

PRODUCTION D'HYDROGENE VIA LA REACTION DE CONVERSION DU GAZ À L'EAU SUR SYSTEMES A BASE DE FER. EFFET DES PROIERTIES STRUCTURALES DU CATALYSEUR.

Rabah BOUARAB^{1,2}, Amel BOUDJEMAA², Ouiza CHERIFI², Aline AUROUX³

¹ Département des Sciences Fondamentales, E. N. Polytechnique, 10 avenue Pasteur, El Harrach, Alger, Algérie.
E-mai rabah.bouarab@enp.edu.dz

² Laboratoire de Chimie du Gaz Naturel, Faculté de Chimie, USTHB, BP32, El-Alia, Bab-Ezzouar, Alger, Algérie.

³ Institut de Recherches sur la Catalyse, CNRS, 2 Avenue Albert Einstein, 69626, Villeurbanne Cedex, France.

RESUME:

L'hydrogène, élément vecteur d'énergie, pouvant être converti en chaleur et en électricité avec un minimum d'impact sur l'environnement est appelé à jouer un rôle primordial dans l'avenir. En effet, La réduction de l'émission des gaz à effet de serre est aujourd'hui une nécessité afin de limiter les conséquences de l'activité humaine sur les changements climatiques.

L'hydrogène est principalement produit par vaporeformage de CH₄. Cette réaction conduit à un mélange CO/H₂ riche en monoxyde de carbone. Ce dernier est converti pour optimiser la production d'hydrogène via la réaction : $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$.

Notre contribution porte sur la production d'hydrogène via la réaction de $CO + H_2O$. Des catalyseurs type Fe(O)/Cr₂O₃ ont été élaborés en imprégnant le support par des solutions de sels de fer et de chrome. Les catalyseurs fraîchement calcinés ont été, ensuite, caractérisés par les méthodes d'analyses physico-chimiques : méthode BET, DR X, RTP et analyse TG. Les premiers résultats en réaction $CO + H_2O$ indiquent que le comportement catalytique est remarquablement influencé par la structure des catalyseurs.

MOTS CLES: Production de H₂, WGSR, Fe₃O₄, oxyde de chrome.

1 Introduction

Les systèmes énergétiques basés sur l'hydrogène séduisent par leurs avantages qui cadrent bien avec le souci public concernant les émissions de CO₂ et le changement climatique. Le carburant hydrogène est efficace et propre et il est perçu comme une énergie renouvelable «verte». L'hydrogène n'est pas une énergie primaire celui-ci doit donc d'abord être produit. L'essentiel de l'hydrogène est produit à partir du gaz naturel. Ce processus de fabrication n'est néanmoins pas tenable à long terme en raison des réserves limitées de gaz naturel et du problème non résolu des émissions de gaz à effet de serre redoutable tel que CO₂. Pour produire de l'hydrogène, plusieurs possibilités sont étudiées, certaines sont déjà arrivées à maturité technologique et d'autres sont encore au stade de développement:

La réaction de conversion du gaz à l'eau (*Water Gas Shift Reaction*): $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$ est une réaction très développée, ces dernières années, pour la production d'hydrogène pur [1- 5]. A vrai dire, cette réaction offre la possibilité de réduire davantage la concentration de CO présent dans le gaz de synthèse (gaz de reformage du méthane) au bénéfice d'une maximisation de la production d'hydrogène pur via la réaction de conversion de CO. Dans ce cas de figure, ce dernier peut servir à l'alimentation des piles à combustible (quantité de CO dans le mélange (CO + H₂) < 15 ppm).

La réaction de conversion du monoxyde de carbone en CO₂ + H₂ est catalysée par les systèmes Fe-Cr. Les catalyseurs à base d'oxyde de fer (α hématite ou magnétite), communément appelés catalyseurs hautes températures (350– 450 °C) sont, le plus souvent, dopés au Cr₂O₃ [6- 10]. L'oxyde de chrome stabilise l'espèce active Fe₃O₄ en jugulant le frittage des particules d'oxyde de fer [6] et freine la formation de Fe⁰. En autres termes, sans Cr₂O₃ la durée de vie du catalyseur est limitée. Par

ailleurs, il a été rapporté que le dopage de l'hématite par Cr_2O_3 améliore la porosité du catalyseur [11-14].

