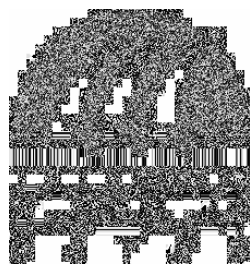


RUPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE HOUARI BOUMEDIENE



FACULTE DE CHIMIE

MEMOIRE

Présenté pour obtenir le diplôme de Magistère

En CHIMIE

Spécialité : Chimie Organique Appliquée

Par

M^{lle} OUDJEM, A Amel

Thème

**PRODUCTION CATALYTIQUE DE L'HYDROGENE A
PARTIR DE LA REACTION DE CONVERSION DU GAZ A**

Soutenu publiquement le 02/07/2006, devant le jury composé de

M ^{me} O. CHERIFI	Professeur U.S.T.H.B	Présidente
M ^f R. BOUARAB	Maître de Conférences E.N. P.	Directeur de thèse
M ^{me} C. RABIA	Professeur U.S.T.H.B	Examinatrice
M ^f M. TRARI	Professeur U.S.T.H.B	Examineur
M ^f M. CHATER	Professeur U.S.T.H.B	Examineur

Remerciements

Le travail de recherche présenté dans ce mémoire a été réalisé au laboratoire de Chimie du Gaz Naturel de la Faculté de Chimie de l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene (U.S.T.H.B) sous la direction de Monsieur R. BOUARAB, Maître de Conférences, E.N. Polytechnique.

Je voudrais tout d'abord remercier Madame C. RABIA, Professeur (U.S.T.H.B) pour m'avoir accueillie dans son laboratoire et pour avoir été toujours disponible pour offrir de nombreux conseils. Son soutien, sa confiance durant ces années ont permis la réalisation de ce travail.

Je remercie également Monsieur R. BOUARAB pour la qualité de son encadrement, pour sa disponibilité, les longues discussions constructives et ses encouragements tout au long de ce travail.

Je voudrais remercier chaleureusement Madame O. CHERIF, Professeur et Doyenne de la Faculté de Chimie (U.S.T.H.B) de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de thèse.

J'ai été très honorée de la participation du professeur M. TRARI (U.S.T.H.B) à mon jury de mémoire et, le remercie vivement pour son accueil dans son laboratoire où une partie de ce travail a été réalisée et aussi pour ses précieux conseils.

Je souhaite remercier également Monsieur M. CHATER, Professeur (U.S.T.H.B) pour avoir accepté de juger ce travail.

Je tiens à remercier Monsieur A. BOUGUELIA Professeur (U.S.T.H.B) pour m'avoir acceptée dans son laboratoire pour réaliser la partie de photocatalyse, de ce mémoire.

Je tiens à remercier très sincèrement Monsieur K. BACHARI Docteur (U.S.T.H.B) pour son aide, ses remarques et les nombreuses discussions qui ont été appréciables pour moi.

Tous mes remerciements vont aussi à tous ceux qui m'ont aidé à réaliser ce travail : Monsieur O. DAHMANI Professeur (U.S.T.H.B), à Monsieur AIBE (C.R.N) et à Monsieur B.

KERKAF. Je transmets également mes remerciements chaleureux à tous mes amis et collègues du laboratoire et à tous les membres du laboratoire de Stockage et de Valorisation des Energies Renouvelables au USTHB pour tous ces bons moments passés ensemble.

PDF Create! 2 Trial
www.scansoft.com

Sommaire

PDF Create! 2 Trial
www.scansoft.com

Sommaire

Introduction générale.....	1
-----------------------------------	----------

Chapitre I .Etude bibliographique

Introduction.....	3
I- Production d'hydrogène à partir des carburants fossiles.....	3
I-1- Vapo-reformage du gaz naturel.....	4
I-2- Oxydation partielle du méthane par l'oxygène.....	5
I-3- Reformage sec du méthane	5
Mécanisme réactionnel.....	6
I-4- Gazéification du charbon.....	7
I-5- Pyrolyse ou gazéification de la biomasse.....	8
II- Production d'hydrogène à partir de l'eau.....	10
II-1-Electrolyse.....	10
II-2- Photolyse.....	11
II-2-1- Le semi-conducteur.....	15
II-2-2- La cellule photoélectrochimique.....	16
II-3-Processus thermochimique.....	17
II-3-1- Le cycle UT-3.....	17
II-3-2- Cycle Iode-Soufre.....	17
III- Production d'hydrogène à partir des méthodes biologiques.....	18
III-1- Biophotolyse de l'eau par l'algue verte et les cyanobactéries.....	18
III-2- Photodécomposition de composés organiques par bactéries photosynthétiques.....	20
III-2-1-Synthèse de H ₂ via la réaction de conversion du gaz à l'eau par des bactéries photohétérotrophiques	20
III-3- Production fermentative d'hydrogène à partir des composés organiques.....	21

III-3-1- Photo-fermentation.....	21
III-3-2- Dark-fermentation.....	22
IV- Production d'hydrogène à partir de la réaction de conversion du gaz à l'eau.....	22
IV-I- Catalyseurs hautes températures (HTWGSR).....	23
IV-I-1-Effet du promoteur.....	23
IV-2- Catalyseurs basses températures (LTWGSR).....	25
IV-3-Catalyseurs à base de métaux nobles.....	25
IV-4- Thermodynamique de la réaction de conversion du gaz à l'eau.....	27
IV-4- Mécanismes réactionnels.....	27
IV-4-1- Catalyseurs à base de fer	28
IV-4-2- Catalyseur à base de Cuivre.....	28
V-4-3- Catalyseurs à base de métaux nobles	29
V- Applications d'hydrogène.....	30
V-1-Pile à combustible (PAC).....	31
V-2- Mobile.....	33
V-3- Portable.....	33

Chapitre II .Techniques expérimentales : Caractérisation et appareillage du test catalytique.

Introduction.....	35
I- Diffraction des rayons X.....	35
II- Méthode BET.....	36
III- Réduction en température programmée.....	37
IV- Thermogravimétrie (TG).....	38
V- Conductivité électrique	38
VI- Pouvoir thermoélectrique.....	38
VII- Etude photoélectrochimique.....	38
VIII- Photoactivité.....	39
IX- Test catalytique à la pression atmosphérique.....	40
IX-1- Description du test catalytique	41

IX-2- Etalonnage chromatographique.....	42
IX-3- Etalonnage du four.....	44
IX-4- Analyse quantitative.....	45
IX-5- Rapport molaire H ₂ O/CO.....	45
IX-6- Méthode de calcul.....	47

Chapitre III .Préparations des catalyseurs.

Introduction.....	51
I- Catalyseurs à base de fer.....	51
I-1- Co-impregnation.....	51
I-2- Substitution.....	55
I-3- Co-précipitation.....	55
II- Catalyseurs à base de métaux nobles.....	57

Chapitre VI. Résultats des caractérisation par réaction CO + H₂O et discussions.

I- Catalyseur à base de fer.....	58
I-1- Catalyseurs supportés.....	58
I-1-1- Surface BET.....	58
I-1-2- Diffraction des rayons X.....	61
I-1-3- Réduction en température programmée.....	65
I-1-4- Réaction CO + H ₂ O.....	68
I-2- Catalyseurs non promus au chrome.....	68
I-3- Catalyseurs promus au Cr ₂ O ₃	71
II- Catalyseurs Fe(O)-Cr(O) non supportés.....	73
II-1- Caractérisation des catalyseurs Fe(O)-Cr(O) non supportés.....	73
II-2- Diffraction des rayons X.....	73
II-3- Résultats de la thermogravimétrie.....	75
II-4- Réaction CO + H ₂ O.....	78
II-5- Stabilité des catalyseurs.....	80
III- Catalyseurs à base de métaux nobles.....	81
III-1- Caractérisation des catalyseurs à base de métaux nobles.....	81
III-2- Réaction CO + H ₂ O.....	82

Chapitre V. Résultats de photocatalyse

I- Caractérisation du composé FeCr_2O_4	85
I-1- Compacité.....	85
I-2- Conductivité électrique	86
I-3- Pouvoir thermoélectrique.....	87
I-4- Etude photoélectrochimique.....	89
II- Photoactivité.....	91
III- Etude cinétique	93
Conclusions générales	94
Référence bibliographie	96
Annexe	98

PDF Create! 2 Trial
www.scansoft.com

Introduction Générale

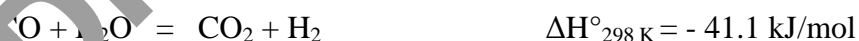
PDF Create! 2 Trial
www.scansoft.com

Les perturbations climatiques causées par l'effet de serre, la forte demande mondiale en énergie et l'épuisement des réserves fossiles sont autant de facteurs qui concourent à encourager le développement des nouvelles technologies de l'énergie. Par voie de conséquence, une politique de recherche et d'innovation pour promouvoir l'utilisation des énergies renouvelables est sans aucun doute nécessaire à plus d'un titre et ce, nonobstant les freins qui existent à leur développement.

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 le changement climatique. Comme 75 % de l'énergie consommée dans le monde provient des combustibles fossiles et dont la combustion produit de grandes quantités de dioxyde de carbone. Il faut donc dans l'avenir limiter leur usage et les substituer par des systèmes non polluants.

Même si l'hydrogène apparaît comme un vecteur énergétique d'avenir notamment pour son intérêt environnemental évident, le choix de la méthode de production reste ouvert. Actuellement, les voies retenues à court terme se basent sur des sources d'énergie non renouvelables, comme l'électricité, le méthane ou d'autres produits organiques dérivés du pétrole.

La réaction de conversion du gaz à l'eau (*water gas shift reaction*) :



est l'une des réactions catalytiques les plus développées, ces 20 dernières années [1- 5]. Cette réaction offre aussi la possibilité de réduire davantage la concentration de CO présent dans le gaz de synthèse (CO, H₂) au bénéfice d'une maximisation de la production d'hydrogène pur. Elle utilise les systèmes catalytiques à base d'oxyde de fer et/ou à base d'oxyde de cuivre [6- 10].

Le présent travail est mené en réaction CO + H₂O, à la pression atmosphérique en présence de catalyseurs :

1. A base d'oxyde de fer et de chrome non supporté.
2. A base d'oxyde de fer et de chrome supporté.
3. A base de métaux nobles (Rh, Ru).

Avec une application en photocatalyse sur le composé FeCr_2O_4 .

Pour la réalisation de ces objectifs, la première partie du travail présentée au chapitre I sera consacrée à l'étude bibliographique et aux applications industriels de l'hydrogène. La deuxième partie (chapitre II) fera l'objet du bâti catalytique et des outils de caractérisation. Le chapitre III sera consacré à l'élaboration des systèmes catalytiques, leurs caractérisations physico-chimiques. Le chapitre IV concernera à l'étude de la réaction $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ et une application en photocatalyse sera envisagée en chapitre V. Enfin, nous terminerons par une conclusion générale.

PDF Create! 2 Trial
www.scansoft.com



CHAPITRE I
Etude bibliographique

PDF Create! 2 Trial
www.scansoft.com

INTRODUCTION

La production d'hydrogène exige beaucoup d'énergie, car elle part de molécules riches en hydrogène, particulièrement stables, tels que l'eau ou le méthane. Les productions industrielles de masse se sont donc tout d'abord orientées vers les options les plus efficaces du point de vue économique [11,12].

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:

- ⊗ A partir de **carburants fossiles** (gaz naturel ou charbon) par vaporeformage, oxydation partielle ou reformage sec. Le carburant privilégié est le gaz naturel mais d'autres hydrocarbures sont aussi utilisés.
- ⊗ A partir **de l'eau**. Pour cela, l'énergie utilisée pourrait venir des énergies renouvelables.
- ⊗ A partir des **méthodes biologiques**.

Actuellement, la majorité 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 tels que CO_2 .

I- PRODUCTION D'HYDROGENE A PARTIR DES CARBURANTS FOSSILES

La production d'hydrogène à partir des carburants fossiles est actuellement la plus répandue, mais elle ne constitue pas une solution à terme puisque tous ces carburants ont une durée de vie limitée. Elle pourrait constituer une solution pour le début pour des petites quantités, mais cette technique génère du CO_2 .

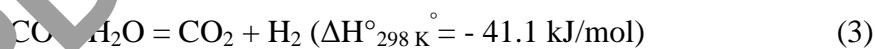
I-1-Vapo-reformage du gaz naturel

La réaction du méthane avec l'eau (vapo-reformage) produit de l'hydrogène et les oxydes de carbone. Elle est endothermique et utilise des catalyseurs à base d'éléments de transition.



La conversion du méthane en hydrogène par la vapeur d'eau nécessite l'utilisation de catalyseurs à base de métaux de transition du groupe VIII en particulier le fer, le cobalt, le nickel [13]. Mais ces catalyseurs se désactivent au cours du temps. Cette désactivation est due à la formation des dépôts d'espèces carbonées (coke). En industrie, les catalyseurs les plus utilisés sont à base de nickel. Ce métal disponible, de moindre coût et sa stabilité à long terme liée à la bonne dispersion du nickel sur le support - donne au catalyseur une durée de vie acceptable.

L'eau réagit également avec le monoxyde de carbone pour donner de l'hydrogène additionnel et du dioxyde de carbone (*réaction du gaz à l'eau*) :



La réaction du méthane avec l'eau reste à ce jour, très importante, néanmoins, elle présente des inconvénients : (i) utilisation d'un excès d'eau à des températures élevées est très coûteuse, (ii) production de grandes quantités de dioxyde de carbone pour la réaction du gaz à l'eau, (iii) production d'un gaz de synthèse avec un rapport $\text{H}_2/\text{CO} = 3$, (iv) consommation de l'hydrogène en excès dans certaines réaction parasites et (v) formation de carbone engendrant la désactivation du catalyseur [14].

I-2-Oxydation partielle du méthane par l'oxygène

La production d'hydrogène à partir de l'oxydation de CH₄ en présence d'oxygène est donnée par trois réactions :



Plusieurs travaux ont montré que les systèmes catalytiques contenant les métaux de transition du groupe VIII (Fe, Co, Ni...) [15, 16] et les métaux nobles (Pt, Ir, Pd, Rh) [17, 18] catalysent la réaction avec une faible résistance aux dépôts carbonés et classent leur sensibilité au cockage dans la séquence : Ni > Pd >> Fe, Co, Pt, Ir [17, 19]. Cette réaction présente toutefois l'avantage de conduire à un gaz de synthèse présentant un rapport gazeux H₂/CO compris entre 1.5 et 2.

Les premiers catalyseurs utilisés dans l'oxydation partielle du méthane par l'oxygène ont été mis au point dans les années 30 et 40 comme mentionné par *Tsang et ses coauteurs* [19]. Les principaux produits de la réaction obtenus à des températures élevées sur le rhodium et le platine sont CO, H₂, CO₂ et H₂O [19, 20].

I-3-Reformage sec du méthane

Cette réaction présente l'intérêt de conduire à une stoechiométrie du gaz de synthèse correspondant aux procédés aval par synthèse de Fischer – Tropsch [21], par l'hydroformylation ou les réactions de carbonylation [22]. Par ailleurs, la possibilité de recycler des sources de CO₂ vers des produits à plus haute valeur ajoutée, en raison de leur grande pureté, reste également un avantage non négligeable. L'équilibre principal de production de gaz de synthèse à partir de CH₄ et de CO₂ est :



Est accompagné par la réaction inverse du gaz à l'eau (Reverse Water Gas Shift Reaction):



La réaction est réalisée en présence de catalyseurs à base de métaux nobles [23], néanmoins, l'inconvénient majeur de cette réaction est la désactivation des catalyseurs par dépôt de carbone sur la surface du catalyseur [24]. Il y a deux possibilités de mécanismes pour la formation de coke : celui selon la réaction de Boudouard (équation (9)), et/ou celui selon la réaction de décomposition catalytique du méthane (équation (10)).

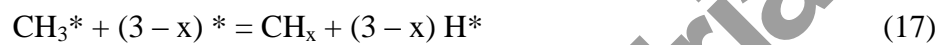


Mécanisme réactionnel

La première étude mécanistique fut proposée en 1967 par *Bodrov et Appel'baum* [25]. A l'origine, le mécanisme développé dans cet article détaille la succession d'étapes dans la transformation du méthane par de la vapeur d'eau sur du nickel [26] :

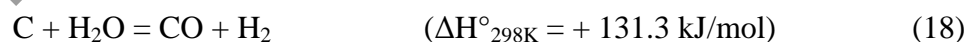


Une série de catalyseurs préparés par imprégnation d'une alumine stabilisée par MgO a été étudiée dans les réactions $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$, $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ et $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ [27], les catalyseurs à base de Ru, Rh, Ir, Ni, Pt et Pd sont réduits à 550°C pendant 4 heures. Dans cette publication, le processus de décomposition de CH_4 proposé ultérieurement par *Bodrov* est légèrement modifié.



I-4-Gazéification du charbon

La gazéification du charbon consiste à convertir le charbon, de façon partielle ou intégrale, en gaz combustibles. Après purification, les gaz (monoxyde de carbone, dioxyde de carbone, hydrogène, méthane et azote) peuvent être utilisés comme carburants ou matières premières dans l'industrie chimique [28]. L'intérêt de la gazéification du charbon pour l'environnement repose sur la possibilité de nettoyer pas moins de 99 % des impuretés polluantes des gaz dérivant du charbon. Le gain de rendement représente un autre intérêt de la gazéification du charbon. La possibilité de produire de l'électricité, de l'hydrogène, des produits chimiques ou autres combinaisons, tout en éliminant les polluants atmosphériques et potentiellement les émissions de gaz à effet de serre, fait de la gazéification du charbon l'une des technologies les plus prometteuses de demain :



Les réactions chimiques qui se produisent dans le gazéifieur sont relativement complexes mais peuvent être schématisées par les réactions suivantes :





La réaction (19) (oxydation partielle) se déroule en deux étapes :



Les principaux composés gazeux formés sont donc le monoxyde de carbone et l'hydrogène. Le soufre présent dans le charbon est converti en H_2S et en COS , tandis que l'azote forme du HCN et du NH_3 et non en oxydes SO_x et NO_x car le milieu est réducteur [29].

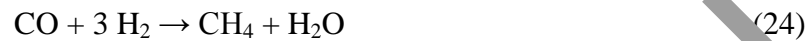
I-5-Pyrolyse ou gazéification de la biomasse

La pyrolyse conduit à la conversion de la biomasse en liquides (principalement constitués de composés oxygénés et d'huile), en gaz et en solides par transformation de la biomasse à partir de 500°C en absence d'oxygène. La pyrolyse constitue toujours la première étape de la combustion et de la gazéification. Cette première étape est ensuite suivie d'une oxydation totale ou partielle des produits formés.

Dans un réacteur à lit fluidisé, la gazéification à la vapeur des résidus solides de la thermolyse, essentiellement du carbone et 5 à 10 % des sels minéraux, s'effectue vers 800 à 900°C dans des conditions bien contrôlées de température et de concentration des réactifs [30]. La réaction est endothermique, dite du gaz à l'eau entre le carbone et la vapeur d'eau produit un mélange de monoxyde de carbone et d'hydrogène [31].

La température maximale de 900°C permet d'éviter la fusion des cendres et la formation des mâchefers (résidus de combustion) qui risqueraient d'entraver le mouvement des particules [32, 33].

Les catalyseurs utilisés dans la gazéification à la vapeur d'eau sont à base de nickel préparés par co-précipitation et calcinés à 750°C. La présence de ce catalyseur augmente le pourcentage de gaz H₂, CO et CO₂ par contre diminue le pourcentage de CH₄ et C₂. L'effet du rapport vapeur d'eau / biomasse et de la température de réaction sur la production de H₂, CH₄, CO et CO₂ ont été développés dans les références [32- 35] selon le mécanisme :



Des résultats expérimentaux ont montré que les catalyseurs à base de nickel sont extrêmement actifs pour l'élimination de CH₄ et des goudrons [36].

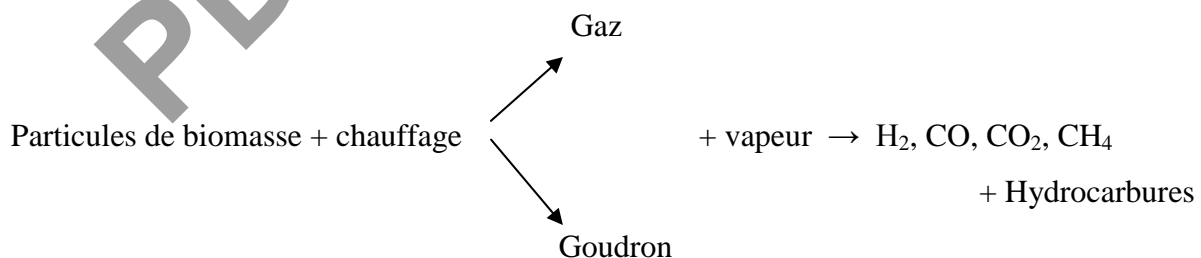


Figure 1 : Processus de gazéification de la biomasse.

II- PRODUCTION D'HYDROGENE A PARTIR DE L'EAU

II-1-Electrolyse

L'électrolyse est la décomposition d'une substance chimique sous l'effet d'un courant électrique qui permet de réaliser des réactions d'oxydoréduction. La séparation par électrolyse consiste à éliminer une ou plusieurs espèces dissoutes sous forme d'un solide déposé sur ou dans l'électrode.

La décomposition de l'eau par électrolyse s'écrit de manière globale :

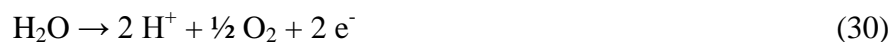


Cette décomposition, nécessitant un apport d'énergie électrique, dépend essentiellement de l'enthalpie et de l'entropie de réaction. Cela correspond à un potentiel théorique de décomposition de l'ordre 1.23 V/molécule d'eau à 298 K. En pratique, le potentiel est plutôt entre 1.7 et 2.3 V, ce qui correspond à des rendements d'électrolyse de 70 à 85 % [37]. Une cellule d'électrolyse est constituée de deux électrodes (anode et cathode) et un générateur de courant continu séparée par un électrolyte (milieu conducteur ionique) qui peut être [38] :

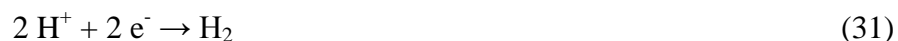
- Soit une solution aqueuse acide ou basique ;
- Soit une membrane polymère échangeuse de protons ;
- Soit une membrane céramique conductrice d'ions O^{2-} .

Dans le cas d'une membrane échangeuse de protons, on a les réactions suivantes :

- A la cathode, l'eau se dissocie en oxygène et en proton. Les électrons partent dans le circuit.



- A l'anode, les protons passent à travers la membrane et se recombinent avec les électrons pour donner l'hydrogène :



II-2-Photoélectrolyse

Depuis quelques années, le processus photo-électrochimique à l'interface semi-conducteur/électrolyte est étudié à cause de son application possible dans la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique ou chimique.

La conversion directe des radiations solaires en énergie stockée sous forme d'hydrogène à base de semi-conducteur photo anodique de titane (TiO_2) de type n [39]. Les semi-conducteurs de type n présentent une énergie de la bande interdite plus basse pour la photo anode, en particulier le trioxyde de tungstène (WO_3) et l'hématite (Fe_2O_3) [40, 41], sulfure de cadmium CdS [40- 43] et sulfure de bismuth Bi_2S_3 [44].

