

Annexes

I. Méthodes de caractérisation physico-chimiques

Dans cette partie seront décrites les diverses techniques physico-chimiques employées afin de caractériser les divers catalyseurs préparés.

I.1. Analyse élémentaire

I.1.1.Principe de la méthode

Les proportions massiques des divers éléments métalliques constitutifs des divers oxydes mixtes et catalyseurs supportés préparés ont été déterminées par spectroscopie d'émission atomique, en employant une torche à plasma (Inductively Coupled Plasma, ICP).^[1]

La méthode consiste à ioniser l'échantillon en l'injectant dans un plasma d'argon, ou d'hélium, c'est-à-dire que les atomes de la matière à analyser sont transformés en ions par une sorte de flamme extrêmement chaude (jusqu'à 8 000 K).

L'échantillon pénètre généralement dans le plasma sous une forme condensée (liquide ou solide), et doit donc subir les changements d'états suivants : fusion (pour les solides), vaporisation, ionisation. L'introduction a lieu au centre du plasma, parallèlement au flux de gaz plasmagène.

Les atomes sont ensuite injectés dans l'analyseur, puis détectés. Les deux principales techniques utilisées sont la spectrométrie d'émission optique et la spectrométrie de masse.

I.1.2. Méthode employée

Les diverses analyses ont été réalisées par le Service Central d'Analyse du CNRS à Vernaison (France). Les teneurs des différents éléments sont déterminées avec une précision relative d'environ 1%.

1

I.2. Physisorption d'azote

I.2.1. Principe de la méthode

La quantité d'azote physisorbée à la température de l'azote liquide (77 K) à la surface du solide est mesurée en fonction de la pression. Ainsi, une isotherme d'adsorption est obtenue à pression croissante et une isotherme de désorption à pression décroissante. Ces isothermes d'adsorption-désorption ont été groupées en 6 classes par l'IUPAC (Figure 1).



Pression relative (P/P₀)

Figure 1 : Différents types d'isothermes d'adsorption-désorption caractérisant un type de porosité donnée.

Les types I, II et IV sont les plus courants. L'isotherme de type I correspond à un solide microporeux, l'isotherme de type II correspond à un solide non poreux ou à un solide macroporeux, ces isothermes sont généralement réversibles. L'isotherme de type III correspond à un solide macroporeux. L'isotherme de type IV correspond à un solide mésoporeux. Dans ce cas, aux faibles pressions, a lieu la formation d'une monocouche d'azote. A une certaine pression, l'azote condense dans les pores et le volume adsorbé augmente fortement. Lorsque cette condensation capillaire est terminée et que les mésopores sont remplis, l'adsorption continue à la surface externe du solide. Le phénomène n'est pas réversible, une hystérésis est observée entre les courbes d'adsorption et de désorption. L'isotherme de type V est également observé pour les échantillons mésoporeux

et présente une boucle d'hystérésis, mais les multicouches sont formées dès les basses pressions.

Le classement des hystérésis, dépendant de la forme et de la taille des pores, adopté par l'IUPAC est présenté Figure 2.

- L'hystérésis de type H₁ est répandue et correspond à une forme tubulaire des pores qui sont ouverts aux deux extrémités lorsque la distribution poreuse est étroite.
- Le type H₂ est aussi répandu et résulte d'une forme de pores dite « en bouteille » ou provient d'une porosité interconnectée constituée par des pores de forme et de taille différentes. Ce peut être aussi le cas de pores associés à des particules sphériques.
- Le type H₃ est lié à des pores dits « en fentes », ou à des agrégats de particules plates.
- Le type H₄ provient également de pores « en fentes » mais le solide est essentiellement microporeux dans ce cas.



Pression relative (P/P₀)

Figure 2 : Différents types de cycle d'hystérésis caractérisant la forme des pores.

De nombreux modèles ont été développés afin d'interpréter les isothermes d'adsorption-désorption d'azote et d'en déduire la surface spécifique, le volume poreux et la taille des pores des solides. Ici, seront présentées les méthodes employées pour caractériser les catalyseurs étudiés.