Dans la présente étude, nous avons étudié l'effet de Cr_2O_3 et du support (MgO , TiO_2 ou SiO_2) en réaction $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ sur des catalyseurs à base de fer.

2 Partie expérimentale

2. 1 Préparation des catalyseurs

Les oxydes MgO (Merck, surface $\text{BET} = 7.3 \text{ m}^2/\text{g}$), TiO_2 (Merck, surface $\text{BET} = 8.4 \text{ m}^2/\text{g}$) et SiO_2 (Degussa, surface $\text{BET} = 196.0 \text{ m}^2/\text{g}$) ont été sélectionnés pour supporter l'oxyde de fer. Le support est ajouté pour adsorption après mise en solution de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$ (Riedel-deHaën) à 30 % en poids de Fe_2O_3 dans de l'eau deux fois distillée. La solution pâteuse ainsi obtenue est séchée, à l'étuve, à $80 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant une nuit puis calcinée à $400 \text{ }^\circ\text{C}$ sous courant d'air pendant 150 min. Les systèmes catalytiques élaborés sont : $\text{Fe}(\text{O})/\text{MgO}$, $\text{Fe}(\text{O})/\text{SiO}_2$ et $\text{Fe}(\text{O})/\text{TiO}_2$. Ces solides sont ensuite activés par adjonction d'un agent stabilisant, en l'occurrence le Cr_2O_3 (à 3 % en poids). L'opération consiste à co-imprégner le catalyseur élaboré par une solution aqueuse appropriée de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$ (Fluka). Les solides promus sont de nouveau séchés, calcinés en présence d'air à $400 \text{ }^\circ\text{C}$ puis tamisés.

Le système catalytique de référence $\text{Fe}(\text{O})\text{-Cr}(\text{O})$ est élaboré, à l'instar des autres catalyseurs, par imprégnation. L'oxyde de fer (Fe_2O_3) est exposé à un dépôt de solution aqueuse appropriée de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$ (Fluka). La pâte obtenue est séchée à $80 \text{ }^\circ\text{C}$ puis calcinée en présence d'air à $400 \text{ }^\circ\text{C}$ dans les mêmes conditions que les autres catalyseurs.

L'oxyde de structure spinelle FeCr_2O_4 est préparé par substitution du fer par le chrome. Cette méthode consiste en la dissolution des sels de nitrates de fer $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Riedel-dehaen, 98%) et de chrome $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Fluka, 99.5%) dans l'eau bidistillée. Après séchage entre $300\text{-}350^\circ\text{C}$ pendant 72 h, le solide obtenu est calciné à 850°C pendant 3 h. La calcination est répétée deux fois pour obtenir un oxyde homogène.

La méthode de co-précipitation consiste à mélanger deux solutions de nitrates de fer $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Riedel-dehaen, 1M) et de chrome $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Fluka, 1M) chauffées à une température de 60°C , les ions Fe^{3+} et Cr^{3+} sont ensuite co-précipitées par une solution aqueuse de carbonate de sodium Na_2CO_3 (Merck), ajoutée goutte à goutte jusqu'à ce que le pH atteigne la valeur de 7. Le précipité obtenu est ensuite lavé et séché à l'étuve à 50°C pendant deux jours et calciné sous un courant d'air à 400°C durant 2 h, 30 min avec un débit de 33 ml/min . Le solide obtenu est $\text{Fe}(\text{O})\text{-Cr}(\text{O})$.

2. 2 Caractérisation des catalyseurs

Les surfaces BET des solides catalytiques fraîchement calcinés ont été déterminées en plaçant l'échantillon dans la cellule BET. Ce dernier est préalablement dégazé sous vide à $200 \text{ }^\circ\text{C}$ à raison de 5°C/min pendant 1 heure de temps. Le précurseur est ensuite refroidi avant d'être placé dans l'enceinte de l'appareil BET.