Plusieurs études se sont intéressées à la production catalytique de l'hydrogène sous illumination, en utilisant des composés à structure définie tels que, pérovskite [45], spinelle [46- 48] et la délafossite [49, 50] à cause de leur application comme catalyseur [6] et photoélectrode [51].

Le type de conduction (p ou n) et le potentiel de la bande plate V_{bp} , (V_{bp} correspondant au potentiel où le photocourant commence à se manifester), c'est-à-dire le potentiel pour lequel les paires électrons-trou (e^- , t^+) générées par la lumière, sont séparées par le champ électrique de jonction dans la région de la charge spatial (RCS).

Une production efficace d'hydrogène nécessite une faible bande interdite E_g du semi-conducteur pour absorber une grande part du spectre solaire et un potentiel de jonction à l'interface semi-conducteur/électrolyte fort. Ce potentiel permet de séparer efficacement les paires électron-trou (e^- , t^+) générées par la lumière dans le semi-conducteur.

Des cellules photoélectrochimiques (PEC) illuminées par la lumière solaire peuvent décomposer l'eau en hydrogène et en oxygène à condition que le gap soit supérieure à 2 eV en faisant compte des surtension aux électrodes. De telles cellules emploient des électrodes photoactives immergées dans un électrolyte aqueux ou dans l'eau.

Quatre étapes principales sont mises en jeu dans le processus PEC de dissociation de l'eau. La première est la génération d'une charge électronique à la surface de la photoanode (type n) soumise au rayonnement solaire, produisant des paires (e^- , h^+). La deuxième étape est l'oxydation de l'eau à la photoanode par les trous, produisant des molécules d'oxygène. La troisième étape est celle du transport des ions hydrogène (H^+) et des électrons de la photoanode à la cathode via le circuit extérieur. Enfin, la réduction des H^+ à la cathode forme des molécules d'hydrogène à l'aide des électrons [52] (voir figures 2 et 3). L'énergie minimale théorique du photon devant être adsorbée par une photoanode est de 1.23 eV, c'est la force électromotrice (FEM) minimale théorique nécessaire aux cellules (PEC) pour dissocier la molécule d'eau.

Dans le semi-conducteur de type p , les trous h^+ sont responsables de la conduction électrique (figure 4). Le comportement d'un semi-conducteur de type p en présence d'un couple redox dont le potentiel est situé dans la bande interdite est analogue à celui d'un matériau de type n . Dans ce cas, le champ dans la région RCS déplace les électrons vers la surface et les trous vers le semi-conducteur. Ainsi, l'irradiation d'un matériau de type p donne naissance à d'un photocourant cathodique.

La photoélectrochimie est simplifiée avec l'utilisation d'une poudre (semi-conducteur) en suspension dans un milieu aqueux contenant S^{2-} ou SO_3^{2-} , comme un capteur des trous (dans le cas de type p). Les réactions photocatalytiques [46] présentent un double avantage; la photodégradation de H_2S en polysulfures S_n^{2-} , produits moins nocifs, et simultanément le stockage de l'énergie lumineuse sous forme d'hydrogène. Cette voie pourrait fournir en particulier une alternative à l'élimination de H_2S qui, autrement, nécessiterait une succession de processus assez complexes.

Les réactions redox qui résultent dans la photogénération de H_2 par solvataion de H_2S dans l'électrolyte sont:



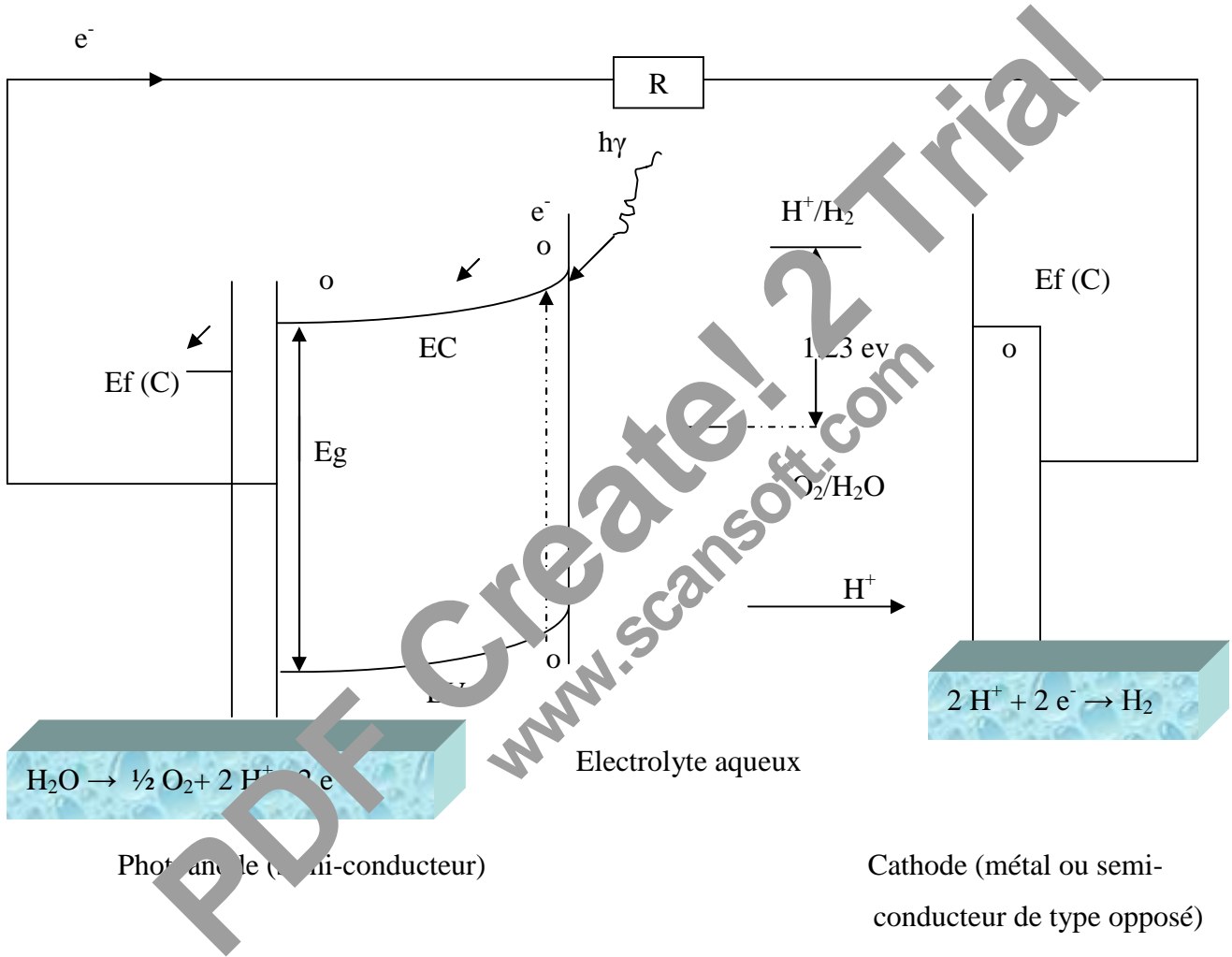
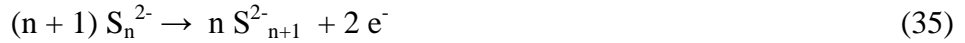
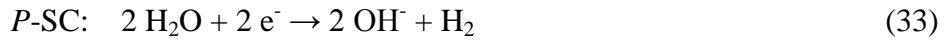


Figure 2 : Circuit électrique illustrant le transfert de charge entre la cellule photo-électrochimique et le semi-conducteur de type n .

Le but de l'addition de SO_3^{2-} à haute température ($\sim 50^\circ\text{C}$) est la régénération des agents sulfures [46] :



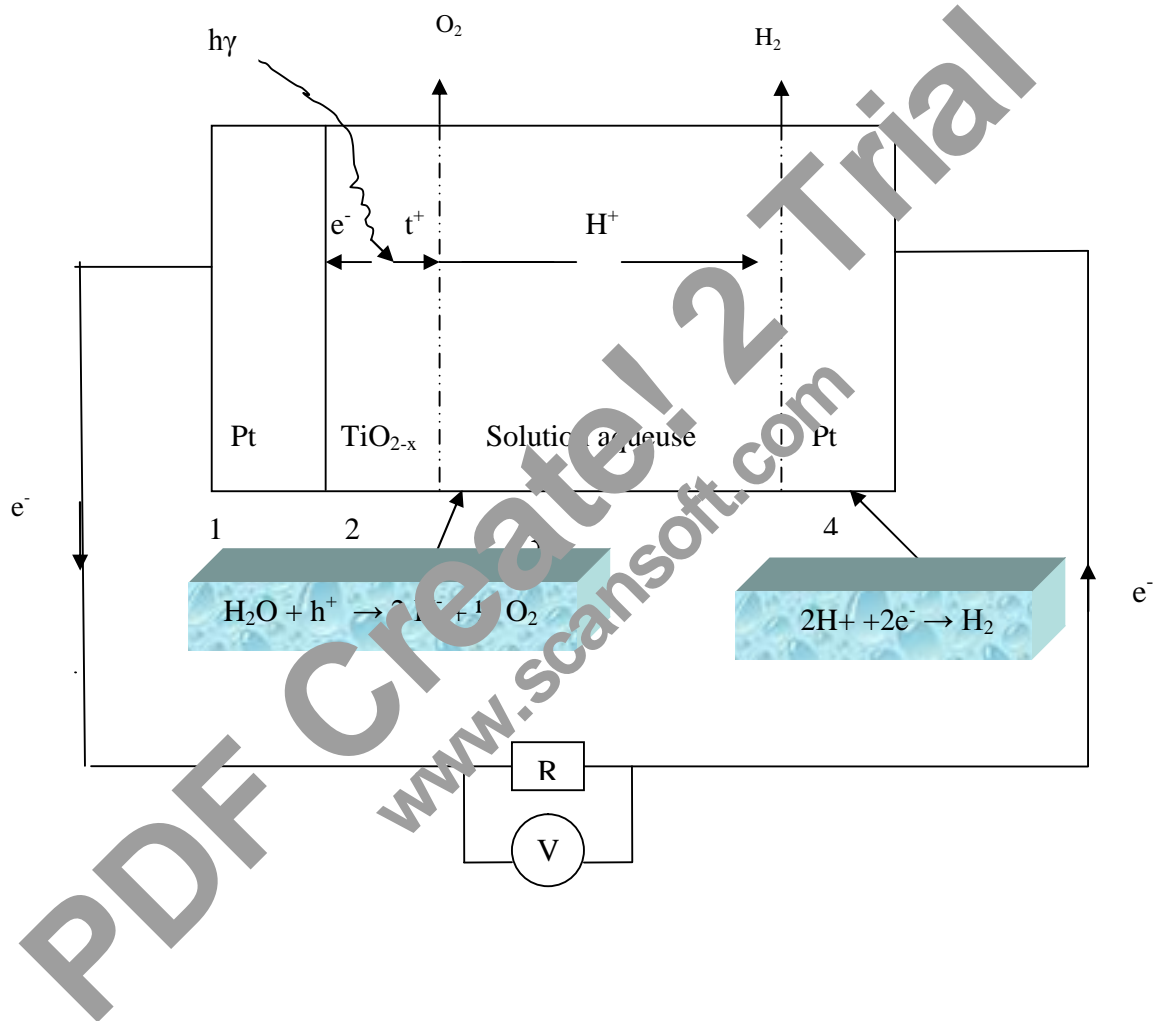


Figure 3 : Chaîne d'une cellule photo-électrochimique à base de TiO_{2-x} et le transfert de charge.

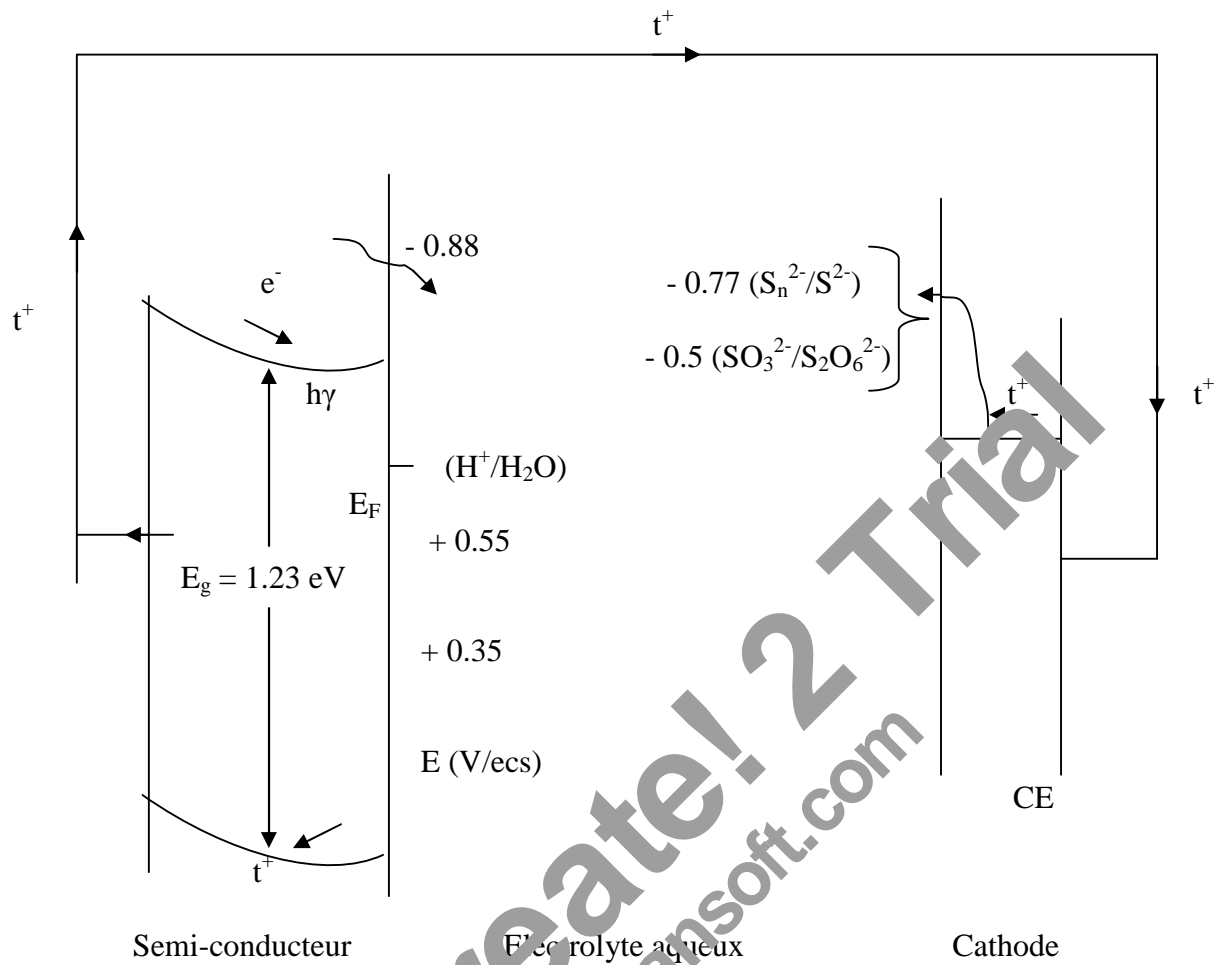


Figure 4 : Diagramme énergétique du semi-conducteur de type p

II-2-1- Le semi-conducteur

Un semi-conducteur est un composé intermédiaire entre les matériaux isolants et les métaux. La conductivité électrique dépend de la température et surtout de la largeur de la bande interdite E_g et croit avec la température. Pour un semi-conducteur intrinsèque, la conductivité électrique est une fonction de la température et de E_g . Le mot intrinsèque implique que les propriétés électriques sont indépendantes des défauts chimiques cristallographiques du semi-conducteur.

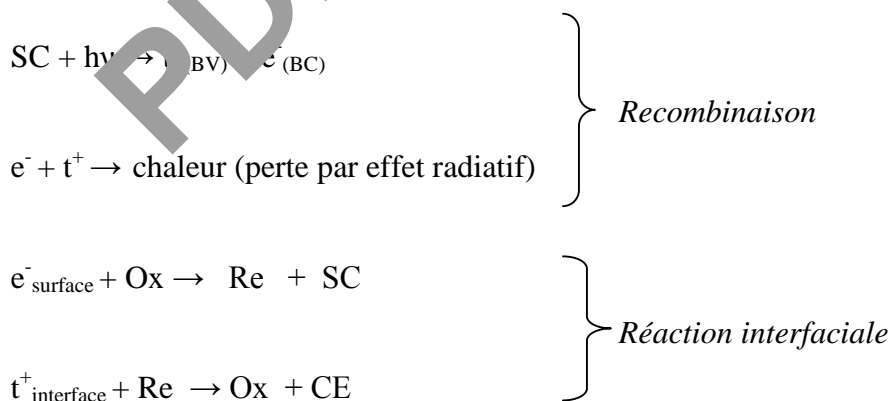
Au zéro absolu, un semi-conducteur intrinsèque serait un isolant. Si on augmente la température, les électrons des atomes qui constituent les semi-conducteurs (électron de valence) vont absorber une partie de cette énergie et en présence d'un champ électrique externe, ces électrons libres peuvent contribuer à la conduction électrique.

Dans un semi-conducteur extrinsèque de type p , les trous t^+ sont responsables de la conduction électrique et par définition, les trous se comportent comme une charge positive de même grandeur que celle de l'électron et de masse nulle. Sur le plan énergétique la rupture des liaisons est équivalente au passage des électrons de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC), un électron qui quitte la bande de valence laisse derrière lui un trou.

Quant un électrolyte redox est mis en contact avec une faible électrode semi-conductrice, un équilibre s'établit avec un transfert de charges à l'interface. Ce transfert est à l'origine de la formation d'une région appelée « région de la charge spatiale (RCS) » et a pour résultat l'alignement des niveaux de Fermi E_f (pour le semi-conducteur) et le potentiel redox $E_{ox/red}$ (pour l'électrolyte).

II-2-2- La cellule photo-électrochimique

Une cellule photo-électrochimique est formée d'une électrode semi-conductrice (photo électrode) et d'une contre électrode métallique maintenue dans le noir. Les deux électrodes plongent dans une solution aqueuse contenant un couple redox. Quant un rayonnement lumineux de fréquence ν convenable tombe sur l'électrode semi-conductrice ($h\nu > E_g$). Un photo-effet en résulte par la succession des étapes suivantes dans le cas d'un semi-conducteur type n ou p :



$t^+_{(BV)}$: intérieur du semi-conducteur ;

$e^-_{(BC)}$: interface SC – électrolyte ;

SC : semi-conducteur ;

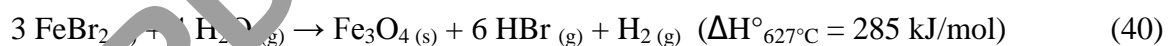
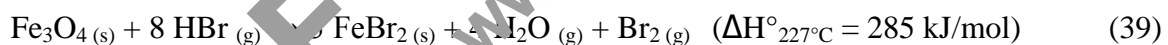
CE : contre électrode ;

II-3-Processus thermochimique

Le processus thermochimique est l'une des méthodes de décomposition de l'eau pour produire l'hydrogène par utilisation de certains cycles chimiques comme catalyseurs. Ainsi deux cycles sont étudiés au début des années 1990 (le cycle UT-3 et Iode-Soufre).

II-3-1- Le cycle UT-3

La production thermochimique d'hydrogène via le cycle UT-3 a été développée par *Sakurai et coll.* [53]. Elle consiste en l'utilisation de quatre réactions chimiques Ca, Br et Fe [54] sous forme solide ou gaz.



II-3-2- Cycle Iode-Soufre

Ce procédé est basé sur la décomposition de deux acides à haute température, l'acide sulfurique qui produit de l'oxygène et du SO_2 et l'acide Iodhydrique (HI) qui produit de l'hydrogène et de l'iode. L'iode et le SO_2 réagissent à basse température en présence d'eau pour reformer ces deux acides [54, 55].





La réaction (43) est effectuée en deux étapes ; la première est $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_3$ (400-500°C) et la deuxième est $\text{SO}_3 \rightarrow \text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$ à 800°C. L'utilisation de la technique des membranes est proposée pour réduire la concentration de I_2 [56, 57].

III- PRODUCTION D'HYDROGENE A PARTIR DES METHODES BIOLOGIQUES

III-1-Biophotolyse de l'eau par l'algue verte et les cyanobactéries

Certains micro-organismes photosynthétiques, comme les algues vertes unicellulaires ou les cyanobactéries, sont capables de produire du hydrogène à partir de l'énergie solaire en utilisant l'eau comme donneur d'électrons et de protons. Les électrons mobilisés par l'appareil photosynthétique (photosystèmes I et II) sont utilisés par une hydrogénase, enzyme capable de réduire les protons et produire de l'hydrogène moléculaire. Ce processus ne conduit pas à un dégagement de gaz à effet de serre (CO_2) comme c'est le cas lors de la conversion de la biomasse en H_2 par des organismes hétérotrophes (bactéries). Cette production peut être oxygénique (aérobie) ou anaérobie.

L'algue unicellulaire *Chlamydomonas reinhardtii* est capable de produire H_2 grâce à une hydrogénase stromale chloroplastique [58]. Cette hydrogénase étant extrêmement sensible à l'oxygène, elle n'est donc active qu'en conditions anaérobies. Une fois activée, elle est capable d'utiliser le pouvoir réducteur produit par la photosynthèse et donc d'induire un dégagement de H_2 à la lumière. Mais dans la mesure où le donneur principal de la chaîne photosynthétique est le PSII, et que l'activité de celui-ci s'accompagne d'un dégagement d' O_2 , la production de H_2 photo induite [59] est rapidement inhibée et se limite donc en conditions normales à un phénomène transitoire. En effet, dans des conditions où le photosystème II (PSII) n'est pas actif, comme lors d'une carence en soufre ou en présence d'un inhibiteur, *Chlamydomonas reinhardtii* produit à la lumière de l'hydrogène sans dégagement d'oxygène. Dans ce cas, une voie de transfert d'électrons est mise en jeu à partir

d'un substrat endogène issu des réserves de la chaîne de transporteurs photosynthétiques (photosystème I (PSI), ferrédoxine), jusqu'à l'hydrogénase (*Figure 5*) [60, 61].

Une algue verte de ce type a beaucoup d'intérêt ; elle augmente la photosynthèse normale (photo-oxydation de l'eau, fixation de CO₂ et production de O₂) mais, par une modification de son milieu de culture, on peut faire décroître sa capacité d'oxyder l'eau jusqu'à un point où sa production d'oxygène est égale à sa propre consommation par respiration. Dans ces conditions, une culture de cette algue consomme tout l'oxygène du milieu et met ensuite en route la synthèse de son enzyme pour produire l'hydrogène [59].