La méthode **BET** a été développée par Brunauer, Emmet et Teller dans les années 1940.^[2]

Ce modèle est le plus couramment utilisé pour déterminer la surface spécifique d'un échantillon. Il s'agit de l'extension du modèle de Langmuir à une adsorption multicouche. Ce modèle est basé sur les hypothèses suivantes :

 L'énergie d'adsorption de la première monocouche est constante (la surface est uniforme pour l'adsorption).

L'interaction latérale des molécules adsorbées est négligeable.

 Les molécules adsorbées peuvent agir comme une nouvelle surface d'adsorption et ce processus peut se répéter.

 L'énergie d'adsorption de chaque couche, sauf celle de la première monocouche, est égale à l'énergie de condensation.

Il est alors possible de déterminer le nombre de moles, n_m, dans la première couche :

$$\frac{P}{n(P^0 - P)} = \frac{1}{n_{\rm m} \times C} + \frac{C - 1}{n_{\rm m} \times C} \times \frac{P}{P^0}$$

où *n* et P/P^0 sont donnés par l'isotherme et *C* est une constante.

La surface spécifique est alors donnée par la relation :

$$S(BET) = n_{\rm m} \times N \times \sigma$$

où *N* est la constante d'Avogadro et σ est la surface moyenne occupée par une molécule dans la monocouche (pour N₂, σ = 0,162 nm²).

Le calcul de la répartition poreuse (diamètre et volume poreux) a été effectué par la méthode **BJH**, de Barrett, Joyner, Halenda (1951) appliquée à la courbe de désorption de l'isotherme.^[3]

Les hypothèses relatives à cette méthode sont les suivantes :

– L'équation de Kelvin est applicable sur tout le domaine mésoporeux.

- θ =0 et le rayon de courbure du ménisque est contrôlé par la taille du pore et par sa forme uniquement.

 Les pores sont rigides et de forme bien définie (cylindriques, plans parallèles, empilement de sphères).

 Il n'y a que des mésopores (pores de diamètre compris entre 2 et 50 nm) comme type de pores.

- Le remplissage d'un pore ne dépend pas de sa localisation dans le réseau poreux.

 L'adsorption dans le pore se produit selon les mêmes principes qu'elle se produirait sur une surface ouverte.

4

Annexes

I.2.2. Appareillage utilisé au laboratoire

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote ont été enregistrées sur un appareil COULTER SA 3100. Avant analyse, les échantillons ont été dégazés à 250°C durant 16h.

La surface spécifique des catalyseurs a été déterminée d'après la méthode BET, le diamètre et le volume poreux par la méthode BJH.

I.3. Diffraction des rayons X

I.3.1. Principe de la méthode

La diffraction des rayons X est une méthode d'analyse physico-chimique qui permet d'identifier des phases cristallisées.

Le phénomène de diffraction des rayons X par les cristaux a été découvert par Max von Laue qui obtint pour cela le prix Nobel de physique en 1914.

La loi de Bragg, une loi empirique qui permet de déterminer la structure d'un cristal d'après la façon dont ce réseau cristallin diffracte les rayons X, a été découverte en 1912 par William Lawrence Bragg qui obtint le prix Nobel de physique en 1915 conjointement avec son père pour leurs travaux sur l'analyse de la structure cristalline par diffraction des rayons X.^[4,5]



Figure 3 : Schéma de diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires. P1, P2, P3, etc..., sont les plans de cette famille ; θ est l'angle de Bragg.

La loi de Bragg s'exprime ainsi :

- **n** : ordre de la diffraction
- λ : longueur d'onde du faisceau de rayons X,
- d : distance de deux plans réticulaires,
- θ : angle d'incidence des rayons X.

I.3.2. Appareillage utilisé au laboratoire

La diffraction des rayons X a été réalisée sur poudres avec un diffractomètre BRUKER D8 Advance informatisé, équipé d'une anticathode de cuivre (radiation K α (Cu) : λ = 1,5418 Å). L'intensité du rayonnement diffractée a été mesurée par un détecteur Vantec.

Le porte-échantillon utilisé est en verre (silice amorphe) et ne donne qu'un faible signal de diffusion des rayons X.