L'analyse radio- cristallographique de nos systèmes a été réalisée sur un goniomètre de poudre automatique vertical de type Philips PW 1050/81. Le goniomètre est équipé d'un monochromateur, constitué d'une lame en graphite, placé devant un détecteur à scintillation (NaI). La radiation $\lambda_{\text{Cu}} (\text{K}_\alpha) = 1.54184 \text{ angströms}$ à une puissance de $1\,575 \text{ watts}$ ($45\,000 \text{ V}$, 35 mA).

Les profils TPR sont obtenus en utilisant la méthode de flux continu. Un échantillon de 200 mg est placé dans un tube en quartz de 4 mm de diamètre intérieure, activé sous argon à 200°C en utilisant une vitesse de chauffage de 5°C/min , puis refroidi jusqu'à la température ambiante.

La variation de masse des échantillons au cours de la montée en température de l'ambiante à 700°C dans un mélange $\text{O}_2/\text{Hélium}$ (23 ml/min) est mesurée par la microbalance symétrique type SETARAM de type Labsys TG. La disposition symétrique de la balance permet la compensation de la poussée d'Archimède pendant le chauffage est la mesure de très faible variation de masse. Un micro-ordinateur en interface avec l'enregistreur, collecte et traite les résultats de l'analyse.

2. 3 Réaction $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$

Le catalyseur est introduit dans un réacteur en quartz à lit fixe lequel est disposé verticalement le long de l'axe d'un four équipé d'un programmateur régulateur de température. La température du lit catalytique est contrôlée par un thermocouple chromel-alumel. 250 mg de catalyseur sont prétraités in situ dans un flux d'hydrogène ($48 \text{ } \%$ H_2/N_2) puis testés dans le domaine de températures allant de 350 à $450 \text{ }^\circ\text{C}$. La vapeur d'eau, produite à l'aide d'un saturateur d'eau de type T. Lauda, est acheminée vers le réacteur par le pré- mélange CO/Argon . La composition et le débit du mélange réactionnel sont ajustés à l'aide de débitmètres massiques. Avant toute analyse, l'effluent gazeux passe par un piège à

eau (glace à 0 °C et tamis moléculaire) afin d'éliminer l'eau de la réaction. L'analyse des réactifs et des produits de la réaction est assurée par un chromatographe en phase gazeuse, à détection catharométrique, utilisant une phase carbosieve B et l'argon comme gaz vecteur.

3. Résultats et discussion

3.1 Caractérisation physico-chimique des catalyseurs frais

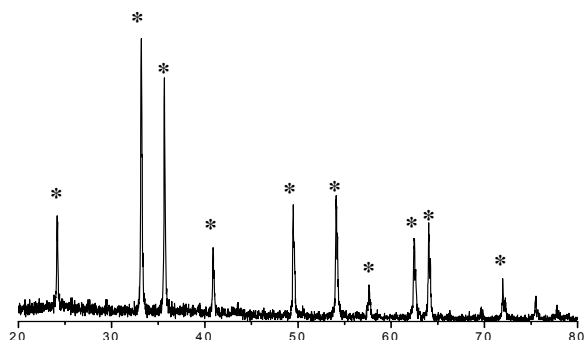
Les surfaces BET et les phases cristallines des solides catalytiques sont regroupées dans le Tableau 1. De ce tableau, il ressort que tous les catalyseurs ont une très faible surface spécifique à l'exception du catalyseur supporté par la silice. L'addition de Cr₂O₃ aux systèmes Fe₂O₃/support altère leur surface spécifique. Par ailleurs, seule la phase cristalline α-Fe₂O₃ est détectée dans le cas des catalyseurs portés par SiO₂ et TiO₂. En revanche, le solide (Fe(O)-Cr(O)/MgO) révèle la présence de la phase Fe-Mg-O, ceci laisse penser que l'oxyde de fer est finement dispersé en présence d'oxyde de chrome [15]. La figure 1 montre l'allure générale des catalyseurs préparés par imprégnation, substitution et co-précipitation : Fe₂O₃-Cr₂O₃ (1C), FeCr₂O₄ (1B) et Fe_{1.2}Cr_{0.8}O₃ (1A).