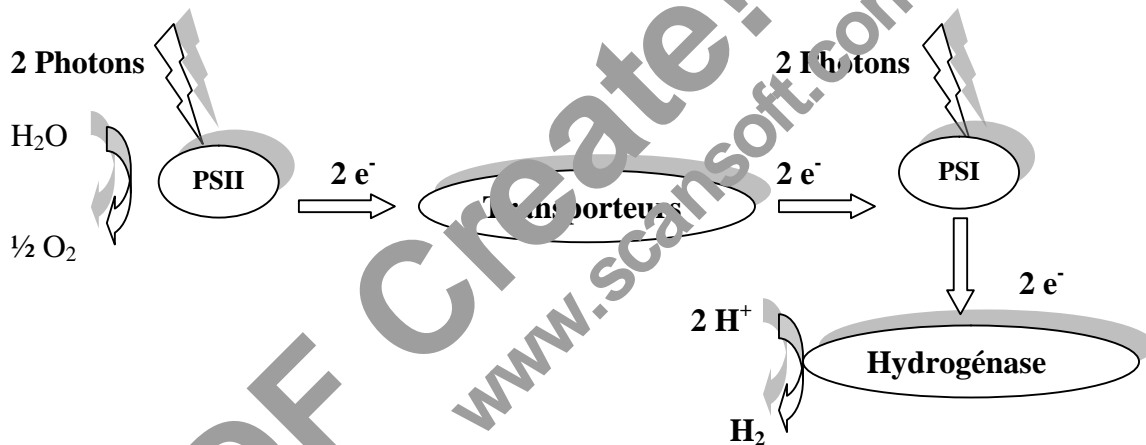
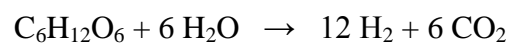
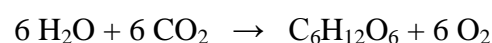


Figure 5 Métabolisme de production de H₂ par procédé photobiologique.

Les cyanobactéries peuvent aussi synthétiser et produire l'hydrogène par la photosynthèse via le processus [61] :



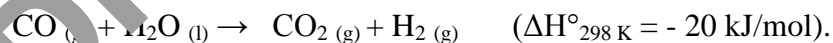
Les cyanobactéries sont des procaryotes appelées aussi algues bleu-vertes, cyanophytes et cyanophycines. Chez les cyanobactéries, l'eau est oxydée dans le PSII où O₂ est produit. La nitrogénase et hydrogénase sont impliquées dans la production d'hydrogène utilisant un fort pouvoir réducteur du PSI ; ces deux enzymes sont très sensibles à l'oxygène moléculaire ainsi la conversion de l'énergie lumineuse en H₂ est limitée.

Les cyanobactéries fixatrices de N₂, peuvent produire l'hydrogène et l'oxygène simultanément à partir de l'énergie lumineuse et de l'eau, cette production a lieu dans les hétérocystes par intermédiaire d'une nitrogénase.

III-2-Photodécomposition de composés organiques par les bactéries photosynthétiques

III-2-1-Synthèse de H₂ via la réaction de conversion du gaz à l'eau par des bactéries photohétérotrophiques

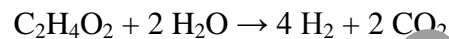
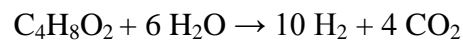
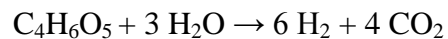
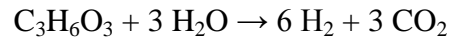
Certaines bactéries photohétérotrophiques à l'intérieur de *Rhodospirillaceae* peuvent utiliser dans le noir le monoxyde de carbone comme source de carbone pour générer l'ATP. L'oxydation du CO en CO₂ avec la formation de l'hydrogène via la réaction de conversion du gaz à l'eau à l'ambiance :



Rhodospirillum rubrum CBS est une bactérie rose non sulfurique très utilisée dans la réaction du gaz à l'eau + CO dans le noir [61].

La production biologique de l'hydrogène via CO est étroitement liée aux performances des micro-organismes qui catalysent cette réaction, comme *Citrobacter SP.Y19* [62], *Rhodobacter SP* [63], *Rhodospseudomonas gelatinosa* [64] et *Rhodospirillum rubrum* [65], dans les conditions aérobies.

Les autres sources de production d'hydrogène tels les lactates, les malates, les butyrates et les acétates utilisent *Rhodospseudomonas*, *Rhodospseudomonas palustris* [63], *Rhodobacter capsultus* et *Thermolydrogenium kirishi* [65].



III-3-Production fermentative d'hydrogène à partir des composés organiques

Les monosaccharides (glucose, galactose, fructose) et les disaccharides (lactose, sucrose) utilisent *Rhodospseudomonas palustris* P4 pour la production fermentative d'hydrogène [58].

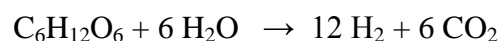


Avec le butyrate comme un produit final de fermentation:



III-3-1- Photo-fermentation

Les bactéries non sulfuriques catalysent par nitrogénase les acides organiques sous l'effet de la lumière.



Les bactéries photohétérotrophiques ont été étudiées pour leur capacité de convertir l'énergie lumineuse en H_2 utilisant des composés organiques comme substrat [66].

En général, les vitesses de production de H₂ par les bactéries photohétérotrophiques sont plus élevées quand les cellules sont immobiles dans ou sur la matrice du solide.

III-3-2- Dark-fermentation

L'hydrogène peut être produit par des bactéries, telles que *Enterbacter*, *Bacillus* et *Clostridium* dans le noir sur des substrats riches en carbohydrate. La réaction de fermentation peut être opérée à des températures *mésophiliques* (25- 40°C), *thermophile* (40- 65°C), extrêmement *thermophile* (65 - 80 °C) et *hyperthermophile* (> 80°C). Le processus de fermentation produit un mélange de biogaz (H₂ et CO₂), et des traces de CH₄, CO et H₂S : [61].

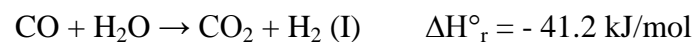


Quand, le butyrate est le produit final, 2 moles de H₂ sont obtenues par une mole de glucose :



IV- PRODUCTION D'HYDROGENE VIA LA REACTION DE CONVERSION DU GAZ A L'EAU

La réaction de conversion du gaz à l'eau (*water gas shift reaction*) :



est l'une des réactions catalytiques les plus développées, ces dernière 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 (CO, H₂) au bénéfice d'une maximisation de la production d'hydrogène pur via la réaction (I). 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 de CO en hydrogène est catalysée par les systèmes à base de fer (communément appelés catalyseurs hautes températures (HTWGSR)) et/ou à base de cuivre (catalyseurs faibles températures (LTWGSR)).

IV-I- Catalyseurs hautes températures (HTWGSR)

IV-I-1-Effet du promoteur

Rhodes et coll. [67] ont examiné la promotion du système catalytique Fe-Cr par 2 % poids de B, Cu, Ba, Pd, Hg et Ag. Ils ont montré que l'activité catalytique entre 350 – 440°C diminue dans l'ordre suivant : Hg > Ag, Ba > Cu > Pd > non promu > Ba.

Un effet bénéfique sur les performances catalytiques en relation direct avec la taille des cations a été observé après l'ajout de Hg, Ag ou Ba. Ce sont les catalyseurs Fe-Cr connus pour leur bonne stabilité qui sont le plus développés. D'autres auteurs [68, 69] ont étudié l'effet de l'addition de CuO, CoO et ZnO (5 % poids) sur l'activité des catalyseurs Fe-Cr et ont montré que la promotion de Fe-Cr par le cuivre conduit aux meilleures performances à 380°C. La présence de cuivre modifie les propriétés électroniques du catalyseur Fe₃O₄-Cr₂O₃ et conduit à l'amélioration de l'activité catalytique.

Hu et coll. [70] ont examiné la réaction des catalyseurs à base de fer promus par l'oxyde de cérium pour expliquer la haute activité, sélectivité dans les conditions de la réaction WGS. L'oxyde de chrome en général présent dans les systèmes hautes températures est un agent stabilisant la phase active Fe₃O₄ [6- 10]. En autres termes, sans Cr₂O₃, la durée de vie du catalyseur est limitée.

Dans une récente étude, *Koczuk et ses coauteurs* [71] se sont intéressés au catalyseur Fe₃O₄/C sur le quel ils ont dispersé l'oxyde de chrome. Il a été trouvé par ces chercheurs que le chrome, ex-nitrates, est trois fois plus performant que le Cr₂O₃ ajouté à l'état oxyde entre 330 et 370 °C et à une pression de 25 bars.

Par ailleurs, la substitution du chrome par le thorium a été étudiée par *Costa et coll.* [72]. Ces catalyseurs sont moins toxiques (absence de chrome). Bien plus, ils présentent l'intérêt de catalyser mieux la réaction de conversion de CO en hydrogène [73, 74].

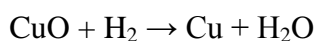
Aranjo et Rangel [75] ont étudié l'effet de l'association des particules de cuivre au catalyseur Fe-Cr à un rapport H₂O/CO égale à 0.6 et à une température de 370°C. Ils ont montré que ce système a une activité catalytique comparable au catalyseur commercial Fe-Cr. Par ailleurs, l'utilisation de thorium, à l'instar du chrome dans le catalyseur à base de fer montre que les systèmes dopés sont plus actifs que le système commercial. Cette haute activité est due à l'augmentation de la surface spécifique par le thorium [72].

Il est connu que le processus d'activation peut jouer un rôle important sur l'activité et la stabilité de catalyseur. *Rethwisch et coll.* [76] ont étudié l'effet de l'agent réducteur (mélange de gaz CO/CO₂ ou H₂/H₂O) sur l'activité de la réaction à 390°C en utilisant le catalyseur 16.8 % Fe₃O₄/C. Ils ont montré que la réduction sous CO/CO₂ à 390°C augmente l'activité catalytique. *Gonzalez et coll.* [77] ont étudié l'influence du traitement thermique et le processus de réduction sur l'activité de catalyseurs hautes températures (Fe-Cr). La phase active, Fe₃O₄ est obtenue par réduction partielle de Fe₂O₃. La réduction peut conduire à la formation de fer métallique responsable du processus de méthanation et la formation du carbone. Ils ont montré aussi, que la surface spécifique de catalyseur diminue avec l'augmentation de la température de calcination allant de 360 à 500°C sous N₂ ou N₂/H₂O.

En ce qui concerne les conditions opératoires, *Tsagaroyanni et coll.* ont étudié l'effet du rapport atomique Gd/Fe, de la pression et de la température sur l'activité catalytique de la réaction de conversion du gaz à l'eau. Les catalyseurs sont préparés par co-précipitation et les meilleures performances sont réalisées pour un rapport Gd/Fe de 3/5 et à une température de 800°C [78].

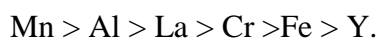
IV-2- Catalyseurs basses températures (LTWGSR)

Dans le domaine 150– 250 °C, la réaction est catalysée par les systèmes mixtes à base de cuivre modifiés par le zinc CuO/ZnO/Al₂O₃ (communément appelés catalyseurs basses températures). L'inconvénient majeur de ces catalyseurs est qu'ils sont pyrophoriques [5]. Cependant, l'agent stabilisant Cr₂O₃, en général présent dans les systèmes hautes températures, est ajouté aux oxydes non mixtes CuO et ZnO [79] afin de les rendre moins pyrophoriques après utilisation. Ces catalyseurs sont réduits avant toute utilisation dans le mélange gazeux 3% H₂/N₂ selon le processus :



L'effet de l'addition de ZnO sur l'activité spécifique des catalyseurs à base de cuivre portés par Al₂O₃, ZrO₂ ou SiO₂ en réaction de conversion du gaz à l'eau est étudié par *Saito et coll.* [80]. Ils ont rapporté que la méthode de préparation joue un rôle important sur la surface spécifique, en lien direct avec les performances catalytiques des catalyseurs. Bien plus la présence de ZnO augmente la durée de vie des catalyseurs.

Tanaka et coll. [81] ont étudié une série de spinelles CuB₂O₄ à base d'oxyde de cuivre, (B = La, Y, Al, Cr, Mn et Fe). Les systèmes CuY₂O₄ et CuLa₂O₄ ont été préparés par co-précipitation. L'ordre d'activité à 200 °C est donné dans la séquence:



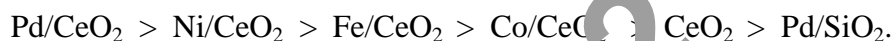
Ces catalyseurs montrent une excellente activité et sont comparables au catalyseur Cu/ZnO/Al₂O₃.

IV-3-Catalyseurs à base de métaux nobles

Utaka et coll. [82] ont préparé une série de catalyseurs : Ir, Pd, Pt, Rh et Ru supportés sur l'alumine. La réaction de conversion de CO dans le domaine de température allant de 100 à 350°C a conduit aux résultats suivants : Ru > Rh > Pd > Pt > Ir. Ces catalyseurs produisent, en outre, le CH₄ via le processus de méthanation développé par Fischer – Tropsch [83].

En ce qui concerne l'effet des propriétés structurales et morphologiques de la phase métallique/TiO₂ sur l'activité catalytique, l'étude menée par *Panagiotopoulou et coll.* [84] a révélé le classement de la conversion du CO dans la séquence : Pt > Rh > Ru > Pd à des températures allant de 150 à 450°C. Ces auteurs ont montré que la conversion de CO augmente crescendo avec la charge en phase métallique (0.1 - 5 poids %).

Dans un autre registre, l'étude comparative sur catalyseur type M/CeO₂ (M = Pd, Ni, Fe, Co) a conduit aux pressions allant de 22 et 24 Torr à des conversions supérieures à 10 % [1]. L'activité suit l'ordre :



La faible activité de Fe/CeO₂ et Co/CeO₂ est expliquée par l'oxydation de la phase active dans les conditions de la réaction. L'ajout de cuivre au système Pd/CeO₂ (30 % Cu) a un effet bénéfique sur la conversion de CO (100 % de conversion) [85]. Sur le même support, *Whittington et coll.* [86] ont préparé les systèmes Pt/CeO₂, Pd/CeO₂ et Rh/CeO₂ afin de les tester en réaction CO + H₂O et ont constaté que l'activité de ces catalyseurs est en lien direct avec l'accumulation de l'oxygène des éléments actifs [87]. *Wang et coll.* [88] ont suggéré que la cause principale de la désactivation des catalyseurs Pt/CeO₂ et Pd/CeO₂ est le frittage des particules métalliques.

La présence de Au dans les systèmes catalytiques conduit à de meilleures performances [89,90]. *Andreev et coll.* ont préparé le système Au/ α -Fe₂O₃ par la méthode dépôt-précipitation (DP) et ont montré que ce catalyseur est plus performant que l'échantillon préparé par co-précipitation (CP) entre 120-200°C [89]. L'activité catalytique des catalyseurs à base de Au supportés ne dépend ni de la dispersion des particules de Au ni de la nature de la structure du support utilisé comme rapporté *Tabakova et Coll.* [90]. Ainsi, les catalyseurs utilisant des supports bien cristallisés comme Fe₂O₃ et ZrO₂ sont plus actifs et plus stables que les supports amorphes (ZnO, ZrO₂, Fe₂O₃-ZnO et Fe₂O₃-ZrO₂).

IV-4- Thermodynamique de la réaction de conversion du gaz à l'eau

La réaction de conversion du gaz à l'eau est une étape importante dans la production de l'hydrogène. La réaction est exothermique ($\Delta H^{\circ}_{298\text{ K}} = - 41.2 \text{ kJ/mol}$). Elle est thermodynamiquement limitée par les hautes températures. La constante d'équilibre diminue avec la température, les meilleures conversions sont obtenues aux basses températures. La position de l'équilibre ne dépend pas de la pression. (Figure 6).

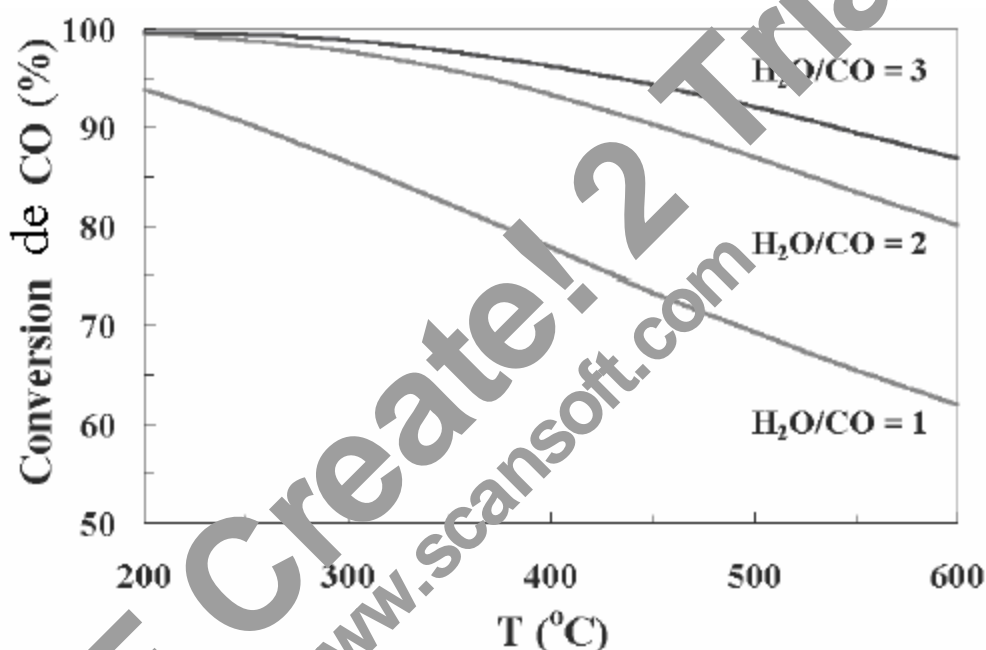


Figure 6 : Limites thermodynamiques en réaction CO + H₂O.

IV-4- Mécanismes réactionnels

La conversion catalytique du monoxyde de carbone en hydrogène via la réaction de conversion du gaz à l'eau ($\text{CO}_{(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)} = \text{H}_2_{(g)} + \text{CO}_2_{(g)}$) est assurée via deux mécanismes possibles (associatif et régénératif). Dans le mécanisme associatif, les réactifs sont chimisorbés sur les sites actifs à travers la décomposition des produits. Par contre, le mécanisme régénératif est un ensemble d'étapes d'oxydo- réduction. Le rapport molaire vapeur/moноxyde de carbone a un impact direct sur la réaction. Dans le cas des systèmes Fe₃O₄/Cr₂O₃, un faible rapport H₂O/CO conduit à la formation indésirable de fer métallique.

Il est connu que Fe(0) est responsable du processus de méthanation via la réaction de Fischer Tropsch [83].

Les mécanismes classiques admis pour la conversion du gaz à l'eau diffèrent principalement par la nature des éléments présents dans le catalyseur. Ils se regroupent en deux catégories : catalyseurs à base de fer (haute température) accompagnent le mécanisme régénératif alors que les catalyseurs à base de cuivre (basse température) impliquent un mécanisme mixte (associatif et régénératif).

IV-4-1- Catalyseurs à base de fer

Le mécanisme régénératif, décrit par *Armstrong et Hiltch* [91], implique une oxydation/réduction de la surface du catalyseur via les processus :



En outre, des formées on été observées en réaction $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ par action de CO sur les hydroxydes de surface.

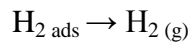
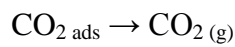
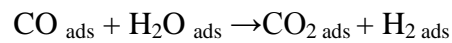
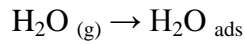
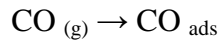


IV-4-2- Catalyseurs à base de cuivre

Le mécanisme associatif implique une adsorption de CO et H₂O sur la surface du catalyseur pour former un composé intermédiaire, qui se décompose en CO₂ et H₂, sur les catalyseurs cuivre chromite [91] et Cu/ZnO/Al₂O₃.



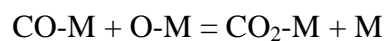
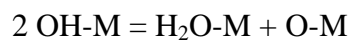
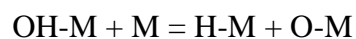
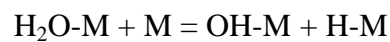
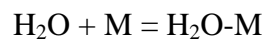
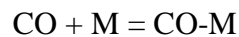
Yureva [92], décrit un mécanisme associatif de cuivre chromite comme un simple processus *Langmuir-Hinshel Wood* :

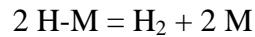
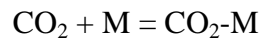


Le mécanisme régénératif (redox) implique un cycle de réaction oxydoréduction sur la surface de catalyseur.

V-4-3- Catalyseurs à base de métaux nobles

Wheeler et Coll. [93] ont préparé par imprégnation les catalyseurs à base M/CeO₂ (M = Ni, Rh, Ru, Pt et Pd) et ont proposé un mécanisme réactionnel suivant la succession d'étapes suivantes :





V- LES APPLICATIONS DE L'HYDROGENE

La consommation mondiale d'hydrogène est actuellement d'environ 50 Mt, représentant près de 140 M tep, soit moins de 2 % de la consommation mondiale d'énergie. Au-delà de leur valeur absolue, ces chiffres montrent qu'avant que l'hydrogène ne devienne le principal vecteur énergétique de la planète, des investissements colossaux seront nécessaires autant pour sa production que pour sa distribution.

Les domaines potentiels d'application (figure 7) de l'hydrogène comme source d'énergie sont extrêmement nombreux et variés, à commencer par tous ceux qui sont déjà couverts par le pétrole (et ses dérivés) et le gaz. L'hydrogène est aujourd'hui essentiellement utilisé dans des applications industrielles comme la chimie pour produire l'ammoniac, dans le raffinage des produits pétroliers ou pour produire du méthanol [94]. Pour une faible part (2 %), il est utilisé comme carburant pour l'aérospatial. Il est néanmoins de plus en plus cité comme carburant envisagé dans les transports et dans le fonctionnement [des piles à combustible](#). C'est l'une des solutions en lice pour limiter le recours aux carburants fossiles et par voie de conséquence une possibilité de réduire les émissions des gaz à l'effet de serre.

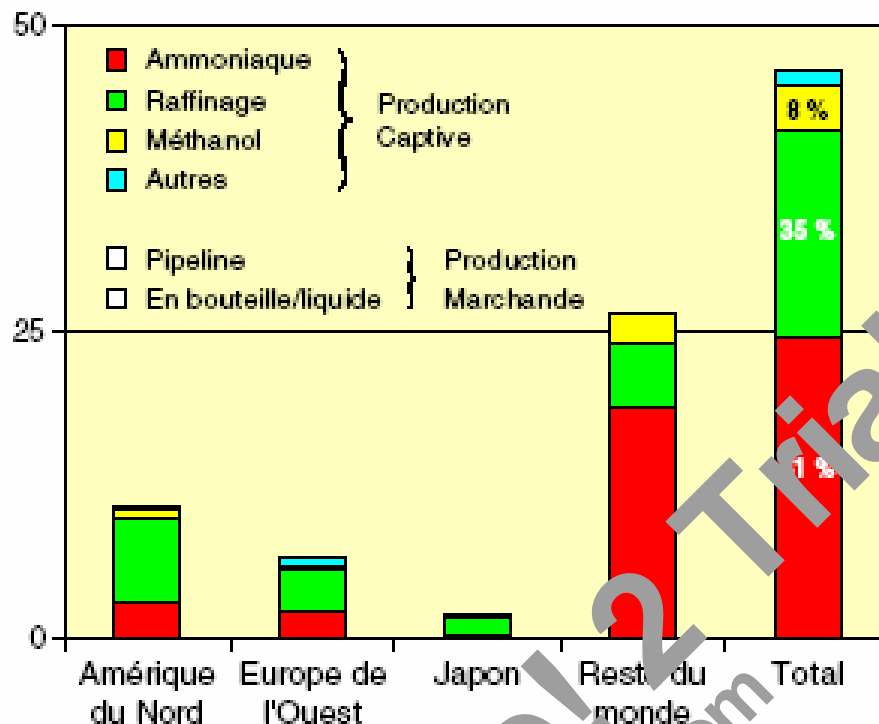


Figure 7 : Principaux marchés de l'hydrogène (Mt)

Parmi les applications de l'hydrogène, il est indispensable de citer :

V-1- La pile à combustible (PAC)

Découvertes en 1839 par *William Grove*, mais elles sont restées dans l'oubli jusqu'aux programmes spatiaux des années 1960. Depuis les années 80 – début des années 90, de nombreux acteurs s'y intéressent de nouveaux : entreprises, centres de recherche, universités et gouvernements. Des prototypes ont été réalisés : véhicules, rechargeurs de batterie de portables, systèmes de génération de chaleur et d'électricité.