L'appareillage opère selon un montage Bragg-Brentano, en géométrie Theta-Theta, le tube et le détecteur sont déplacés. Tout au long de la mesure entière, l'échantillon reste horizontal, ce qui est nécessaire lors de l'examen de poudres. (Figure)



Figure 4 : Montage Bragg-Brentano du diffractomètre

Tous les diffractogrammes des catalyseurs bruts sont réalisés à l'air et à température ambiante et sont enregistrés pas à pas de 10 à 100° (le premier pic n'apparaissant pas avant, les diffractogrammes seront présentés de 20 à 100°), avec un pas de 0,008 et un temps de 4 s par pas. Les diffractogrammes des catalyseurs après TPR ou après test sont enregistrés sur la même gamme mais avec un pas de 0,049 et un temps de 1 s par pas.

Les diffractogrammes ont été lissés, la contribution K α a été éliminée, et le bruit de fond a été corrigé par traitement informatique à l'aide du logiciel commercial Eva (suite

logicielle DIFFRAC^{plus}). Les phases ont été déterminées avec ce logiciel qui reprend la logique de Johnson et Vand.^[6-8]

Le paramètre de maille *a* cubique de la structure fluorite a été déterminé d'après la relation suivante :

$$a = d \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

où *d* correspond à la distance interréticulaire des plans d'indice de Miller *h*, *k*, *l*, correspondant à chaque pic de diffraction.

Le paramètre de maille **a** des structures présentant une déformation tétragonale a été déterminé avec le logiciel Celref.^[9]

La taille des particules **D** a été déterminée par la formule de Debye-Scherrer, à partir de la largeur de pic, prise à mi-hauteur du pic le plus intense et le mieux déconvolué :

$$D = \frac{k . \lambda}{\varepsilon . \cos \theta}$$

avec k: la constante de Scherrer (k = 0,9 lorsque la largeur mesurée est à mi-hauteur du pic de diffraction)

 λ : la radiation Kα du cuivre, λ = 1,5418 Å

 ε : l'élargissement à mi-hauteur des raies de diffraction (en radian)

θ: l'angle de Bragg pour la réflexion hkl (en radian)

- I.4. Spectroscopie UV-visible-PIR
 - I.4.1. Principe de la méthode

L'adsorption des molécules dans les régions UV-visible-proche infrarouge (de 200 à 1400 nm) permet d'obtenir des informations sur leur structure électronique. La spectroscopie électronique correspond à des transitions des électrons de valence d'un niveau électronique à un autre.

La technique de transmission n'étant pas applicable aux poudres opaques non transparentes, l'analyse se fait par réflexion diffuse, les grains de l'échantillon diffusent le rayonnement incident dans tout l'espace. Par suite de l'absorption, l'intensité diffusée I est plus faible que l'intensité incidente I_0 . Une sphère d'intégration recouverte d'un matériau diffusant et peu absorbant, réfléchit la lumière diffusée et permet d'augmenter la fraction de

rayonnement arrivant au détecteur. Le pourcentage de réflexion est comparé à celui d'une pastille de référence, l'intensité I_0 étant envoyée alternativement sur l'échantillon et sur la référence.

L'absorption de l'échantillon s'exprime en fonction de la réflectance ou pouvoir de réflexion $R = I/I_0$. Mais, comme la relation entre la réflectance et l'absorption réelle de l'échantillon dépend de nombreux facteurs, la fonction de Kubelka-Munk est employée :

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R}$$

avec $R = R_{\text{échantillon}} / R_{\text{standard}}$

I.4.2. Appareillage utilisé lors de cette étude

Les spectres UV-Visible-Proche infrarouge ont été enregistrés en réflexion diffuse à température ambiante sur un spectromètre Cary 5000 équipé d'une sphère externe DRA2500 (revêtement Téflon, diamètre 110 mm), avec une résolution de 1 nm. Du Téflon en poudre (100 microns) a été utilisé comme référence.