Tableau 1 : Caractérisation des catalyseurs fraîchement calcinés.

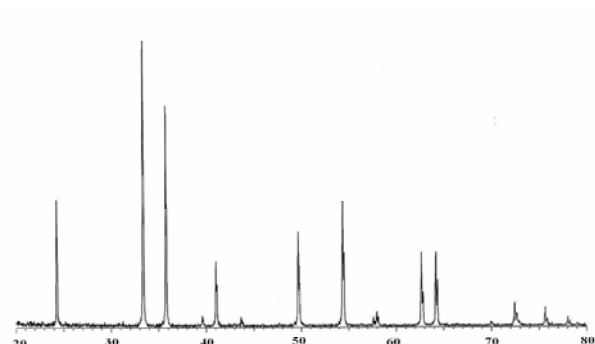
Catalyseur	Surface BET (m ² /g)	Phases DRX
Fe(O)-Cr(O) ^a	-	α-Fe ₂ O ₃
Fe(O)-Cr(O) ^b	1.0	Fe _{1.2} Cr _{0.8} O ₃
Fe(O)-Cr(O) ^c	2.1	FeCr ₂ O ₄
30 % Fe(O)/MgO	2.2	MgO, Fe-Mg-O
30 % Fe(O)-Cr(O)/MgO	-	MgO
30 % Fe(O)/SiO ₂	90.6	SiO ₂ , α-Fe ₂ O ₃
30 % Fe(O)-Cr(O)/SiO ₂	86.2	SiO ₂ , α-Fe ₂ O ₃
30 % Fe(O)/TiO ₂	14.0	TiO ₂ , α-Fe ₂ O ₃
30 % Fe(O)-Cr(O)/TiO ₂	11.6	TiO ₂ , α-Fe ₂ O ₃

^a Préparé par imprégnation, ^b Préparé par précipitation, ^c Préparé par substitution.

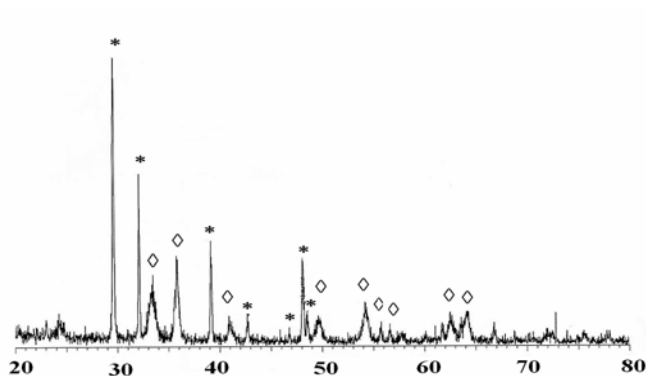
1C



1B



1A



Degré 2 θ

Figure 1 : Résultats de DRX, (*) Fe_2O_3 spectre 1C, (*) Na_2CO_3 et (◊) $\text{Fe}_{1.2}\text{Cr}_{0.8}\text{O}_3$ spectre 1A.

Dans le cas du système imprégné (spectre 1 C), le fer est dans sa forme allotropique $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Fe(III)). En ce qui concerne le catalyseur préparé par substitution du fer par le chrome, il apparaît une seule phase cristalline caractéristique de la phase type FeCr_2O_4 de structure cubique ($a = 0.837 \text{ nm}$). L'interprétation du spectre 1 A correspondant au catalyseur co-précipité révèle : (i) des raies aux angles : 33.40, 35.80, 39.65, 41.12, 49.74, 54.44, 56.43, 57.74, 62.79, 64.19 correspondant à $\text{Fe}_{1.2}\text{Cr}_{0.8}\text{O}_3$, (ii) la présence des raies caractéristiques de carbonate de sodium apparaissant aux angles : 29.06, 32.69, 39.63, 42.51, 47.94, 48.04, 48.50, 49.17 et (iii) les rayons ioniques de Fe^{3+} et Cr^{3+} sont voisins, par voie de conséquence le chrome a la préférence d'occuper les sites octaédriques de l'hématite et donner le solide $\text{Fe}_{1.2}\text{Cr}_{0.8}\text{O}_3$.