Il existe plusieurs types de piles à combustible qui se différencient par leur électrolyte. Cet électrolyte définit la température de fonctionnement de la pile et, de fait, son application [95- 97].

- ⊗ AFC (*Alkaline Fuel Cell*)
- ⊗ PEMFC (*Polymer Exchange Membran Fuel Cell*)
- ⊗ DMFC (*Direct Methanol Fuel Cell*)
- ⊗ PAFC (*Phosphoric Acid Fuel Cell*)
- ⊗ MCFC (*Molten Carbonate Fuel Cell*)
- ⊗ SOFC (*Solid Oxid Fuel Cell*)

Le principe de fonctionnement est simple : une cellule élémentaire est constituée de deux électrodes (anode et cathode) séparées par un électrolyte. La pile est alimentée en hydrogène et en oxygène. A l'anode, l'hydrogène (H_2) réagit en se séparant en deux protons H^+ et deux électrons. Les protons passent à travers l'électrolyte et les électrons à travers le circuit électrique. Ils se recombinaient à la cathode avec l'oxygène pour donner de l'eau. De chaque côté des électrodes se trouvent les plaques bipolaires chargées de collecter le courant (figure 8)

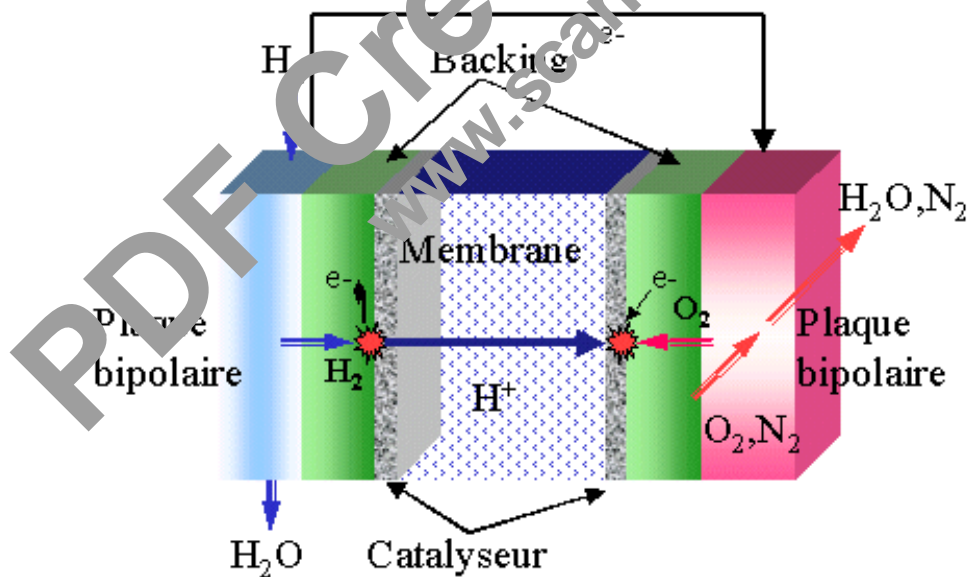


Figure 8 : Fonctionnement d'une pile à membrane (PEMFC)

V-2-Mobile

Véhicule hybride à pile à combustible : une solution de motorisation possible

Les piles à combustible (PAC) sont une source d'énergie propre potentielle pour les applications automobiles. Cependant, un système complet à PAC doit opérer aussi efficacement que possible quelles que soient les conditions de conduite et pour un coût raisonnable. Pour parvenir à ce but, une unité de stockage d'énergie peut être ajoutée pour réduire la taille de la pile. Ce concept « hybride » réduit non seulement le coût total de la motorisation mais permet de récupérer de l'énergie lors des freinages et une utilisation optimale de la pile [98].

V-3-Portable

L'éthanol est un combustible alternatif pour les piles à combustible directes, non toxique et sa disponibilité à partir de la biomasse plaident pour son usage dans les piles à combustible directes à éthanol (piles DEFC). Cependant, leurs performances sont légèrement inférieures à celles des piles DMFC. En modifiant la composition de l'anode en platine par adjonction d'étain, l'activité électrocatalytique générale est grandement augmentée aux faibles potentiels. La composition optimale en étain se situe entre 10 et 20 %. Avec cette composition, l'empoisonnement par adsorption de CO provenant de la chimisorption dissociative de l'éthanol est fortement diminuée, conduisant à une amélioration significative de l'activité de l'électrode. Cependant, il semble que l'oxydation de l'éthanol ne soit pas totale. Il en résulte la formation d'hydrocarbures en C₂. Ces observations faites dans des demi piles ont été confirmées au cours de tests dans une pile à éthanol directe.

Les piles à combustibles peuvent être de toutes les tailles grâce à leur modularité : de moins d'un watt à plusieurs MW, ce qui permet la création de pile de très petites tailles ne comportant que quelques cellules et ayant une petite surface. Ces piles ont, en effet, de réelles chances dans un marché d'appareils électroniques en constante croissance : téléphones, portables, ordinateurs, caméscopes, agendas électroniques. D'où l'intérêt des industriels pour

les piles d'une puissance entre 0.1 et 10 watts. Tous ces appareils portables souffrent actuellement de leur faible autonomie : il est nécessaire de les recharger régulièrement. Au contraire, avec une pile à combustible, l'autonomie ne dépend que de taille du réservoir de carburant (hydrogène ou méthanol), il est ainsi possible de recharger une batterie assurant la fourniture d'électricité [99]

Le marché des appareils, électronique portables est en continuelle expansion : il ne concerne pas seulement les ordinateurs portables, les téléphones ou les assistants de poche, mais aussi tous les jeux de poches, les systèmes d'alarmes, des appareils de camping, voire des appareils individuels de santé. Aux attentes en terme de puissance et de prix, s'ajoute la nécessité de pouvoir recharger ces appareils de façon simple et rapide et surtout de leur assurer une autonomie plus importante que celle qu'ils ont actuellement. D'autant que la consommation de ces appareils risque d'augmenter dans les années à venir à ce besoin pourrait donc se faire rapidement avec l'apparition des micro-piles. Etant donné qu'il existe un réel besoin en terme d'autonomie pour les applications portables, la PAC peut devenir une solution. Sa part de marché pourrait atteindre 10% de celui des batteries rechargeables d'ici 2010. Cependant cette technologie a encore besoin de mûrir et le coût de ces systèmes tandis que certains lobbies environnementalistes y voient une possibilité de réduire les émissions de gaz polluant. L'option « hydrogène » serait donc de doter les voitures de moteurs électriques alimentés par une PAC, son utilisation est avantageuse sur plusieurs plans : il n'y a que l'eau émise par le pot d'échappement, le véhicule est moins bruyant et le rendement est plus efficace que les moteurs à explosion [100]

CHAPITRE II

Techniques

expérimentales

PDF Creator 12 Trial
www.scansoft.com

INTRODUCTION

L'intérêt principal des caractérisations physiques est de connaître la morphologie et les propriétés de surface d'un solide et surtout l'évolution de la phase active au cours de la réaction. L'interprétation des performances catalytiques, le schéma du mécanisme de l'acte catalytique nécessitent donc une bonne connaissance de ces propriétés. Toutefois, l'établissement de corrélation entre les propriétés physico-chimiques et les performances d'un catalyseur demandent l'utilisation de techniques de caractérisation in situ permettant de ce rapprocher des conditions in situ de la réaction.

Dans notre étude, nous avons établi des fiches signalétiques pour chaque série de catalyseurs en développant les techniques de caractérisations physico-chimiques comme, la diffraction des rayons X (DRX), l'analyse texturale (BET), la réduction en température programmée (RTP) et la thermogravimétrie (TG).

I-DIFFRACTION DES RAYONS X

La diffraction des rayons X permet d'identifier la nature des phases cristallines présentes dans un solide. Plusieurs mailles cristallines doivent se succéder pour former des raies de diffraction visibles. Cette propriété permet dans certains cas de déterminer la maille des cristallites. Les rayons X sont des rayonnements électromagnétiques présentant des longueurs d'onde de l'ordre de l'angström. Ces longueurs d'onde étant proches des distances interatomiques des solides que nous désirons analyser. Les rayons X sont diffractés lorsqu'ils traversent un réseau cristallin. Le réseau cristallin est constitué d'un empilement de plans atomiques.

L'étude, basée sur la relation de Bragg : $2 d_{hkl} \sin \theta = n \lambda$ dans laquelle d représente la distance interréticulaire. La taille des particules (D_{hkl}) est donnée par la relation de Scherrer :

$$D_{hkl} = K\lambda / \beta \cos \theta$$

Avec : θ : Angle de Bragg pour la réflexion hkl (en radians);

B : Largeur à mi-hauteur du pic le plus intense ;

λ : Longueur d'onde de la radiation utilisé est de 1.540598 Å et anticathode en cuivre ;

K : Constante de Scherrer (égale à 0.94 lorsque la largeur mesurée est à mi-hauteur du pic de diffraction).

L'étude a été réalisée sur un goniomètre de poudre automatique vertical de type Philips PW 1050181. Le goniomètre est équipé d'un monochromateur, constitué d'une lame en graphite, placé devant un détecteur à scintillation (NAD). La radiation $\lambda_{Cu} (K\alpha) = 1.54184$ angstroms à une puissance de 1575 watts (45 KV, 35 mA).

Le programme d'acquisition standard est le mode pas à pas de 3 à 80 degrés deux thêtas, la durée d'acquisition est de 1 seconde/ pas. La durée totale d'un diffractogramme est de 1 heure 20 minutes. Un logiciel Philips intégré à l'appareil permet le traitement informatique des spectres et l'identification des phases présentes.

II-ANALYSE TEXTURALE PAR LA METHODE BET

La surface spécifique présente la surface accessible par unité de masse. Elle correspond à la somme de la surface interne des pores et la surface externe. La détermination de la quantité de gaz physiquement adsorbé nécessaire pour recouvrir la surface de l'échantillon à analyser, avec une couche mono moléculaire, permet de calculer sa surface spécifique

$$S = \sigma N v_0 / A$$

Avec :

- σ , l'air de la section moyenne de la molécule d'azote adsorbée (16.2 Å²) ;

-N, le nombre d'Avogadro (6.023 .10²³) ;

- v_0 , le volume de gaz nécessaire pour l'établissement d'une mono couche complète ;

-A, la masse atomique de l'azote.

La surface d'une poudre peut être déterminée à partir des isothermes d'adsorption de l'azote à 77 K. L'adsorption de l'azote vérifie l'équation suivante :

$$P/v (P_0 - P) = 1/v_0 C + (C-1) / v_0 C * P/P_0$$

Où :

- v : Le volume du gaz à une pression P et une température T (K) ;
- P₀ : La pression de vapeur du gaz à la température T ;
- v₀ : Le volume de gaz nécessaire au recouvrement d'une monol couche ;
- C : constante physique qui dépend des chaleurs d'adsorption Q₁ et de liquéfaction Q₂ du gaz.

$$C = \exp [(Q_1 + Q_2) / RT]$$

La représentation graphique de $P/v (P_0 - P)$ en fonction de P/P_0 est une droite pour des valeurs comprises entre 0.05 et 0.35. La droite est de pente de $(C-1)/v_0 C$ et d'ordonnée à l'origine $1/v_0 C$ permettent de calculer v₀, la constante C et donc S_{BET}.

III-REDUCTION EN TEMPERATURE PROGRAMMEE (RTP)

La méthode est basée sur la mesure de la quantité de gaz réducteur (hydrogène, CO ...) consommée au cours de la réaction de réduction. Les profils RTP 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 intérieur, activé sous argon à 200°C en utilisant une vitesse de chauffage de 5°C/min, puis refroidi jusqu'à la température ambiante. Le gaz de réduction 1% H₂ dans l'argon, utilisé comme gaz de référence pour le TCD type *Delsi NERMAG DN 11* est ajustés à l'aide de débitmètres massique à 19 ml/min. Le solide subit alors un chauffage de 20 à 800°C (5°C/min). L'effluent gazeux passe par un piège à eau (tamis moléculaire) afin d'éliminer l'eau produite lors de la réduction.

IV- THERMOGRAVIMETRIE (TG)

Le dispositif expérimental est constitué essentiellement d'une microbalance *SETARAM* de type *Labsys TG*. La variation de masse des échantillons au cours de la montée en température de l'ambiante à 700°C dans un mélange O₂/Hélium (23 ml/min) est mesurée par la microbalance symétrique. 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.

V- CONDUCTIVITE ELECTRIQUE

La méthode est basée sur la mesure de la résistance (R) de l'échantillon sous forme de pastille (compacité = 70 %) placée entre deux blocs métalliques en cuivre (deux sources chaudes). La résistance est mesurée par un Ohmmètre de type *ROLABO* dans le domaine de température allant de 27 à 390°C selon la méthode des deux point alignés, mesurée au moyen de thermocouple de type *Eirelec LTD : Digital thermometer*.

VI- POUVOIR THERMOELECTRIQUE

Le pouvoir thermoélectrique est l'une des propriétés physiques qui permet de déterminer la nature des porteurs de charge et le mécanisme de conduction. Le principe est basé sur la préparation d'une pastille frittée à la même température de synthèse. Le dispositif expérimental est constitué de deux blocs métalliques en cuivre : l'un est lié à une résistance électrique (source chaude) et le deuxième bloc, source froide (circulation d'eau). La pastille d'échantillon est placée entre les deux blocs métalliques et le contact entre la pastille et les deux blocs est assurée par la laque d'argent. Une différence de potentiel est créée entre les deux sources, lue à l'aide d'un appareil millivolt de type *TACUSSEL Aries 20000*. Les températures froide et chaude sont mesurées à l'aide d'un thermocouple de type *Eirelec LTD : Digital thermometer*.

VII- ETUDE PHOTOELECTROCHIMIE (PEC)

La cellule électrochimique est un ballon à trois cols en verre pyrex (transparent aux radiations visibles) contenant trois électrodes :

- ⊗ Contre électrode CE en platine.
- ⊗ Electrode de travail ET. C'est un échantillon finement broyé, fritté et comprimé sous forme de pastilles de 1.2 cm de diamètre et de 1.4 mm d'épaisseur. Le contact ohmique de la pastille avec le fil en cuivre est assuré par une soudure à l'étain sur de la laque d'argent déposée à la face de l'électrode.
- ⊗ Electrode de référence. C'est une électrode au calomel saturée (SCE) stable en milieu fortement basique.

La courbe intensité-potentiel $I(V)$ permet de donner le potentiel de l'électrode de travail par rapport à l'électrode au calomel saturée en fonction du courant. La vitesse de balayage est de 10 mV.

min⁻¹.

VIII-PHOTOACTIVITE

La photoactivité est déterminée par la mesure du volume d'hydrogène produit par 250 mg de produit en suspension dans une solution basique (1M KOH + 0.025 M de Na₂X ; X= S²⁻ ou SO₃²⁻). (Figure 9)

Le photo-réacteur est une cellule en pyrex à doubles parois de verre thermostat à 50 ± 0.5°C. La cellule est reliée à un manomètre à eau permet la lecture directe du volume d'hydrogène dégagé. La source lumineuse est formée de trois lampes de tungstène d'une puissance de 200 W chacune. Avant chaque expérience, la solution est barbotée avec l'azote ultrapur pendant 35 min pour éliminer l'oxygène dissout, ce dégazage est nécessaire pour empêcher la capture des trous par l'oxygène.

Des tests à blanc ont été réalisés dans la cellule, dans les mêmes conditions expérimentales en absence du catalyseur. Les volumes trouvés ont été retranchés des volumes obtenus en présence du catalyseur.

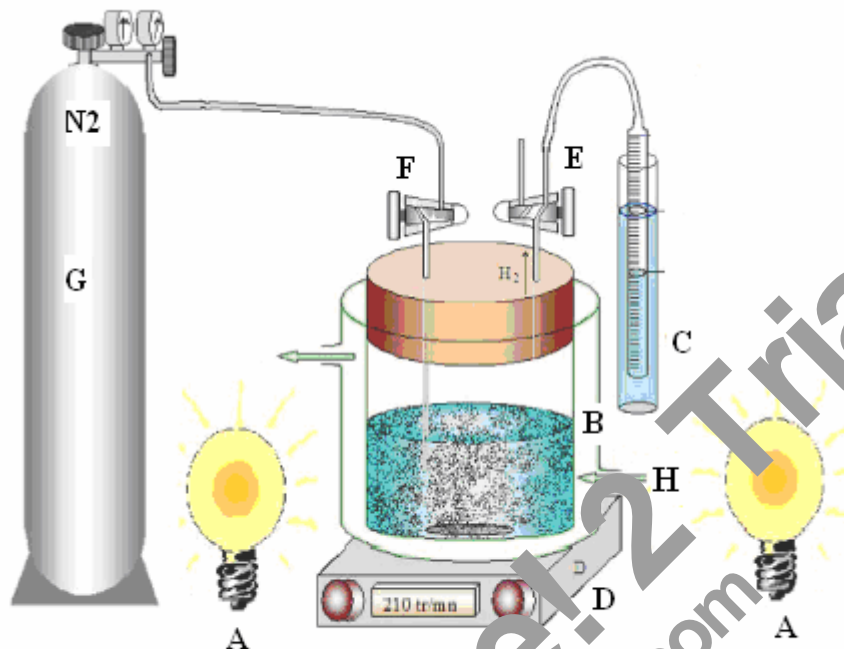


Figure 9 : Montage expérimental de mesure du volume d'hydrogène

- A : Lampe en tungstène (200W)
- B : Cellule pyrex à double paroi
- C : Burette graduée
- D : agitateur magnétique
- E : Vanne à trois voies
- F : Vanne à quatre voies
- G : Bouteille d'azote
- H : Circulation d'eau (50°C)

IX- TEST CATALYTIQUE A LA PRESSION ATMOSPHERIQUE

La réaction de conversion du gaz à l'eau est utilisée comme réaction test pour évaluer les performances catalytiques des différents catalyseurs.

IX-1- Description du test catalytique

Le test catalytique (Figure 10) est réalisé dans un réacteur en quartz à lit fixe, à la pression atmosphérique et à des températures de réaction comprises entre 150 et 450°C sur 250 mg d'échantillon, avec un débit de 33 ml/min après activation sous hydrogène dilué dans l'azote pendant une heure.

Le réacteur est déposé verticalement le long de l'axe d'un four équipé d'un régulateur de température. La température du lit catalytique est contrôlée par un thermocouple *Chromel-alumel*.

La vapeur d'eau, utilisée comme réactif, est produite à l'aide d'un saturateur *T.Lauda* rempli d'eau bidistillée et placé dans un bain thermostaté.

L'alimentation en CO/Ar est réalisée à pression atmosphérique à l'aide de manodétendeurs fixés respectivement sur les bouteilles de monoxyde de carbone et d'argon.

Les produits et les réactifs sont chauffés à l'aide de cordons chauffants pour éviter la condensation de l'eau dans les canalisations.

L'analyse de CO et des produits de la réaction (H₂, CO₂) est assurée régulièrement toutes les 30 min par chromatographie en phase gazeuse (TCD) *IGC 121 ML*, utilisant une phase capillaire et l'argon comme gaz vecteur. Les temps de rétention et les aires des pics intégrés sont collectés par intégrateur calculateur *Shimadzu (CR8A)*. Avant toute analyse, l'effluent gazeux passe par un piège à eau (glace à 0°C et tamis moléculaire).

IX-2- Etalonnages chromatographiques

Les produits de la réaction sont analysés en isotherme par TCD. La séparation des produits est effectuée sur une colonne en acier inoxydable de deux mètres de longueur, contenant du carbo-sieve, (granulométrie 100 - 120 mesh) dans les conditions :

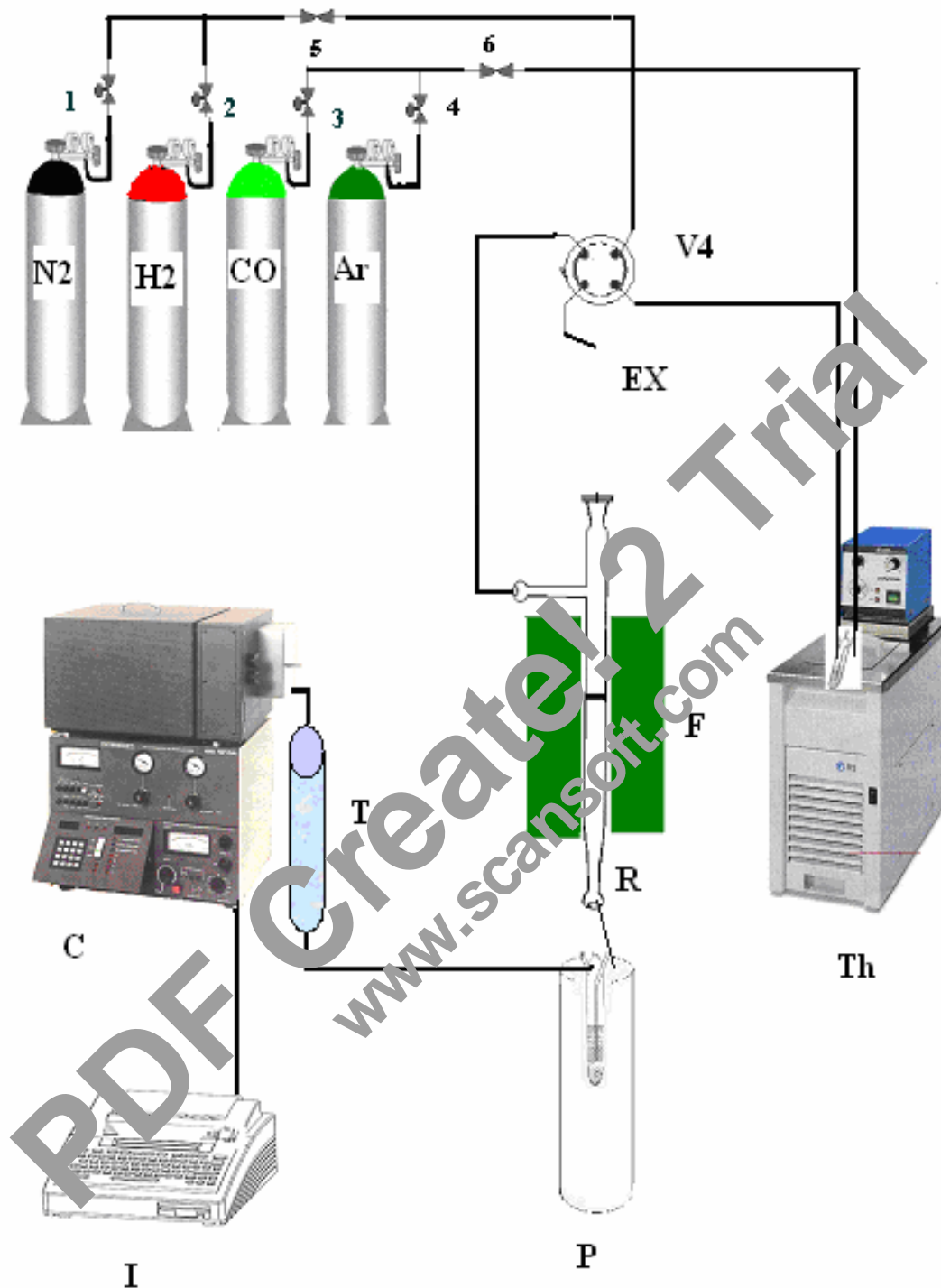


Figure10 : Appareillage du test catalytique.