I.5. Spectroscopie de photoélectrons X

I.5.1. Principe de la méthode

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS en anglais, pour *X-Ray photoemission spectrometry*) est une méthode physique d'analyse chimique mise au point à l'université d'Uppsala (Suède) dans les années 1960, sous la direction du professeur K. Siegbahn, ce qui lui a valu le prix Nobel en 1981. La méthode était anciennement nommée ESCA (*electron spectroscopy for chemical analysis* : spectroscopie d'électron pour analyse chimique).^[11]

L'échantillon est irradié par des rayons X monochromatiques qui provoquent l'ionisation de ses atomes par effet photoélectrique. L'énergie cinétique E_c de ces photoélectrons est mesurée, ce qui donne le spectre de l'intensité des électrons en fonction de l'énergie mesurée.

Chaque photon X incident a la même énergie $h \cdot v$, puisque le faisceau est monochromatique (*h* étant la constante de Planck et v la fréquence de la radiation). Lors de l'interaction avec l'atome, une partie de cette énergie sert à rompre la liaison, c'est l'énergie de liaison, E_L ; le reste est transféré à l'électron sous la forme d'énergie cinétique.

Le spectre en énergie cinétique (E_c) présente donc des pics, et l'on peut déterminer l'énergie de liaison correspondant à chaque pic par la relation d'Einstein :

$$E_{\rm L} = h \cdot \vartheta - E_{\rm C}$$

L'énergie du photon X incident est de l'ordre de grandeur de l'énergie d'ionisation d'électrons de cœur : leur émission donne les pics XPS essentiellement caractéristiques, donc, de la nature de l'atome ; alors que l'information chimique (surtout le degré d'oxydation) est tirée des petits déplacements du pic XPS correspondant à la variation d'énergie entre couches de valence, cette dernière (correspondant aux domaine de l'UV/visible/proche IR en général) est faible devant celle des rayons X.

Cela donne finalement accès à la composition chimique de la surface du matériau analysé sur une profondeur de 10 nanomètres environ, par comparaison avec des spectres connus. Des analyses semi-quantitatives peuvent être également extraites des spectres XPS normalisés en se basant sur la surface des pics.

I.5.2. Appareillage utilisé au laboratoire

Le spectromètre utilisé pour les analyses est un Multilab 2000 (Thermo) opérant sous un vide de 5.10⁻⁹ mbar. L'appareillage est constitué d'une chambre de préparation et d'une chambre d'analyse reliée par un soufflet métallique. Le catalyseur est déposé sur un porte-échantillon et dégazé à température ambiante dans la chambre de préparation avant d'être analysé. Le rayonnement X utilisé provient de la raie K α de l'aluminium (hv = 1486,6 eV).

L'analyseur est couplé à un système informatique permettant de traiter les spectres.

L'énergie de liaison du niveau 1s du carbone de contamination (284,6 eV) est utilisée comme référence interne pour calibrer les spectres.

Les valeurs des énergies de liaison obtenues par XPS ont été comparées à celles indiquées par la base de données « National Institute of Standards and Technology » (NIST).

I.6. TPD, TPR, TPO

I.6.1. Principe de la méthode

La Désorption en Température Programmée ou thermoprogrammée (TPD en anglais, *Temperature Programmed Desorption*) est une technique qui permet d'étudier les espèces adsorbée à la surface d'un catalyseur.^[15] En chauffant progressivement un échantillon sous gaz inerte, il est possible d'observer la désorption des molécules adsorbées provoquée par l'élévation de la température, grâce à un spectromètre de masse couplé à l'appareillage.

La Réduction en Température Programmée (TPR en anglais, *Temperature Programmed Reduction*) consiste à chauffer l'échantillon sous flux d'hydrogène, généralement dilué dans un gaz inerte. Par catharométrie (TCD, Thermal Conductivity Detector), il est alors possible de déterminer la consommation d'hydrogène correspondant à la réduction du catalyseur.^[16]

L'Oxydation en Température Programmée (TPO en anglais, *Temperature Programmed Oxidation*) consiste à chauffer l'échantillon sous flux oxygène, généralement dilué dans un gaz inerte. Lorsque cette technique est employée après un test catalytique, elle permet d'évaluer le coking du catalyseur.^[17]

I.6.2. Appareillage utilisé au laboratoire

Les mesures de TPR ont été réalisées avec un appareil Micromeritics AutoChem II, sur lequel 100 mg d'échantillon ont été chauffé de la température ambiante à 1000°C, avec une rampe de température de 10°C.min⁻¹, sous flux d'hydrogène dilué (10%/Ar, 50 mL.min⁻¹). Afin d'évaluer la présence d'impuretés en surface des catalyseurs, une TPD sous argon (50 mL.min⁻¹) a parfois été réalisée, en chauffant le catalyseur à 500°C (température de calcination des échantillons) ou à 1000°C (température de la TPR). Un spectromètre de masse, xxx, couplé à l'appareillage a permis d'identifier les molécules désorbées.