Les profils RTP sont représentés dans la figure 2. Les spectres (2 a) et (2 c) concernant la réduction des systèmes 30 % $\text{Fe(O)}/\text{SiO}_2$ et 30 % $\text{Fe(O)-Cr(O)}/\text{SiO}_2$ exhibent globalement 3 régions de consommation d'hydrogène.

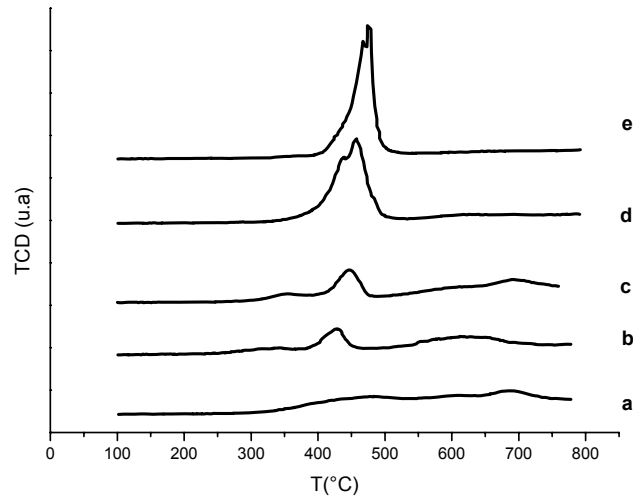


Figure 2 : Profils H₂- RTP de : (a) 30% Fe(O)/SiO₂ , (b) 30% Fe(O)-Cr(O)/TiO₂ , (c) 30% Fe(O)-Cr(O)/SiO₂ , (d) 30% Fe(O)-Cr(O)/MgO et (e) 30% Fe(O)/MgO.

L'hématite (Fe³⁺) identifiée précédemment par DRX est en premier lieu réduite en magnétite (Fe²⁺) dans le voisinage de 340 °C. Le deuxième pic de consommation d'hydrogène situé autour de 440 °C est assigné à la formation de fer métallique [2]. Le dernier pic, très large, possède un épaulement vraisemblablement dû à la réduction de fer différemment lié au support SiO₂ [2]. En revanche, le pic, à 440 °C, attribué à l'étape Fe²⁺ → Fe⁰ disparaît dans le cas du système non promu à l'oxyde de chrome (figure 2 a). Bien plus, la formation des particules de fer métallique est rendue facile dès lors que les deux premières consommations de H₂ (Figure 2 c) : Fe³⁺ → Fe²⁺ → Fe⁰ ont lieu simultanément dans le cas de Fe(O)/SiO₂. Il est suggéré, alors, que l'addition de l'oxyde de chrome au catalyseur de référence Fe(O)/SiO₂ stabilise l'espèce active Fe₃O₄ et a tendance à freiner la formation de Fe (0) comme l'a mentionné *Chinchen et ses coauteurs* [6].

Les spectres de 30% Fe(O)/MgO et 30% Fe(O)-Cr(O)/MgO (Figures 2e et 2d) montrent d'une manière générale que la réduction de ces systèmes catalytiques a lieu aux alentours de 465- 475 °C. En d'autres termes, à une température de 120 °C de plus que les systèmes supporté par SiO₂.

Le comportement thermique de système fraîchement séché FeCr₂O₄ dans le domaine de température allant de l'ambiante à 700°C dans un flux d'air est illustré par la figure 3. La courbe TG montre une perte en masse de 25.69 % ayant lieu en trois étapes. Les pics négatifs observés à 100, 272 et 382 °C correspondent respectivement au départ de l'eau physisorbée et des NO_x ex-nitrates de fer et de chrome. Au delà, de 700°C, aucune perte de poids n'est constatée. Ceci laisse penser que la phase spinelle formée est stable. En revanche, le catalyseur préparé par co-précipitation (Figure 4) montre globalement une perte de masse de 33.23 %. Les pics endothermiques observés aux températures 100, 220, 450 et 700°C correspondent respectivement au départ de l'eau et des NO_x ex-nitrates de fer et de chrome. Le pic apparaissant vers 700°C est assigné au départ de CO₂.