I : Intégrateur

P : Piège à l'eau

C : Chromatographe

Th : Thermostat

R : Réacteur

F : Four

V4 : Vanne à quatre voies

5, 6 : Micro vannes

1, 2, 3 et 4 : Vannes d'arrêt

EX: Extérieur

T : Tamis moléculaire

Température de four : 80°C

Température de détecteur : 100°C

Débit du gaz vecteur (Argon) : 33 ml / min

Intensité du courant de détection : 90 mA

Dans ces conditions d'analyse, nous donnons un exemple de chromatogramme (figure 11) obtenu en injectant un mélange gazeux de composition connu (Tableau 2).

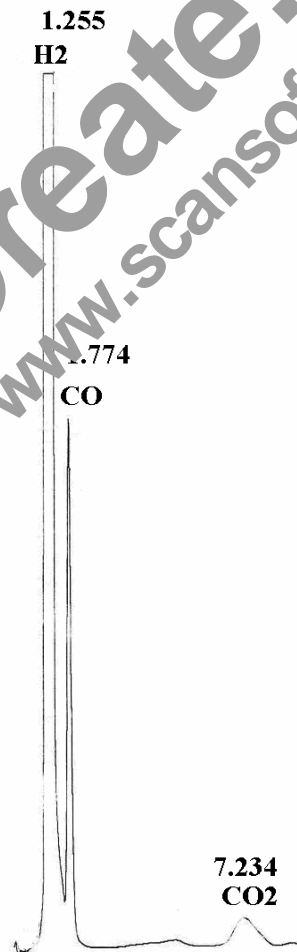


Figure 11 : Chromatogramme du mélange étalon.

IX-3- Etalonnage du four

Le four monté au laboratoire est équipé d'un régulateur de type *Prolabo*. Nous avons étalonné le four à l'aide d'un thermocouple *Chromel-Alumel* placé au niveau du lit fixe du réacteur en quartz. L'écart entre les valeurs affichées et les valeurs enregistrées sont consignées dans le [tableau 1](#) et la [figure 12](#).

Tableau 1 : Etalonnage du four

Température affichée (°C)	100	150	250	350	400
Température lue (°C)	108	150	250	348	400
Température programmée (°C)	100	150	250	350	400

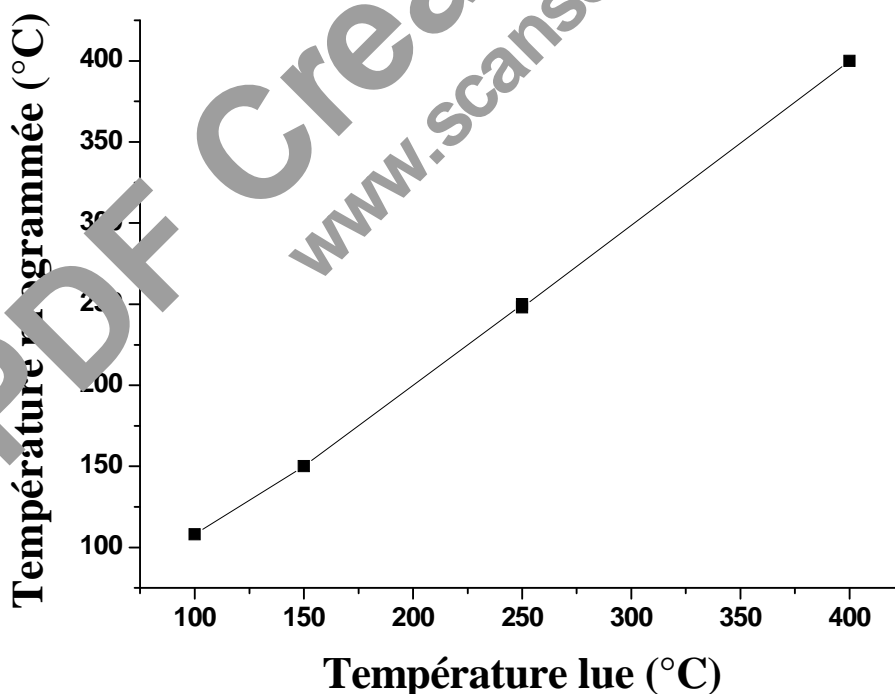


Figure 12: Courbe d'étalonnage du four.

IX-4- Analyse quantitative

L'identification des produits de la réaction a été établie par comparaison des temps de rétention obtenus après l'analyse de l'injection directe des produits purs. Le facteur de réponse K_{fi} est par définition la réponse d'un chromatographe *vis-à-vis* d'un composé « i ». Nous le calculons par la relation :

$$K_{fi} = X_i / S_i \cdot 10^4$$

Où :

X_i : pourcentage molaire du composé « i » dans le mélange étalon ;

S_i : la surface du pic du composé « i » donnée par l'intégration ;

Le facteur de réponse de chaque gaz contenu dans le mélange CO/CO₂/H₂ étalon est donné dans le [tableau 2](#).

Tableau 2 : Composition du mélange étalon, temps de rétention et facteur de réponse.

Mélange étalon	CO	CO ₂	H ₂
Composition (%)	15,490	5,980	78,670
Temps de rétention	1,735	7,226	1,214
Facteur de réponse	1,730	2,430	0,200

IX-5- Rapport molaire H₂O/CO

Le mélange réactionnel H₂O/CO/Ar est constitué de x % en CO et une pression de vapeur saturante P_{H₂O}. En fixant la température du bain thermostaté ([voir Figure 10](#)), nous déduisons la pression partielle de l'eau à partir du [tableau 3](#).

Tableau 3 : Pression partielle de l'eau à différentes températures.

T (°C)	P _{H₂O} (mmHg)
10	92,09
20	17,53
30	31,82
35	42,17
40	55,31
45	71,88
50	92,51
60	149,70
65	187,54
70	233,70
71	243,90
72	254,60
73	265,70
74	277,20
75	289,10
80	355,10

Exemple de calcul pour un rapport H₂O/CO = 4.43 en fixant la température du bain thermostaté à 70°C.

$$P_{H_2O} = 233.70 \text{ mmHg}$$

Comme:

$$P_T = P_{H_2O} + P_{CO/Ar}$$

$$P_{CO/Ar} = P_T - P_{H_2O}$$

$$P_{CO/Ar} = 760 - 233.70$$

$$= 526.30 \text{ mmHg}$$

Le mélange contient 10 % CO

$$P_{\text{CO}} = 52.63 \text{ mmHg}$$

Pour le gaz, le rapport molaire est égal au rapport des pressions partielles.

Où :

$$n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{CO}} = P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{CO}} = 233.70/52.63 = 4.43$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{CO} = 4.43$$

IX-6- Méthode de calcul

-Activité catalytique

L'activité catalytique est exprimée par la conversion de CO et :

$$X_{\text{CO}} = (d^e \cdot X_{\text{CO}}^e - d^s \cdot X_{\text{CO}}^s) / d^e \cdot X_{\text{CO}}^e$$

Avec :

d^e et d^s sont respectivement les débits à l'entrée et à la sortie du réacteur (exprimés en ml / min), et X_i est la composition centésimale du réactif « i »

-Nombre de moles de H₂ formé

La productivité en hydrogène est donnée par la relation suivante :

$$n_{\text{H}_2} (\mu \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}) = X_{\text{H}_2}^s \cdot d^s / 22,4 \cdot m$$

Avec :

$X_{H_2}^s$: composition de hydrogène.

m : masse de l'échantillon (250 mg)

Avant chaque test catalytique, des tests à blanc ont été réalisés, dans les mêmes conditions expérimentales en absence du catalyseur. A titre de comparaisons, trois exemples de chromatogrammes sont donnés dans [les figures 13, 14 et 15](#).

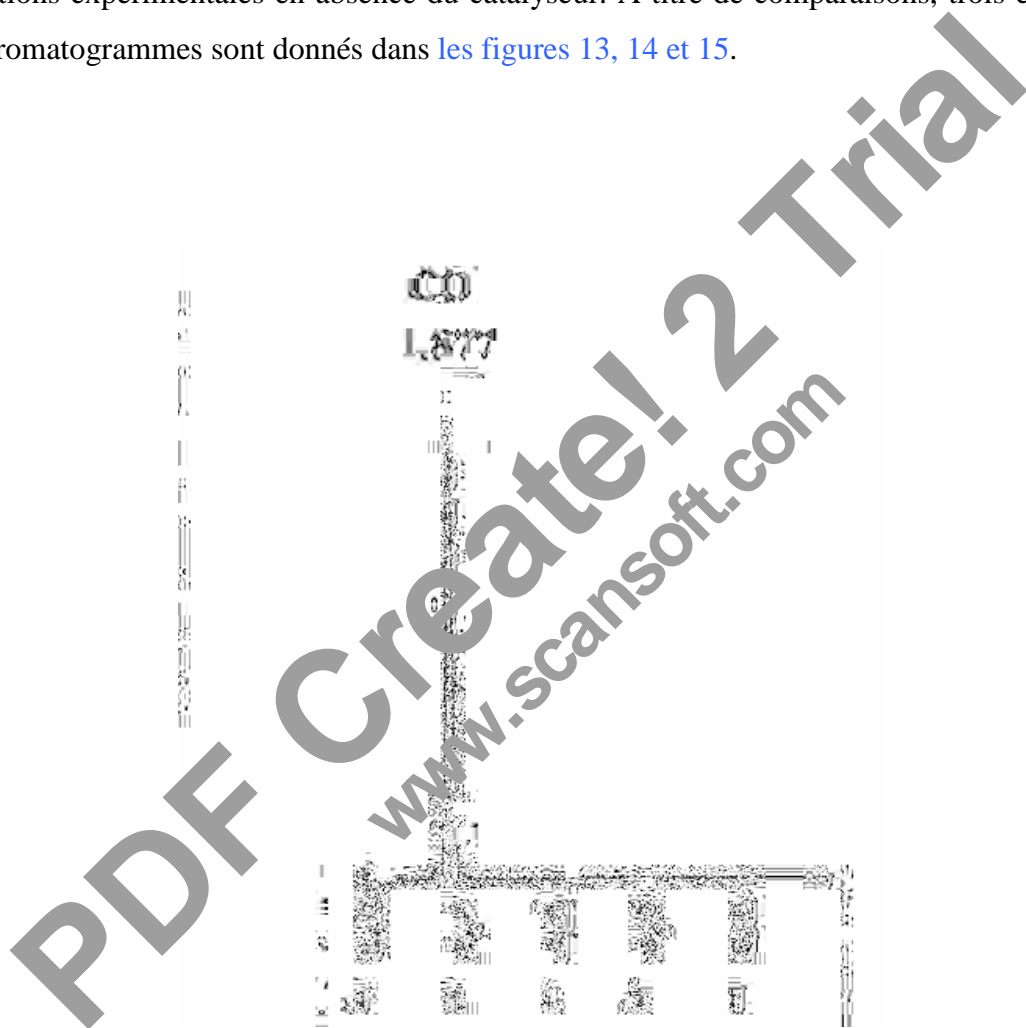




Figure 14: Exemple de chromatogramme du catalyseur $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ à 450°C , 10 % CO/Ar, 33 ml/min. Prétraité sous 48 % H_2/N_2 , 30 ml/min, 450°C , 1 h.

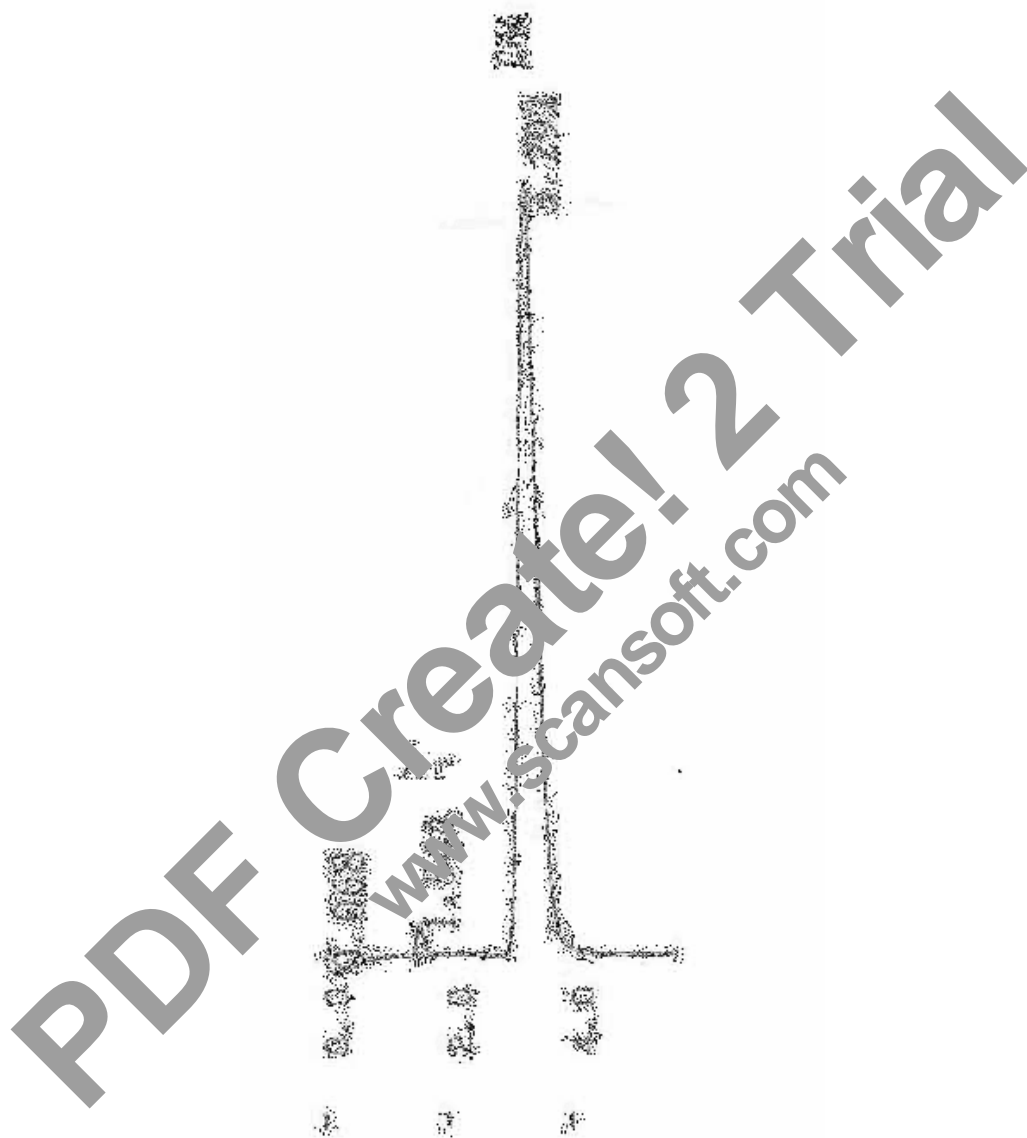


Figure 15: Chromatogramme de CH₄.

CHAPITRE III

Préparation des catalyseurs

PDF Create 2 Trial
www.scansoft.com

PREPARATION DES CATALYSEURS

Introduction

Le choix d'une méthode de préparation adéquate est essentiel pour l'obtention d'un système présentant des caractéristiques physiques et chimiques conférant au catalyseur des propriétés catalytiques appréciables. Selon la méthode de préparation, il est possible d'obtenir différentes morphologies de catalyseurs, de compositions de phase variables, des systèmes présentant des interactions métal – support plus ou moins importantes.

Dans le cadre de notre travail, nous avons préparé des catalyseurs à base de fer et de chrome par trois méthodes différentes à savoir la co-imprégnation, la co-précipitation et la substitution du fer par le chrome.

I- Catalyseurs à base de fer

I-1- Co-imprégnation

Les supports sélectionnés sont MgO (Merck, 97%), TiO₂ (Merck, 99%) et SiO₂. Le support β-SiO₂ est obtenu par traitement thermique à 580°C de l'acide silicique sous courant d'air (33 ml / min) pendant 2 h 30 min, à la vitesse de chauffage de 5°C / min.

Tableau 4 : Surface spécifique des différents supports utilisés.

Support	MgO	TiO ₂	SiO ₂
Surface BET (m ² /g)	7	8	196

Le support est ajouté pour adsorption après mise en solution de nitrate de fer Fe (NO₃)₃ · 9H₂O (Riedel-dehaen, 98%) à 30% en poids de Fe₂O₃ dans l'eau bi distillée. La mélange pâteuse ainsi obtenue est séchée à l'étuve à 80 °C pendant 12 h puis calcinée à 400 °C sous courant d'air pendant 2 h 30 min. Les systèmes élaborés sont :

Fe(O) - SiO₂ ; Fe(O) - TiO₂ et Fe(O) - MgO.

Ces solides sont ensuite activés par adjonction d'un agent stabilisant. En l'occurrence, le Cr₂O₃ (à 3% en poids). L'opération consiste à co-imprégner le catalyseur élaboré par une solution aqueuse appropriée de Cr (NO₃)₃, 9 H₂O (Fluka, 99 %). Les solides promus sont de nouveau séchés, calcinés en présence d'air à 400°C puis tamisés (granulométrie entre 0.200 et 0.315 mm).

Fe(O) - Cr₂O₃ / SiO₂, Fe(O) - Cr₂O₃ / TiO₂ et Fe(O) - Cr₂O₃ / MgO.

Le catalyseur de référence Fe₂O₃-Cr(O) a été préparé en imprégnant l'oxyde de fer Fe₂O₃ par une solution aqueuse de nitrates de chrome. La pâte obtenue est séchée, calcinée dans les mêmes conditions que les autres systèmes.

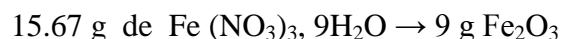
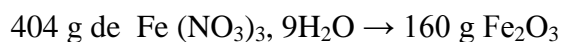
Exemple de calcul pour la préparation de Fe₂O₃ - Cr₂O₃ / SiO₂ :

⊗ L'imprégnation de Fe₂O₃ par Cr₂O₃ à 30% de Fe₃O₄



masse de Fe₂O₃ = 9 g

Masse de nitrates de fer correspond:



Masse de Fe (NO₃)₃, 9H₂O = 22.72 g

Masse de support SiO₂:

Masse de Fe₂O₃- SiO₂ = masse de Fe₂O₃ + masse de SiO₂

masse de SiO₂ = masse de Fe₂O₃ - SiO₂ - masse de Fe₂O₃

masse de $\text{SiO}_2 = 30 - 9 = 21 \text{ g}$

Masse de $\text{SiO}_2 = 21 \text{ g}$

⊗ L'imprégnation de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ par Cr_2O_3 avec un rapport $\text{Fe}/\text{Cr} = 10$

100 g $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2 \rightarrow 3 \text{ g de } \text{Cr}_2\text{O}_3$

5 g $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2 \rightarrow 0.15 \text{ g de } \text{Cr}_2\text{O}_3$

Masse de $\text{Cr}_2\text{O}_3 = 0.15 \text{ g}$

La masse de nitrate de chrome correspondante:

1 mole de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3, 9\text{H}_2\text{O} \rightarrow 1 \text{ mole de } \text{Cr}_2\text{O}_3$

400.15 g de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3, 9\text{H}_2\text{O} \rightarrow 151.92 \text{ g de } \text{Cr}_2\text{O}_3$

0.4 g de de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3, 9\text{H}_2\text{O} \rightarrow 0.15 \text{ g de } \text{Cr}_2\text{O}_3$

Masse de nitrate de chrome = 0.4 g

La masse de $\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2$ est :

Masse de $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2 = \text{masse de } \text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2 + \text{masse de } \text{Cr}_2\text{O}_3$

Masse de $\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2 = \text{Masse de } \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2 - \text{masse de } \text{Cr}_2\text{O}_3$

Masse de $\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2 = 4.85 \text{ g}$

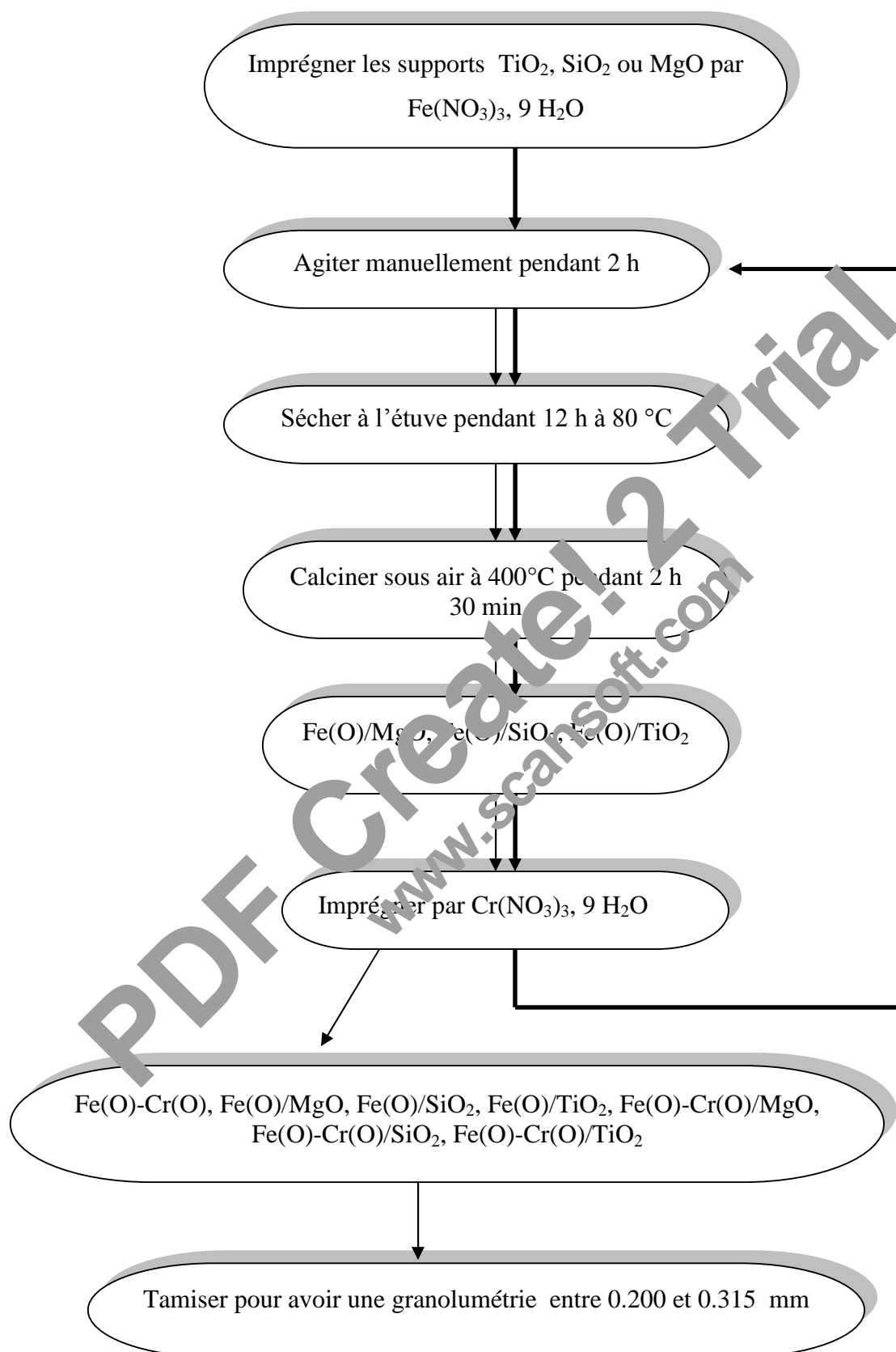


Figure 16 : Etapes de préparation des catalyseurs par co-impregnation.