Après les tests catalytiques, l'analyse des dépôts carbonés en surface des catalyseurs a été réalisée par TPO, en chauffant les catalyseurs de la température ambiante à 800°C sous flux d'oxygène dilué (10%/He, sous un flux total de 50 mL.min⁻¹) sur un montage réalisé au laboratoire. Avant la TPO, une TPD a parfois été réalisée selon les mêmes conditions, sous flux d'hélium pur (50 mL.min⁻¹). Un spectromètre de masse, xxx, couplé à l'appareillage a permis d'identifier les molécules désorbées.

I.7. Spectroscopie d'absorption de rayons X

I.7.1. Principe

La spectroscopie d'absorption de rayons X (XAS en anglais, *X-ray Absorption Spectroscopy*) a été développée dans les années 1970,^[12] et est utilisée dans les installations de rayonnement synchrotron. Le signal XAS provient de tous les atomes d'un seul élément de l'échantillon sélectionné par l'énergie des rayons X.

L'information structurale obtenue par spectroscopie d'absorption de rayons X permet d'identifier la spéciation chimique d'un élément, quelle que soit la complexité de l'échantillon. La spectroscopie d'absorption de rayons X englobe le XANES (*X-ray Ansorption Near Edge Structure*) et l'EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*). Le XANES permet de déterminer l'état de valence et la symétrie de coordination d'un élément, tandis que l'EXAFS renseigne sur la structure moléculaire locale d'un élément particulier au sein d'un échantillon.^[13]

I.7.2. Appareillage utilisé lors de cette étude

Les spectres XANES au seuil K du cobalt ont été enregistrés en transmission à température ambiante sur la ligne SAMBA au synchrotron SOLEIL (Gif-sur-Yvette, France), avec un monochromateur sagital à double cristal Si(111).

L'énergie a été scannée entre 7502 et 8500 eV avec un pas de 2 eV/point de 7502 à 7700 eV, de 0,2 eV/point de 7700 à 7740 eV, de 0,5 eV/point de 7740 à 7830 eV, et 2 eV/point de 7830 à 8500 eV. L'énergie a été calibrée sur le premier point d'inflexion d'un échantillon de référence sous forme de feuille de cobalt métallique.

Les spectres XANES ont été corrigés et normalisés au milieu de la première oscillation EXAFS à l'aide du logiciel Athena.^[14]

I.8. Microscopie électronique

I.8.1. Principe de la méthode

La microscopie électronique est née pour pallier les limitations des microscopes optiques dans les années 1930, le recours à des faisceaux d'électrons permettant d'espérer franchir plusieurs ordres de grandeur et avoir accès directement aux distances interatomiques.^[10]

La microscopie électronique en transmission (MET ou TEM en anglais pour *Transmission Electron Microscopy*) est une technique de microscopie où un faisceau d'électrons est « transmis » à travers un échantillon très mince. Les effets d'interaction entre les électrons et l'échantillon donnent naissance à une image.

Le principe du microscope électronique en transmission a été mis au point en 1931 par Max Knoll et Ernst Ruska, qui a d'ailleurs reçu le prix Nobel de physique en 1986 pour cette invention.

Un microscope électronique en transmission (Figure 5) est composé des principaux éléments suivants :

- d'un canon à électron, qui fournit le faisceau électronique
- de lentilles magnétiques
- d'un système de détecteurs d'électrons



Figure 5 : Schéma de principe d'un microscope électronique en transmission (documentation JEOL)

La microscopie **électronique à balayage** (MEB ou SEM en anglais pour *Scanning Electron Microscopy*) est une technique de microscopie basée sur le principe des interactions électrons-matière. Un faisceau d'électrons balaie la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Différents détecteurs permettent d'analyser ces particules et de reconstruire une image de la surface.