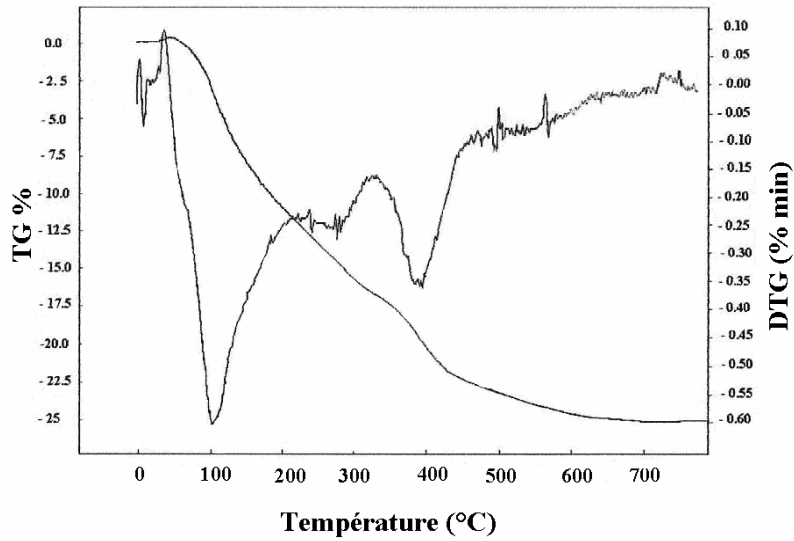


Figure 3 : Courbes TG et ATD du système substitué FeCr_2O_4 .

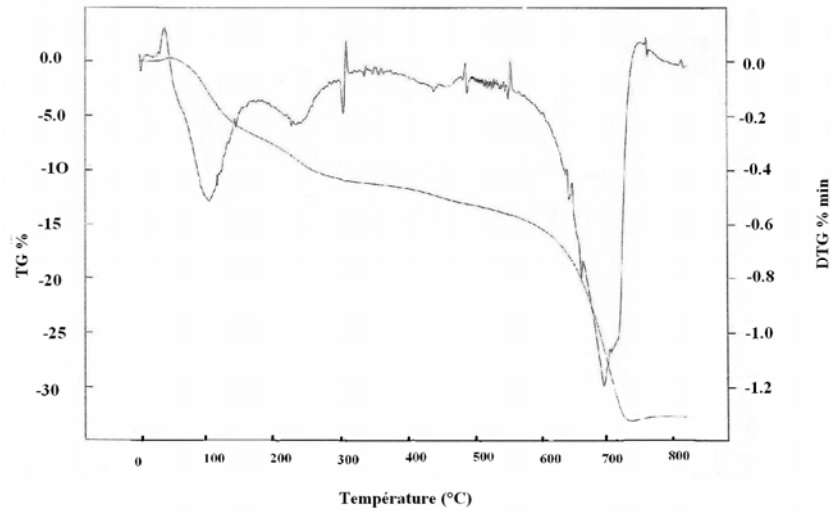


Figure 4: Courbe TG et ATD du système co-précipité Fe(O)-Cr(O) .

3. 2 Réaction $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$

3. 2. 1 Effet du support

L'effet de la nature du support sur l'activité catalytique des systèmes 30 % Fe(O)-Cr(O)/SiO_2 , 30 % Fe(O)-Cr(O)/TiO_2 et 30 % Fe(O)-Cr(O)/MgO , fraîchement calcinés et prétraités à 400 °C sous l'action de H_2/N_2 , sont exposés au mélange réactionnel $\text{H}_2\text{O}/\text{CO} = 4.43$ [16] entre 350 et 450 °C. Les résultats exprimant la productivité en H_2 sont consignés dans la figure 5. Les seuls produits de la réaction sont : H_2 et CO_2 . Aucun signal correspondant à la formation de CH_4 n'a été détecté.