I-2- Méthode pseudo sol-gel

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 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3, 9\text{H}_2\text{O}$ (Riedel-dehaen, 98%) et de chrome $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3, 9\text{H}_2\text{O}$ (Fluka, 99.5%) dans l'eau bidistillée. Après séchage entre 300-350°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.

Exemple de calcul pour préparer 10 g de FeCr_2O_4

1 mole de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3, 9\text{H}_2\text{O} \rightarrow$ 1mole de FeCr_2O_4

404 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3, 9\text{H}_2\text{O} \rightarrow$ 223.78 g de FeCr_2O_4

18.05 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3, 9\text{H}_2\text{O} \rightarrow$ 10 g de FeCr_2O_4

Masse de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3, 9\text{H}_2\text{O} = 18.05$ g

2 moles de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3, 9\text{H}_2\text{O} \rightarrow$ 1 mole de FeCr_2O_4

800.3 g de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3, 9\text{H}_2\text{O} \rightarrow$ 223.78 de FeCr_2O_4

35.76 g de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3, 9\text{H}_2\text{O} \rightarrow$ 10 FeCr_2O_4

Masse de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3, 9\text{H}_2\text{O} = 35.76$ g

I-3- Co-précipitation

Cette méthode consiste à mélanger deux solutions de nitrates de fer $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3, 9\text{H}_2\text{O}$ (Riedel- dehaen) et de chrome $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3, 9\text{H}_2\text{O}$ (Fluka) 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, 1M), ajoutée goutte à goutte jusqu'à ce que le pH atteigne la valeur de 7 (Figure 17). 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 $\text{Fe}(\text{O}) - \text{Cr}(\text{O})$. Le protocole de préparation est détaillé dans la figure 18.

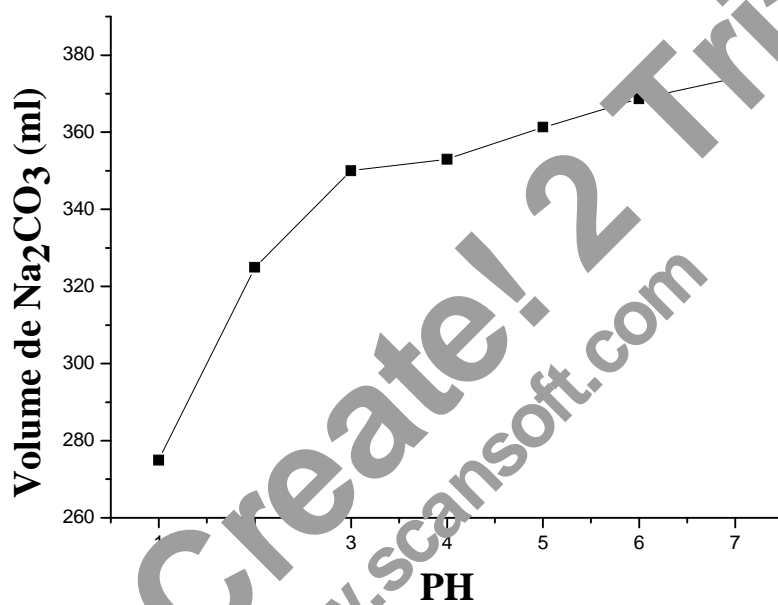


Figure 17: pH en fonction du volume versé de Na₂CO₃ (Volume de la solution initiale est de 500 ml).

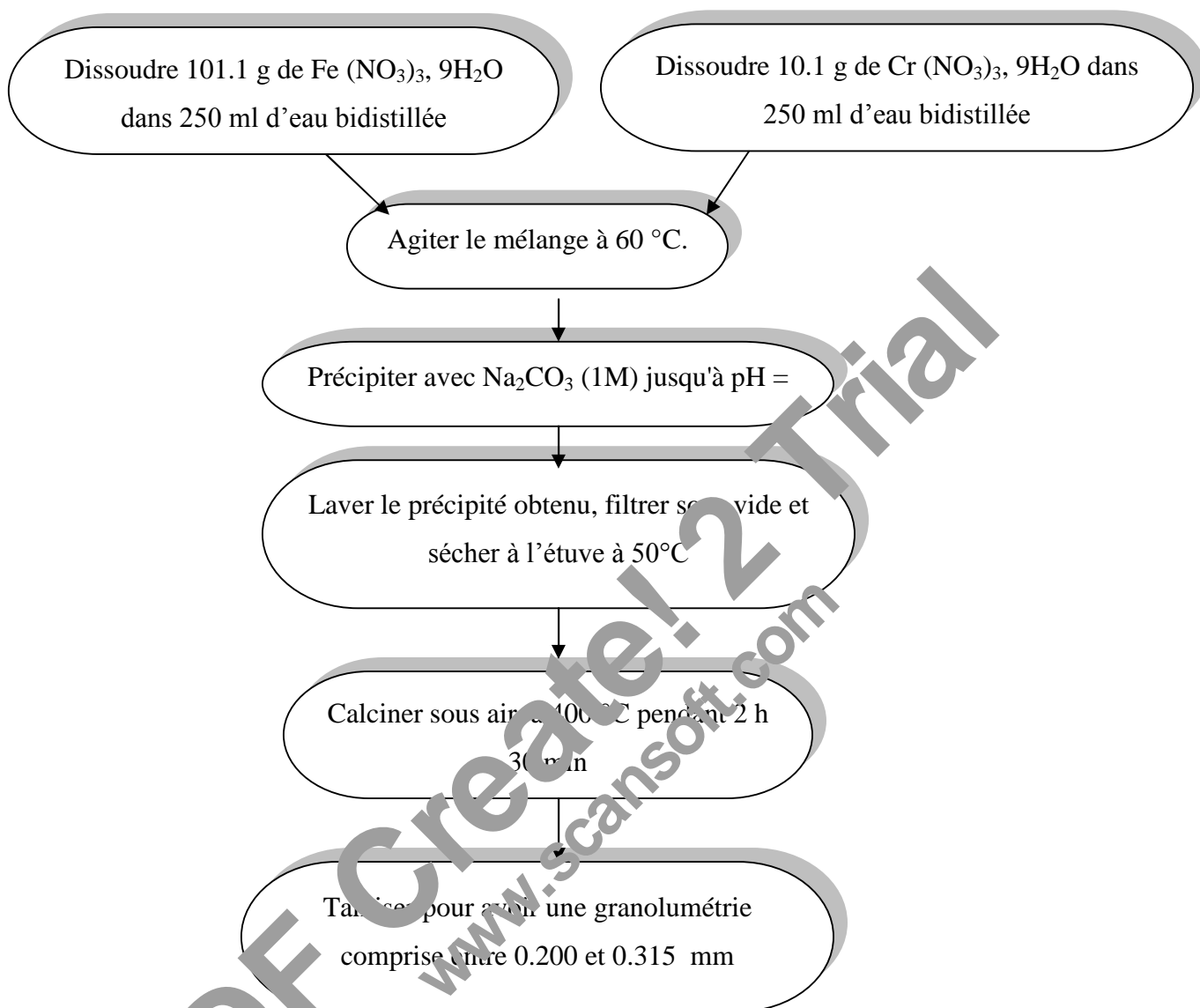


Figure 18. Étapes de préparation des catalyseurs par co-précipitation.

II- Catalyseurs à base de métaux nobles

Les catalyseurs à base de métaux nobles (Rh, Ru) à 1% en poids sont préparés par la méthode d'imprégnation. La silice est imprégnée respectivement par des solutions aqueuses appropriées de nitrate de métal. Après 2 h d'agitation manuelle, la solution obtenue est dans chaque cas, séchée à l'étuve à 80 °C pendant 12 h puis le solide obtenu est calciné sous courant d'air à 500 °C pendant 4 h avec une vitesse de chauffage 4 °C / min [103]. Les catalyseurs élaborés sont **Rh (O) / SiO₂** et **Ru (O) / SiO₂**.

Trial

CHAPITRE IV
Résultats des
caractérisations,
réaction $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ et
discussions

RESULTATS ET DISCUSSION

I- Catalyseurs à base de fer

I-1- Catalyseurs supportés

Les surfaces BET des solides catalytiques non promus et promus par l'oxyde de chrome sont consignées, dans le [Tableau 5](#), avec les phases cristallines présentes dans chaque système.

Tableau 5 : Caractérisation des catalyseurs fraîchement calcinés.

Catalyseur	Aire BET (m ² /g)	Phases identifiées par DRX
Fe(O)-Cr(O)	16	α- Fe ₂ O ₃
30 % Fe(O)/MgO	2	MgO, Fe-Mg-O
30 % Fe(O)-Cr(O)/MgO	n d ^a	MgO
30 % Fe(O)/SiO ₂	90	SiO ₂ , α- Fe ₂ O ₃
30 % Fe(O)-Cr(O)/SiO ₂	86	SiO ₂ , α- Fe ₂ O ₃
30 % Fe(O)/TiO ₂	14	TiO ₂ , α- Fe ₂ O ₃
30 % Fe(O)-Cr(O)/TiO ₂	11	TiO ₂ , α- Fe ₂ O ₃

^a Non déterminée.

I-1-1-Surface BET

Un exemple de droite BET obtenue pour le catalyseur 30 % Fe(O)/SiO₂ est donné dans la [figure 19](#) et le [tableau 6](#).

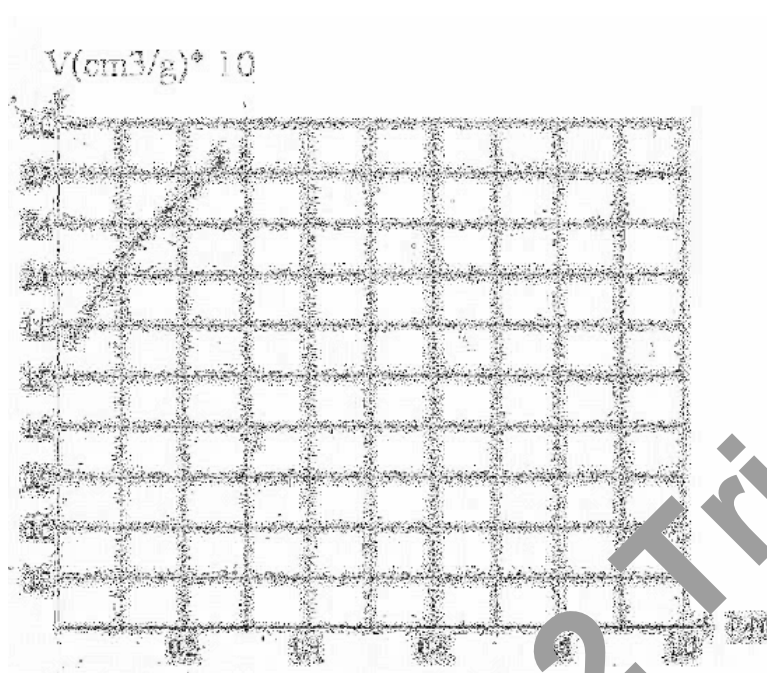


Figure 19 : Volume adsorbé- désorbé en fonction de la pression relative

Tableau 6 : Données expérimentales de catalyseur 30 % Fe(O)/SiO₂ sur une masse de 0.0956 g, dégazage sous vide pendant 1 h à 200 °C, pression de saturation de 488.17K et constante BET de 158.

Temps (S)	P (Torrs)	Volume adsorbé cm ³ /g	100*P/V(P ₀ -P)	100*P/P ₀
212	21.89	17.1378	0.1721	2.865
359	60.87	20.8169	0.4158	7.965
501	97.61	23.0012	0.6366	12.773
644	133.57	24.6957	0.8577	17.479
784	168.15	26.2188	1.0760	22.004
924	198.92	27.5363	1.2780	26.031

Comme l'allure de V_m en fonction de P/P_0 n'est pas une droite, nous traçons $1/VA*(P_0/P-1)$ en fonction de P/P_0 .

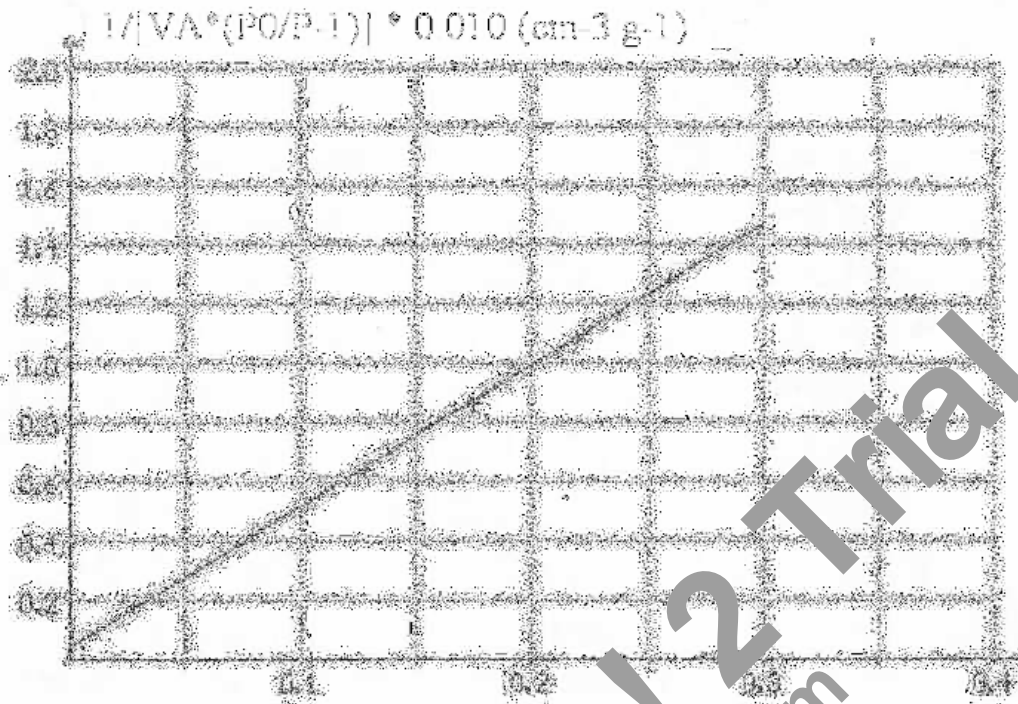


Figure 20 : Isotherme de l'équation BET.

Ordonnée à l'origine = $3.038792 \cdot 10^{-04}$

Inverse de la pente = $2.097493 \cdot 10^{+0}$

D'après la relation $1/[VA*(P_0/P-1)] = 1/v_m C + (C-1)/v_m C * P/P_0$, nous reportons graphiquement les valeurs de $P/VA*(P_0/P-1)$ en fonction de P/P_0 . Nous obtenons une droite de type $y = a x + b$ avec $a = (C-1)/v_m C$ et $b = 1/v_m C$. Nous pouvons alors déterminer à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de cette droite v_m et C $v_m = 1/(a + b)$ et $C = 1/b v_m$. Connaissant v_m , nous déterminons la surface spécifique S_{BET} avec la relation $v_m = \sigma v_m N/VM$, comme le gaz utilisé est l'azote à 77 K, $\sigma = 16.2 \text{ \AA}^2$.

$$S_{BET} = 16.2 * 10^{-20} * 6.023 * 10^{23} * v_m / 22400$$

$$= 4.35 v_m$$

$$v_m = 20.843 \text{ et } C = 158$$

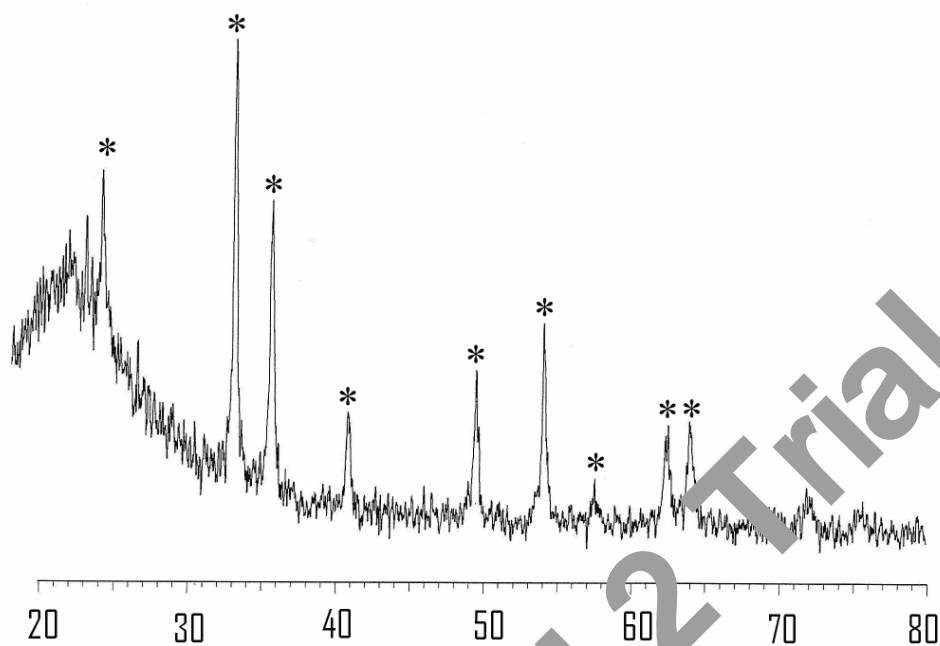
$$S_{BET} = 90.66 \text{ m}^2/\text{g}$$

I-1-2- Diffraction des rayons X

Les spectres de diffraction des rayons- X des catalyseurs, à isoteneur en oxyde de fer (30 % en poids de Fe₂O₃), dopés à l'oxyde de chrome Fe(O)-Cr(O), Fe(O)-Cr(O)/SiO₂, Fe(O)-Cr(O)/TiO₂ et Fe(O)-Cr(O)/MgO fraîchement calcinés à 400 °C sont illustrés par les figures 21 A, 21 B, 22 A et 22 B. A cette température de calcination, il vient de l'analyse des diffractogrammes 21A, 21 B et 22 A que le fer est présent dans les solides catalytiques à l'état de Fe(III), dans sa variété allotropique α -Fe₂O₃ (hématite) [Fiche JCPDS n° 89-598]. Les pics bien cristallisés et apparaissant aux angles deux θ : 25.3 , 37.0 , 37.1 , 38.6 , 48.1 , 55.1 , 62.8 , 68.8 et 70.4 degrés (diffractogramme 22 A) sont attribués à l'oxyde de titane [Fiche JCPDS n° 89-4921]. Par ailleurs, l'absence de pics de diffraction du dopant Cr(O) dans les 4 spectres est probablement due à la faible résolution des DRX *vis – à – vis* des charges relativement faibles. L'inspection du spectre DRX de Fe(O)-Cr(O)/MgO (figure 22 B) révèle : (i) Des raies aux angles : 36.9, 42.9, 61.9 , 74.7 et 78.5 degrés correspondant à la phase MgO [Fiche JCPDS n° 45-0946], (ii) L'absence des raies caractéristiques de la phase cristalline Fe₂O₃ laisse penser que l'oxyde de fer est finement dispersé en présence de Cr₂O₃, (iii) Les rayons ioniques des espèces Fe³⁺ (0.64 Å), Cr³⁺ (0.69 Å) et Mg²⁺ (0.65 Å) sont quasiment identiques, par voie de conséquence, les particules de magnésium Mg²⁺ peuvent entrer en interaction forte avec l'espèce de base Fe³⁺. Cette situation nous a conduit à étudier de près le solide supporté par MgO.

Sur la figure 23 est consignée l'allure générale des spectres DRX des catalyseurs fraîchement calcinés à 400 °C, en l'occurrence, le 5 % Fe(O)/MgO, le 10 % Fe(O)/MgO, le 20 % Fe(O)/MgO et le 30 % Fe(O)/MgO. Il ressort de ces spectres que l'intensité des raies principales assignées à la phase cristalline MgO et apparaissant aux angles deux θ : 36.9, 42.9, 61.9, 74.7 et 78.5 degrés diminue progressivement lorsque la charge en oxyde de fer augmente de 5 à 30 % en poids de Fe₂O₃. Il est effectivement constaté que la hauteur du pic de diffraction le plus intense de MgO (42.9 degrés 2 θ atteint 1260, 1159, 783 et 479 unités arbitraires pour les systèmes chargés à 5, 10, 20 et 30 % en poids de Fe₂O₃ respectivement.