Un microscope électronique à balayage (Figure 6) se compose de :

- la colonne formée de :
- la source, filament + Wehnelt ou pointe + anode extractrice (A,B)
- l'anode accélératrice (C)
- le (les) condenseur(s), avec leurs diaphragmes (D)
- l'objectif avec son diaphragme et le système de balayage et de contrôle de l'astigmatisme (E,F,G,H)
 - s'y ajoutent des bobines d'alignement ainsi que des éléments optiques correctifs non représentés

- l'échantillon (I), qui participe activement et détermine beaucoup de chose dans la formation de l'image, avec la platine permettant les déplacements.
- les détecteurs et (J, K) le dispositif de visualisation, lui-même couplé à la colonne par le système de balayage.



Figure 6 : Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage (documentation JEOL)

I.8.2. Appareillage utilisé

Les échantillons à l'état brut ont été caractérisés par Microscopie Electronique à Transmission (MET) avec un microscope TOP CON EM-002B, muni d'un filament de LaB₆ alimenté par une tension d'accélération de 200 kV et par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) avec un microscope JEOL JSM 6700 F afin d'observer leur morphologie.
Références bibliographiques

[1] **C. Trassy, J.M. Mermet.** *Les applications analytiques des Plasmas HF.* Paris : Technique et Documentation (Lavoisier), 1984.

[2] S. Brunauer, P.H. Emmet, E. Teller. Journal of American Chemical Society. 1938, Vol. 60.

[3] E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.H. Halenda. Journal of American Chemical Society. 1951, Vol. 73.

[4] W.H. Bragg, W.L. Bragg. X-rays and Crystal Structure. London : G. Bell and sons Ltd., 1915.

[5] Bragg, Sir Lawrence. Development of X-Ray Analysis. s.l. : D.C. Phillips, H. Lipson, 1975.

[6] R. Jenkins, R.L. Snyder. Introduction to X-ray Powder Diffraction. s.l. : Wiley Interscience, 1996.

[7] **P. Caussin, J. Nusinovici, D.W. Beard.** Using digitized X-ray powder diffraction scans as input for a new PC-AT Search/match program. *Adv. X-Ray Anal.* 1988, Vol. 31.

[8] J. lan lanford, D. Louër. Powder diffraction. Rep. Prog. Phys. 1996, Vol. 59.

[9] **Jean Laugier, Bernard Bochu.** LMGP-Suite: Suite of Programs for the interpretation of X-ray Experiments. [En ligne] http://www.inpg.fr/LMGP, http://www.ccp14.ac.uk/tutorial/Imgp/.

[10] **Colliex, Christian.** *La microscopie électronique.* s.l. : Presses Universitaires de France, 1998. 978-2-1304-8665-7.

[11] **Grimblot, J.** *L'analyse de surface des solides par spectroscopies électroniques et ioniques.* Collection Mesures Physiques. s.l. : Masson.

[12] **D. E. Sayers, E. A. Stern, F. W. Lytle.** New technique for investigating non-crystalline structures: Fourier analysis of the extended X-ray absorption fine structure. *Phys. Rev. Lett.* 1971, Vol. 27, pp. 1204-1207.

[13] **S. D. Kelly, D. Hesterberg, B. Ravel.** *Methods of Soil Analysis. Part 5. Mineralogical Methods.* Madison : SSSA (Soil Science Society of America) Book Series, 2008. pp. 387-464. Vol. n°5.

[14] B. Ravel, M. Newville. J. Synchrotron Radiation. 2005, Vol. 12.

[15] **R.-J. Cvetanovic , Y. Amenomiya**, Application of a temperature-programmed desorption technique to catalyst studies, *Adv. Catal.* 1967, Vol. 17, p. 103.

[16] **N.W. Hurst, S.J. Gentry, A. Jones, B.D. McNicol.** Temperature Programmed Reduction. *Catalysis Reviews.* 1982, Vol. 24, pp. 233-309.

[17] **C.A. Querini, S.C. Fung.** Temperature-programmed oxidation technique: kinetics of coke-O₂ reaction on supported metal catalysts. *Applied Catal. A:General.* 1994, Vol. 117, pp. 53-74.