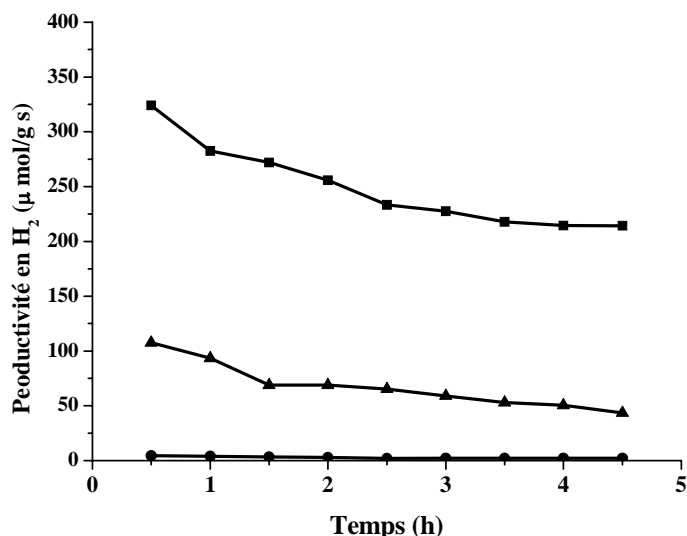


Figure 5 : Evolution de la productivité en hydrogène au cours du temps à 450 °C de : (●) Fe₂O₃-Cr₂O₃/SiO₂, (▲) Fe₂O₃-Cr₂O₃/TiO₂ et (■) Fe₂O₃-Cr₂O₃/MgO.

Il ressort de ces résultats que la production d'hydrogène n'est pas en relation directe avec la surface spécifique comme l'ont rapporté Kundu *et coll.* [17]. Il est connu que l'oxyde de chrome stabilise mieux l'espèce active Fe₃O₄ [18- 20] en jugulant le frittage des particules d'oxyde de fer [6] et en freinant la formation de l'agent méthanant Fe⁰.

3. 2. 2 Effet de la phase active

Dans cette partie de notre travail, les catalyseurs étudiés sont Fe (O)-Cr (O), Fe₂O₃-Cr₂O₃ et FeCr₂O₄. Il ressort de l'étude (figure 6) que le catalyseur Fe (O)-Cr (O) est plus actif que les deux autres systèmes. L'activité des systèmes catalytiques n'est pas en corrélation avec la surface spécifique.

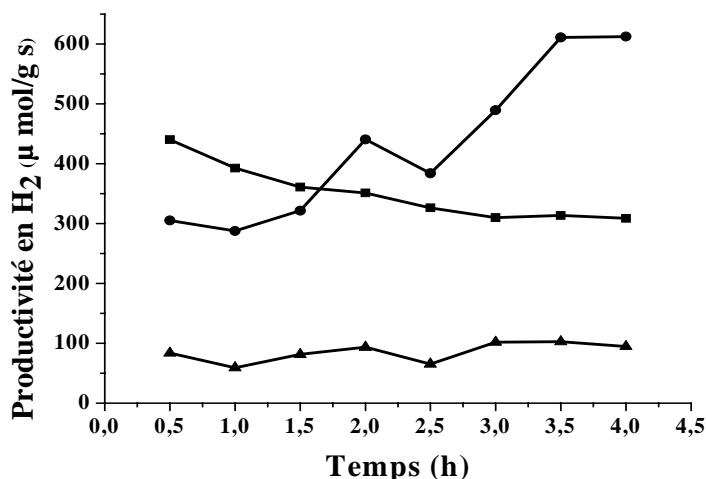


Figure 6 : Evolution de la productivité en hydrogène au cours du temps à 450 °C de : (●) Fe (O)-Cr (O), (▲) Fe₂O₃-Cr₂O₃ et (■) FeCr₂O₄.