21B



21A

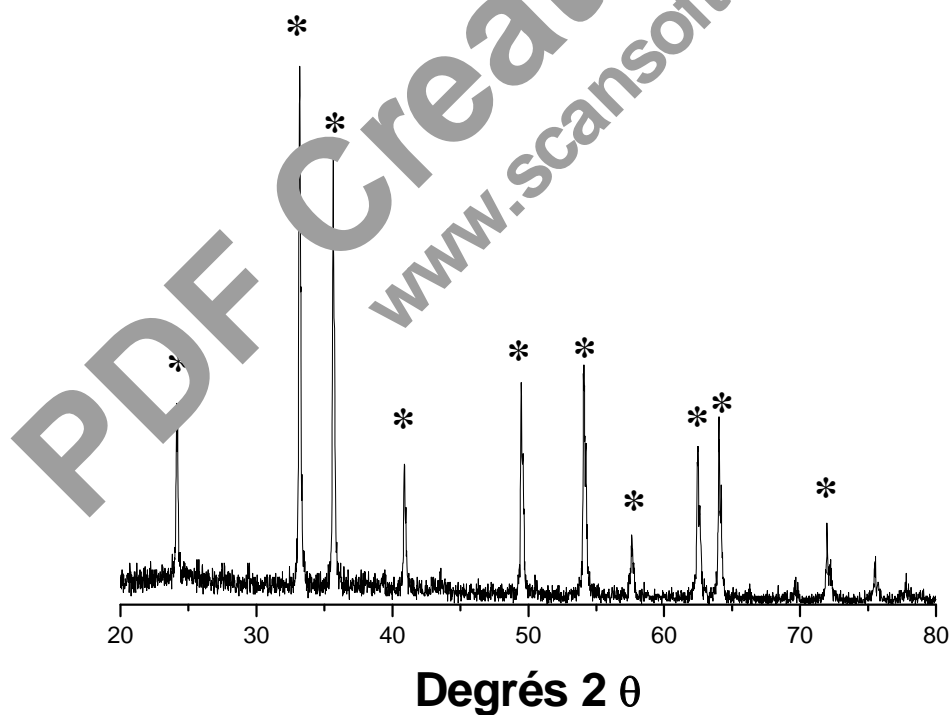
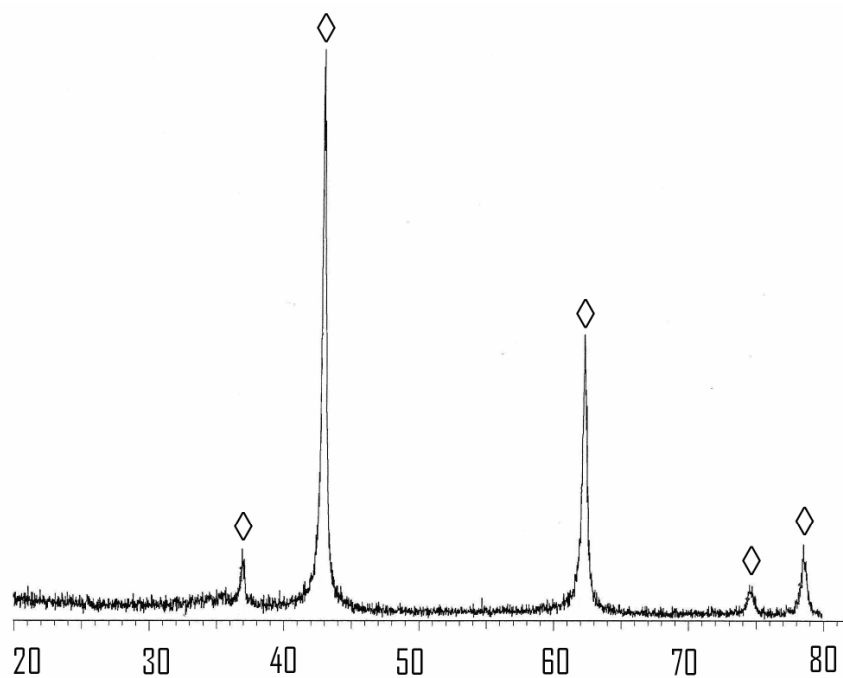


Figure 21 : Diffractogrammes de : (21A) Fe(O)-Cr(O) , (21B) Fe(O)-Cr(O)/SiO₂ fraîchement calcinés. (*) Fe₂O₃.

22 B



22 A

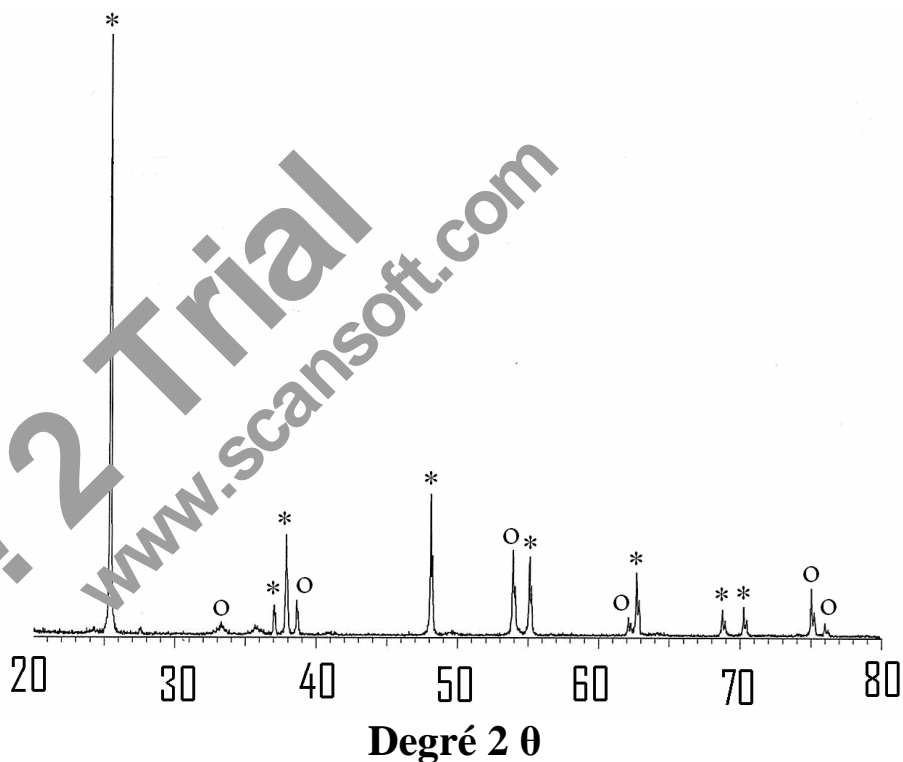


Figure 22 : Diffractogrammes de : (22 A) Fe(O)-Cr(O)/TiO₂ et (22B) Fe(O)-Cr(O)/MgO fraîchement calcinés. (O) TiO₂, (*) Fe₂O₃, (◊) MgO.

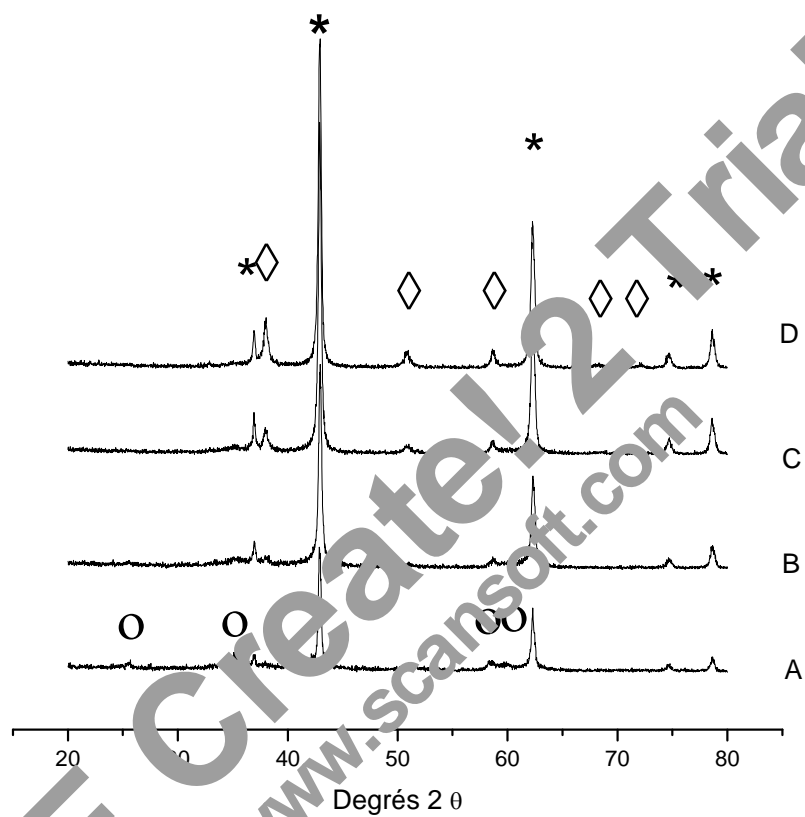


Figure 23 : Diffractionogrammes du système catalytique x% Fe(O)/MgO fraîchement calciné (A) x = 50% , (B) x = 20%, (C) x = 10% et (D) x = 5%. (*) MgO, (o) Fe-Mg-O, (◇)Mg(OH)₂

Les fortes teneurs en oxyde de fer altèrent donc la fraction cristalline de MgO avec la possibilité de formation de la solution solide Fe-Mg-O (spectre (23 A)). Les nouvelles bandes apparaissant aux angles deux θ : 32.8, 37.9, 50.7, 58.6, 68.2 et 72.1 degrés (figures 23 B, 23 C et 23 D) sont attribuées à la phase Mg(OH)_2 [Fiche JCPDS n° 44-1482]. L'interaction de MgO avec l'air ambiant chargé de vapeurs d'eau peut conduire à la formation de la phase cristalline Mg(OH)_2 durant le refroidissement du solide de 400 °C à la température ambiante [102]. Toutefois, l'intensité des pics assignés à Mg(OH)_2 diminue lorsque la charge en oxyde de fer augmente. Bien plus, aux fortes teneurs (30 %) spectre (23 A), les raies caractéristiques de la phase cristalline Mg(OH)_2 disparaissent au profil des pics formés aux angles deux θ : 35.4 et 58.6 degrés. Pour le catalyseur 30 % $\text{Fe(O)}/\text{MgO}$ calciné à 400 °C (figures 23 A ou 23 C), la formation d'une solution solide Fe-Mg-O pourrait limiter l'accessibilité de MgO aux vapeurs d'eau de l'air ambiant et gêner donc la formation de Mg(OH)_2 (voir figure 24).

I-1-3- Réduction en température programmée (RTP)

Les profils RTP rendant compte de la réduction des oxydes promus et non promus au cours de la montée en température sont représentés dans la figure 25. Les spectres (25 a) et (25 c) concernent la réduction des systèmes 30 % $\text{Fe(O)}/\text{SiO}_2$ et 30 % $\text{Fe(O)-Cr(O)}/\text{SiO}_2$ dans le flux 1 % H_2/argon entre 100 et 800 °C et exhibent globalement 3 régions de consommation d'hydrogène. L'hématite - espèce Fe^{3+} de couleur orange et identifiée précédemment par DRX (figure 21 B) est en premier lieu réduite en magnétite (espèce Fe^{2+} de couleur grise) dans le troisième pic de 340 °C. Le deuxième pic de consommation d'hydrogène moins large et plus intense situé autour de 440 °C est assigné à la formation de fer métallique [2]. La présence de fer métallique est mise en évidence par diffraction des rayons- X du système $\text{Fe(O)-Cr(O)}/\text{SiO}_2$ calciné à 400 °C puis réduit à 400 °C dans un mélange 48 % H_2/N_2 . Le dernier pic, au demeurant, très large, possède un épaulement vraisemblablement dû à la réduction de fer différemment lié au support SiO_2 [2]. En revanche, le pic, à 440 °C, attribué à l'étape $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^0$ disparaît dans le cas du système non promu à l'oxyde de chrome (figure 25 a) au profil d'une large bande (300- 530 °C) correspondant à la formation presque directe de Fe(O) . Bien plus, la formation des particules de fer métallique est rendue facile dès lors que

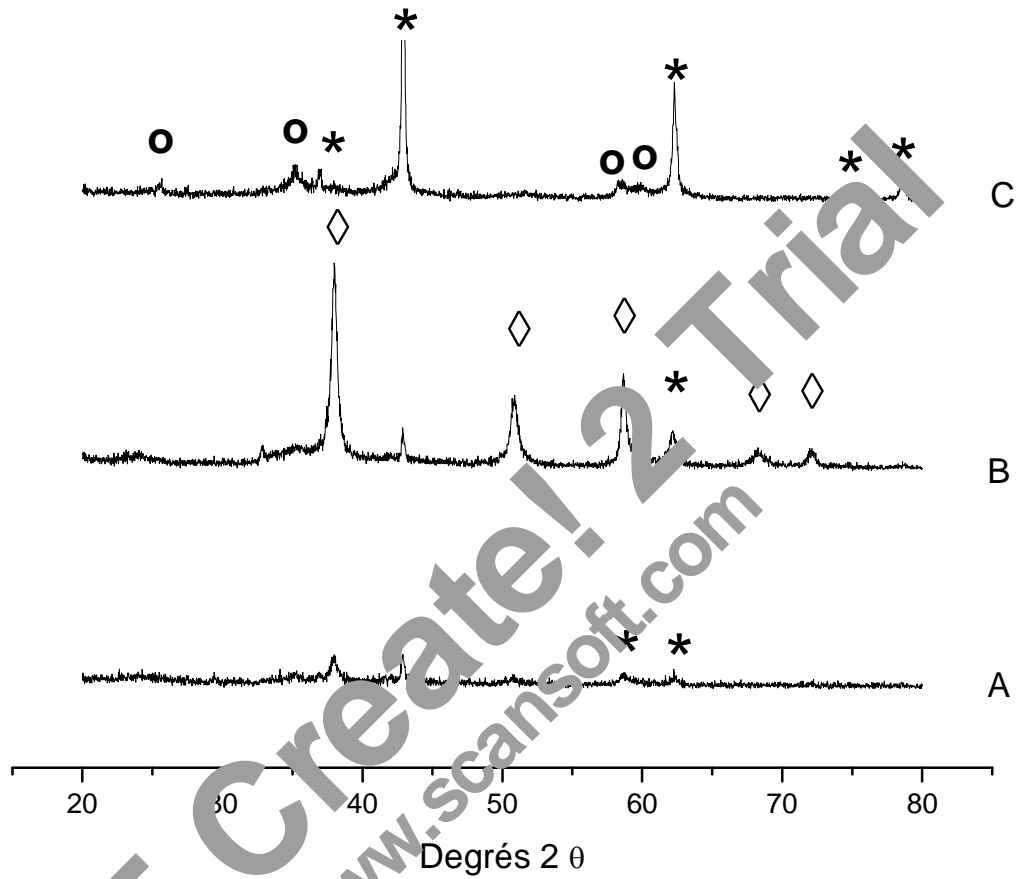


Figure 24 Diffractogrammes du système 30 % Fe(O)/MgO fraîchement calciné à : (A) 200 °C , (B) 300 °C et (C) 400 °C. (*) MgO, (○) Fe-Mg-O , (◇) Mg(OH)₂.

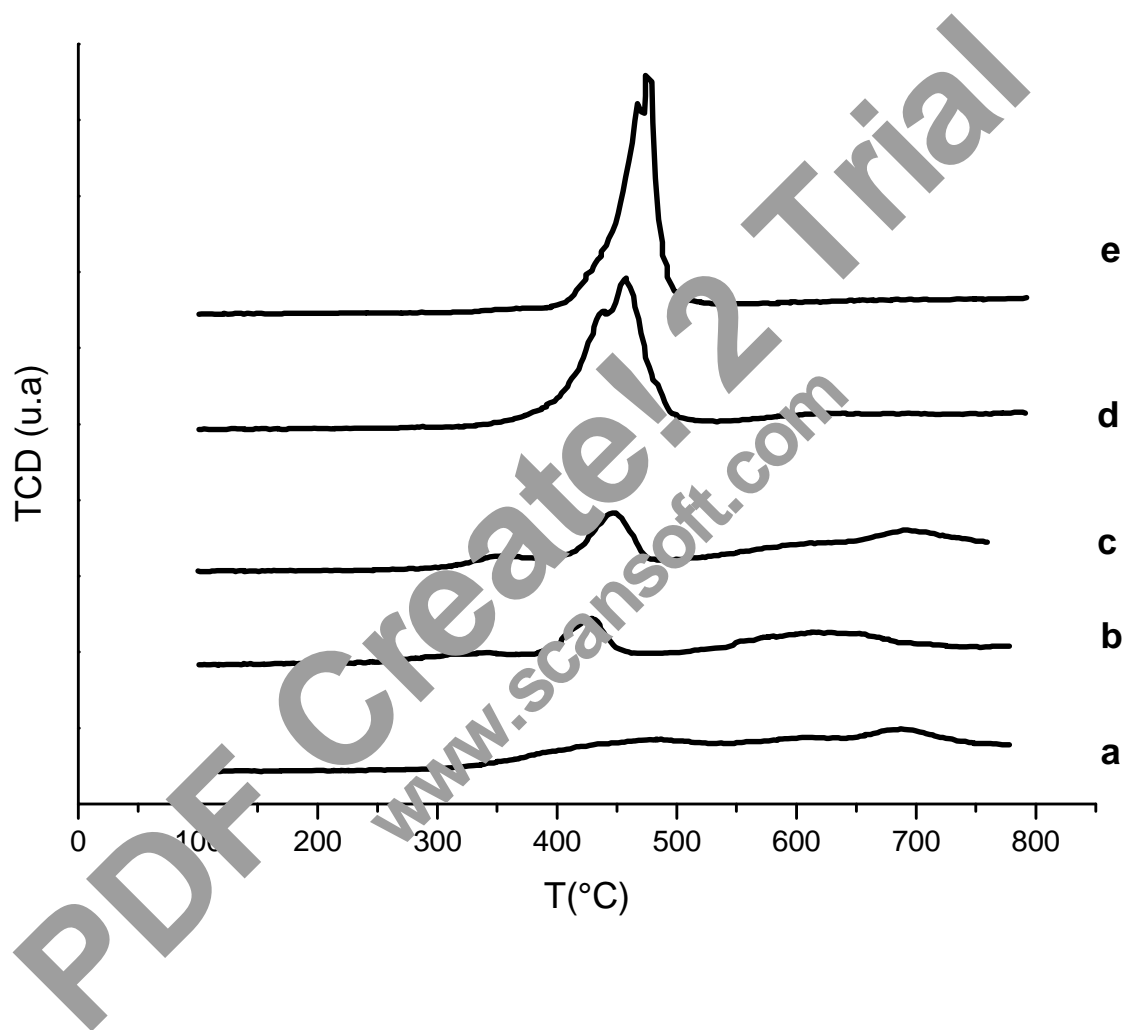


Figure 25 : Profils H_2 - RTP de : (a) 30% $\text{Fe(O)}/\text{SiO}_2$, (b) 30% $\text{Fe(O)-Cr(O)}/\text{TiO}_2$, (c) 30% $\text{Fe(O)-Cr(O)}/\text{SiO}_2$, (d) 30% $\text{Fe(O)-Cr(O)}/\text{MgO}$ et (e) 30% $\text{Fe(O)}/\text{MgO}$.

les deux premières consommations de H_2 (Figure 25 c) : $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^0$ ont lieu simultanément dans le cas de $\text{Fe}(\text{O})/\text{SiO}_2$. Il est suggéré, alors, que l'addition de l'oxyde de chrome au catalyseur de référence $\text{Fe}(\text{O})/\text{SiO}_2$ stabilise l'espèce active Fe_3O_4 et a tendance à freiner la formation de Fe^0 comme l'a mentionné *Chinchen et ses coauteurs* [6].

Les spectres RTP de 30 % $\text{Fe}(\text{O})/\text{MgO}$ et 30 % $\text{Fe}(\text{O})\text{-Cr}(\text{O})/\text{MgO}$ (Figures 25 e et 25 d respectivement) montrent d'une manière générale que : (i) 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 30 % $\text{Fe}(\text{O})/\text{SiO}_2$ et 30 % $\text{Fe}(\text{O})\text{-Cr}(\text{O})/\text{SiO}_2$. En accord avec les résultats des rayons- X, il est proposé que le fer soit en interaction forte avec le MgO . (ii) L'association d'une faible concentration de Cr_2O_3 (3 % en poids) déplace les pics de réduction vers 430 et 460 °C. En outre, le système 30 % $\text{Fe}(\text{O})\text{-Cr}(\text{O})/\text{MgO}$ est réduit à partir de 330 °C voire à 100 °C de moins que le système non promu. Ce qui indiquerait, en corrélation avec les résultats de diffraction des rayons- X (figure 22 B), que l'association de Cr_2O_3 améliore la réductibilité de $\text{Fe}(\text{O})/\text{MgO}$.

I-1-4- Réaction $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$

I-2- Catalyseur non promu au chrome

L'effet de la nature du support sur l'activité catalytique du système Fe_2O_3 non dopé à l'oxyde de chrome est réalisé dans le domaine de températures allant de 350 °C à 450 °C (catalyseurs hautes températures) en utilisant un mélange réactionnel $\text{H}_2\text{O}/\text{CO} = 4.43$ [103]. Une charge de 250 mg de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{support}$ (support = SiO_2 , TiO_2 ou MgO), et à titre de comparaison une même masse de Fe_2O_3 pur, est préalablement prétraitée dans un flux d'hydrogène (48 % H_2/N_2). Les résultats exprimés par la conversion de CO sont regroupés dans la figure 26. Dans ces conditions expérimentales, il ressort que les conversions de CO sont voisines pour Fe_2O_3 et 30 % $\text{Fe}(\text{O})/\text{TiO}_2$ alors que le système 30 % $\text{Fe}(\text{O})/\text{MgO}$, réduit à différentes températures, apparaît sensible à la réaction $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$. Le système 30 % $\text{Fe}(\text{O})/\text{MgO}$, réduit à 500 °C, perd son activité à partir d'une température de réaction de 400 °C. En revanche, ce

même catalyseur réduit à 400 °C et à 450 °C (symboles (-) et (x) respectivement) démontre des conversions relativement proches et qui montent crescendo avec la température de réaction.

Bien plus, les conversions de CO sont nettement meilleures pour le système 30 % Fe(O)/MgO réduit à 350 °C. La première partie de cette étude nous révèle donc que les interactions entre l'oxyde de fer et le support gouvernent la réductibilité de Fe₂O₃. En accord avec les résultats de l'étude RTP (profils e figure 25), nous remarquons que l'activité catalytique du système Fe(O)/MgO dépend remarquablement de l'espèce présente après l'action, au préalable, de H₂/N₂.

Aux alentours de 350 °C, le profil RTP du système catalytique 30 % Fe(O)/MgO (figure 25 e) ne révèle aucune réduction des ions Fe³⁺. Ces cations sont mêlés avec les ions Mg²⁺ dans la solution solide Fe-Mg-O comme confirmé par les résultats de diffraction des rayons- X (figure 24 C). C'est donc cette phase Fe-Mg-O qui serait responsable de la meilleure activité du système 30 % Fe(O)/MgO à la température de réaction de 450 °C. Dans le voisinage du domaine de réduction allant de 400 à 450 °C (étude RTP), le fer est présent dans un même état d'oxydation. Ce dernier résultat semble confirmer alors le comportement quasiment identique de Fe(O)/MgO, réduit à 400 °C et à 450 °C, vis-à-vis de la réaction CO + H₂O.

En dépit de la présence de l'espèce active Fe₃O₄ dans le catalyseur 30 % Fe(O)/TiO₂ réduit à 350 °C, l'activité initiale du catalyseur - conversion de CO - de l'ordre de 36 % - régresse légèrement et passe à 35 % à une température de travail de 450 °C. Ce qui laisse penser que la phase active Fe₃O₄ n'est pas stable dans le domaine de travail de la réaction CO + H₂O allant de 350 à 450°C.

Ces situations nous ont conduit à modifier les propriétés de ces catalyseurs en dispersant à la surface un agent stabilisant, à l'instar de Cr₂O₃, afin d'optimiser les performances catalytiques.