En partant de ces premières observations, il convient de dire que l'oxyde de chrome additionné joue le rôle de promoteur structural. Ce dernier possède donc la propriété de modifier la composition ou l'organisation de la phase active. C'est pourquoi, dans cette étude la phase active Fe₃O₄ est additionné d'oxyde de chrome par trois méthodes de préparation différentes à savoir la co-impregnation, la co-précipitation et la substitution. A la lumière des résultats de la figure 6, il apparaît que l'activité catalytique varie en fonction de la nature de l'espèce active présente dans le système catalytique α- Fe₂O₃, FeCr₂O₄ ou (Fe_{1.2}Cr_{0.8}O₃).

4 CONCLUSION

Le présent travail traite de la production d'hydrogène via la réaction de conversion du gaz à l'eau sur catalyseurs à base de fer activé par l'oxyde de chrome. La caractérisation des solides par la méthode BET et diffraction des Rayons X, nous a permis de tirer des premières conclusions sur la relation existant entre les propriétés catalytiques et les propriétés structurales des catalyseurs. La distribution des cations (Fe^{3+} et Cr^{3+}) dépend de la composition chimique, de la température et de la technique de synthèse.

Reference:

- [1] S. Hilaire, X. Wang, T. Luo, R.J. Gorte et J. Wagner, *Appl Catal A : General*, 258,27 (2004).
- [2] J.L. Rangel Costa, G.S. Marchetti et M. do Carmo Rangel, *Catal Today*, 77, 205 (2002).
- [3] F. Boccuzzi, A. Chiorino, M. Manzoli, D. Andreeva et T. Tabakova, *J. Catal*, 188, 176 (1999).
- [4] A. Basińska, L. Kępiński et F. Domka, *Appl Catal A : General*, 183, 143 (1999).
- [5] W. Ruettinger, O. Ilinich et R.J. Farrauto, *J. Pow. Sources*, 11, 61(2003).
- [6] G.C. Chinchén, R.H.S. Logan et M.S. Pencer, *Appl Catal*, 12, 69 (1984).
- [7] G.C. Chinchén, R.H.S. Logan et M.S. Pencer, *Appl Catal*, 12, 89 (1984).
- [8] T. Salmi, S. Boström et L.E. Lindfors, *J. Catal*, 112, 345(1988).
- [9] Y. Hu, H. Jin, J. Liu et D. Hao, *Chem. Eng. J.*, 78, 147(2000).
- [10] P. Rotaru, S.I. Blejoiu, M. Stanciu, G. Stoiculescu, M. Mateescu et V. Voiculescu, *Microporous and Mesoporous Materials*, 83, 159(2005).
- [11] P. Putanov, D. Karaulic, Z. Javanovic, *Technika*, 22, 682(1967).
- [12] E. L. Furen, D. V. Gernet, O. N. Goroshko, O. D. Gernet, *Kinet. Katal.*, 12, 452(1971).
- [13] K. Laudien, H. Witzmann, *Chem. Technol.*, 19, 232(1967).
- [14] F. Domka, Z. Ruzskowski, *Chem. Stosow.*, 24, 217(1980).
- [15] A. Boudjemaa, A. Auroux, R. Bouarab, *J. Soc. Alger. Chim.*, 16 (2) (2006).
- [16] A. Boudjemaa, R. Bouarab, S. Saadi, A. Bouguelia et M. Trari, soumis à *Int. J. Hydrogen Energy*.
- [17] M.L. Kundu, A.C. Sengupta, G.C. Maiti, B. Sen, S.K. Ghosh, V.I. Kuznetsov, G.N. Kustova et E.N. Yurchenko, *J. Catal.*, 112, 375 (1988) .
- [18] J. B. Claridge, M. L. H. Green, S. C. Tsang, A. P. E. York, A.T. Ashcroft, P. D. Battle, *Catal. Lett.*, 22, 299(1993).
- [19] P. D. F. Vermon, M. L. H. Green, A. K. Cheetham, A. T. Ashcroft, *Catal. Lett.*, 6, 181(1990).
- [20] S. C. Tsang, J. B. Claridge et M. L. H. Green, *Catal. Today*, 23, 3 (1995).