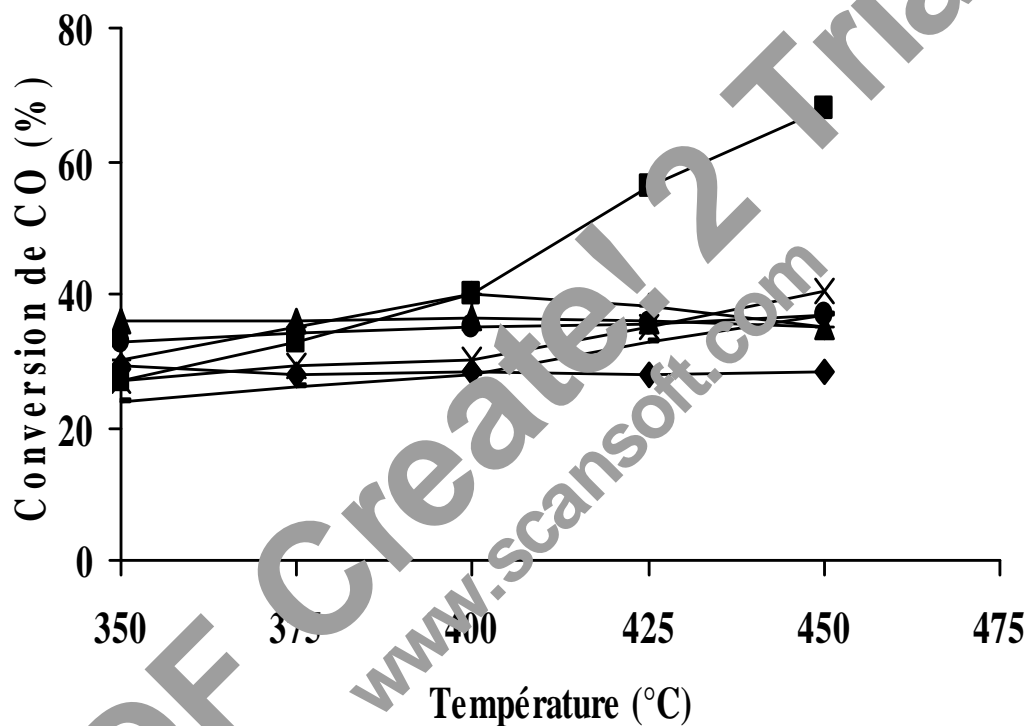


Figure 26. Evolution de la conversion de CO en H₂ en fonction de la température de réaction à la pression atmosphérique de : (◆) 30% Fe(O)/SiO₂, (●) Fe₂O₃, (▲) 30% Fe(O)/TiO₂ et (■) 30% Fe(O)/MgO réduits à 350 °C, (-) 30% Fe(O)/MgO réduit à 400 °C, (x) 30% Fe(O)/MgO réduit à 450 °C et (+) 30% Fe(O)/MgO réduit à 500 °C. H₂O/CO = 4.43.

I-3- Catalyseurs promus au Cr₂O₃

Les solides catalytiques Fe(O)-Cr(O), 30 % Fe(O)-Cr(O)/SiO₂, 30 % Fe(O)-Cr(O)/TiO₂ et 30 % Fe(O)-Cr(O)/MgO, fraîchement calcinés à 500 °C et prétraités à 350 °C sous l'action de H₂/N₂, sont exposés au mélange réactionnel H₂O + CO (H₂O/CO = 4.43) entre 350 et 450 °C.

Les résultats exprimés par la conversion de CO sont consignés dans la [figure 27](#). Les seuls produits de la réaction sont : H₂ et CO₂ (aucun signal correspondant à la formation de CH₄ n'a été détecté).

D'une manière générale les catalyseurs promus à l'oxyde de chrome ([figure 27](#)) sont plus actifs que les systèmes non dopés ([figure 26](#)). Il est constaté aussi que la conversion de CO du système non dopé Fe(O)/Cr(O) est moins significative que les trois autres catalyseurs : Fe-Cr-O < Fe-Cr-Si-O < Fe-Cr-Ti-O << Fe-Cr-Mg-O. En somme, l'adjonction de Cr₂O₃ aux catalyseurs à isoteneur en oxyde de fer (30 % en poids) : Fe(O)/SiO₂, Fe(O)/TiO₂ et Fe(O)/MgO a un effet très positif sur les performances de ces catalyseurs. Par ailleurs, les valeurs des surfaces spécifiques des systèmes non promus au Cr₂O₃ sont plus élevées que celles des systèmes promus ([Tableau 5](#)). Ceci laisse penser que la conversion n'est pas en relation directe avec la surface spécifique comme l'ont rapporté *Kundu et coll.* [104]. Il est connu que l'oxyde de chrome stabilise mieux l'espèce active Fe₃O₄ [105-107] en jugulant le frittage des particules d'oxyde de fer [6] et en freinant la formation de l'agent méthanant Fe (0). Il est à noter l'exceptionnelle activité de Fe(O)-Cr(O)/MgO générée par l'oxyde de chrome. Ici, en accord avec les résultats de l'étude RTP, l'association de Cr₂O₃ a amélioré la réductibilité de Fe(O)/MgO.

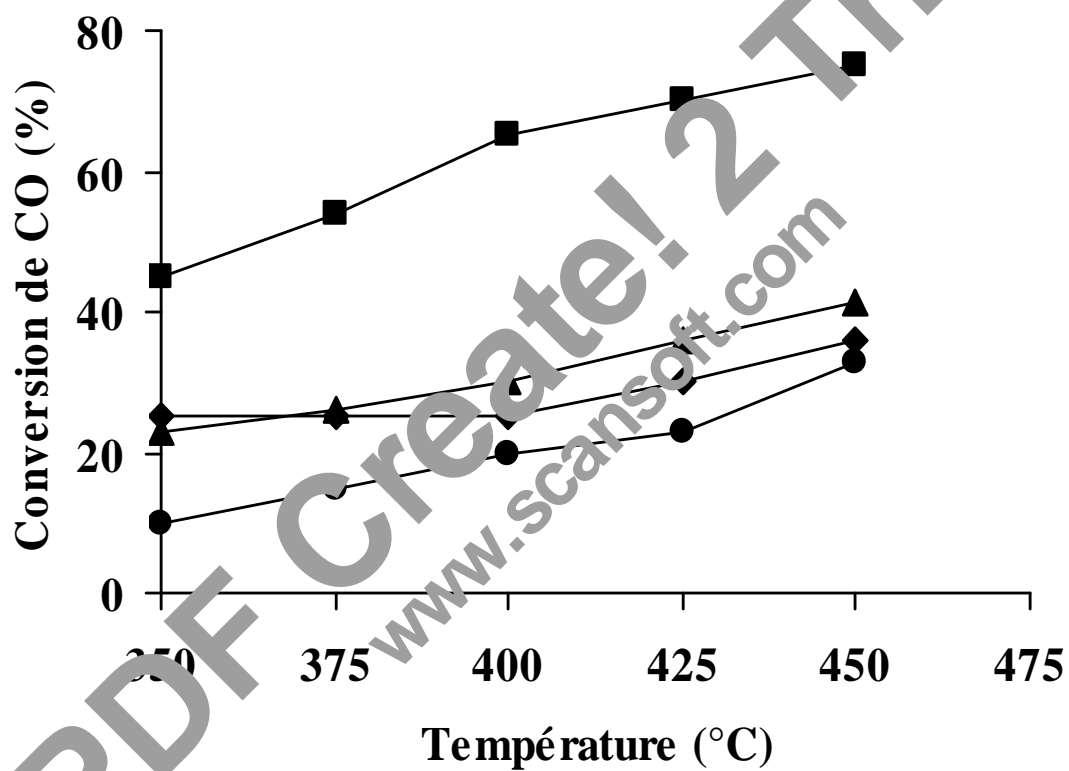


Figure 27 : Evolution de la conversion de CO en H₂ en fonction de la température de réaction à la pression atmosphérique de : (●) Fe(O)-Cr₂O₃, (◆) 30% Fe(O)-Cr(O)/SiO₂ (▲) 30% Fe(O)-Cr(O)/TiO₂ et (■) 30% Fe(O)-Cr(O)/MgO réduits à 350 °C. H₂O/CO = 4.43.

II-Catalyseurs Fe(O)-Cr(O) non supportés

II-1- Caractérisation des catalyseurs Fe(O)-Cr(O) non supportés

La fiche signalétique de ces catalyseurs est donnée dans le [tableau 7](#) et regroupe les surfaces BET et les phases cristallines détectées.

Tableau 7 : Caractérisation des catalyseurs fraîchement et calcinés.

Catalyseur	Aire BET (m ² /g)	Phases identifiées par DRX
Fe ₂ O ₃ -Cr(O) ^a	n d ^b	α-Fe ₂ O ₃
Fe(O)-Cr(O) ^c	1	(Fe _{0.6} Cr _{0.4}) ₂ O ₃
Fe(O)-Cr(O) ^d	1	FeCr ₂ O ₄

^a Préparé par imprégnation, ^b Non déterminé, ^c Préparé par précipitation, ^d Préparé par substitution

II-2- Diffraction des rayons X

Les spectres de diffraction des rayons X de ces trois solides catalytiques sont donnés sur les [figures 28, 29 et 30](#). Au vu de l'allure des 3 spectres, il apparaît clairement que la méthode de préparation a une incidence sur la structure cristalline.

En effet, dans le cas du système catalytique préparé par imprégnation ([figure 28](#)) le fer est trouvé dans sa forme Fe(III) [[Fiche JCPDS n° 89-0598](#)]. 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 spinelle FeCr₂O₄ de structure cubique (a = 0.837 nm) [[108](#)]. L'interprétation du spectre de la [figure 30](#) 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 assigné à (Fe_{0.6}Cr_{0.4})₂O₃ [[Fiche JCPDS n° 34-0412](#)], (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 [[Fiche JCPDS n° 86-0301](#)] et (iii) les rayons ioniques de Fe³⁺ et Cr³⁺ sont

voisins, par voie de conséquence le chrome a la préférence d'occuper les sites octaédriques de l'hématite et donner le solide $(\text{Fe}_{0.6}\text{Cr}_{0.4})_2\text{O}_3$.

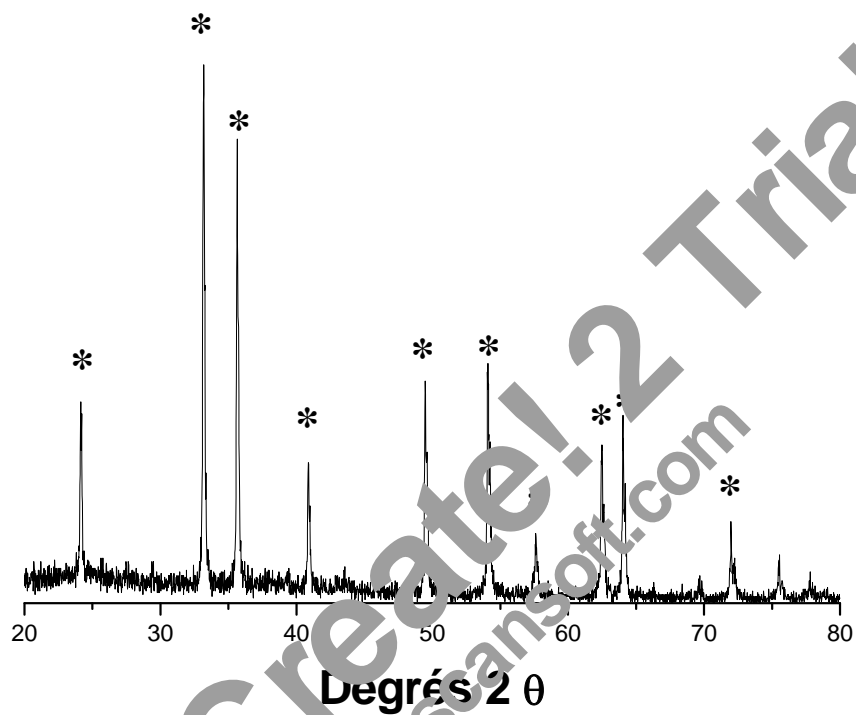
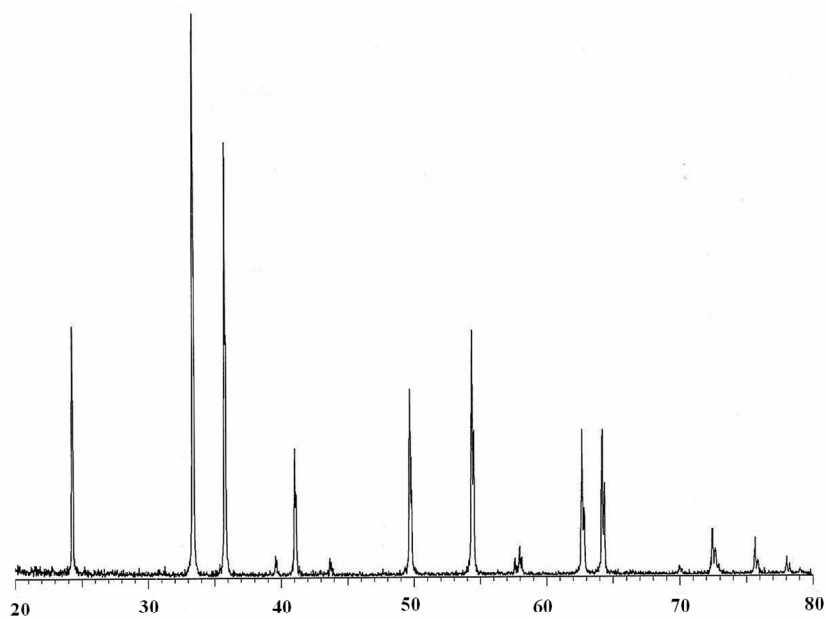
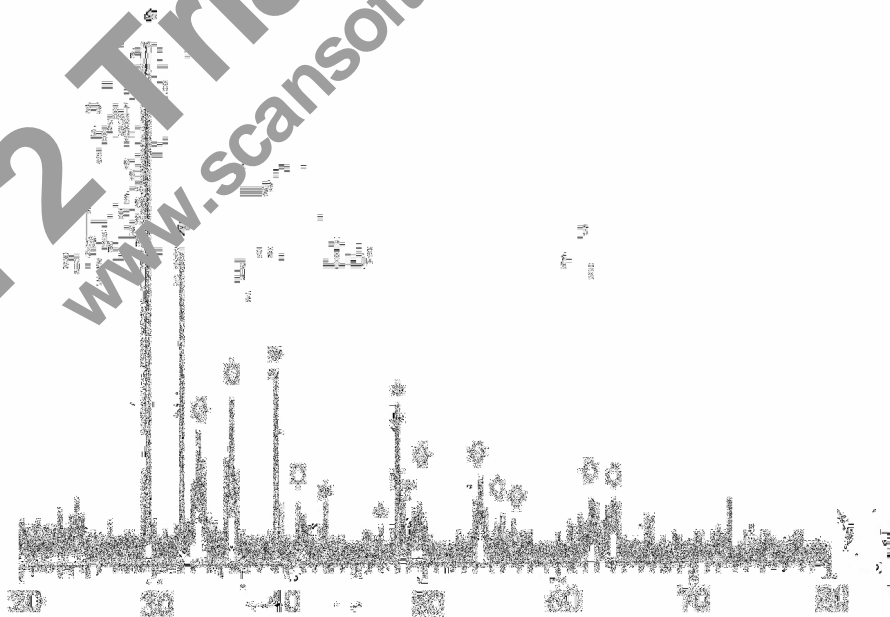


Figure 28. Diffactogramme de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$, (*) Fe_2O_3 .



Degré 2 θ

Figure 29 : Diffractogramme de FeCr₂O₄.



Degré 2 θ

Figure 30 : Diffractogramme de F(O)/Cr(O) fraîchement calciné. (*) Carbonate de sodium et (◇) solide ($\text{Fe}_{0.6}\text{Cr}_{0.4}\text{O}_3$)

II-3-Résultats de thermogravimétrie

Le comportement thermique de système fraîchement séché (FeCr_2O_4) (non calciné) dans le domaine de température allant de l'ambiante à 700°C dans un flux d'air est illustré par la figure 31. 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 32) 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 CO_2 .

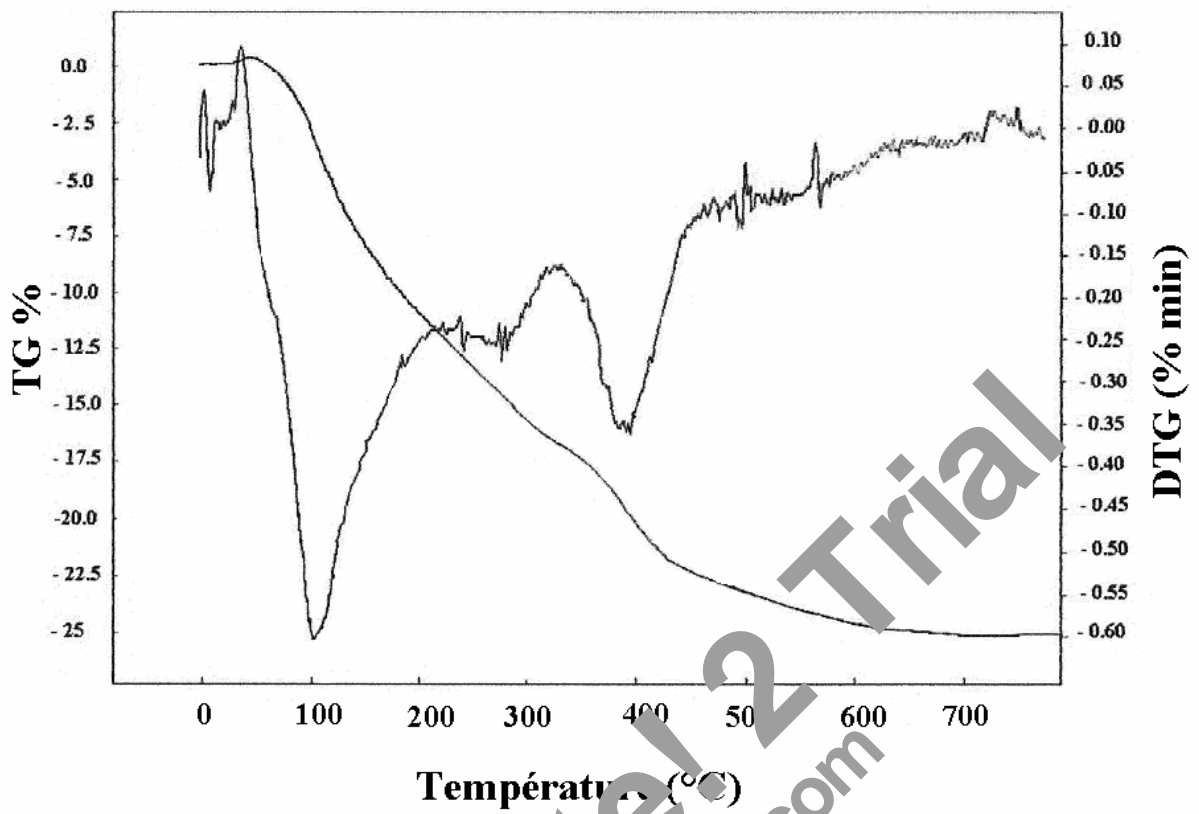


Figure 31 : Thermogramme du système substitué FeCr_2O_4 .

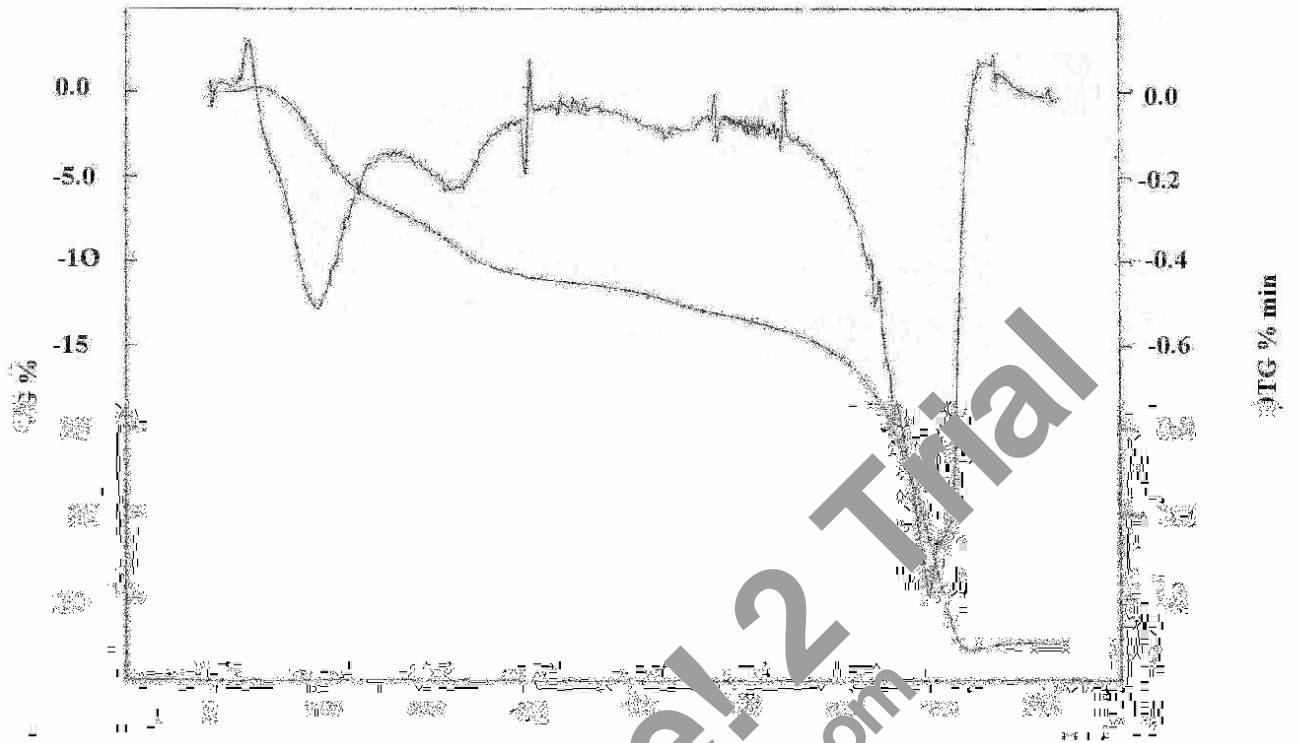


Figure 32: Thermogramme du système coprecipité Fe(O)-Cr(O).

L'effet de la méthode de préparation sur les performances catalytiques des catalyseurs $\text{Cr(O)-Fe}_2\text{O}_3$, FeCr_2O_4 et $(\text{Fe}_{0.6}\text{Cr}_{0.4})_2\text{O}_3$ est réalisé sur une charge catalytique de 250 mg. Avant toute analyse, les catalyseurs sont réduits à l'hydrogène 48 % H_2/N_2 pendant une heure à 400°C . Les résultats exprimés par la conversion de CO et la productivité en hydrogène sont consignés dans les figures 33 et 34.

L'étude qui a précédé (les figures 26 et 27) a révélé que l'activité des systèmes catalytiques n'est pas en corrélation avec la surface spécifique. 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 Fe_3O_4 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 des figures 33 et 34, il apparaît que l'activité catalytique varie en fonction de la nature de l'espèce active présente dans le système catalytique $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, FeCr_2O_4 ou $(\text{Fe}_{0.6}\text{Cr}_{0.4})_2\text{O}_3$.

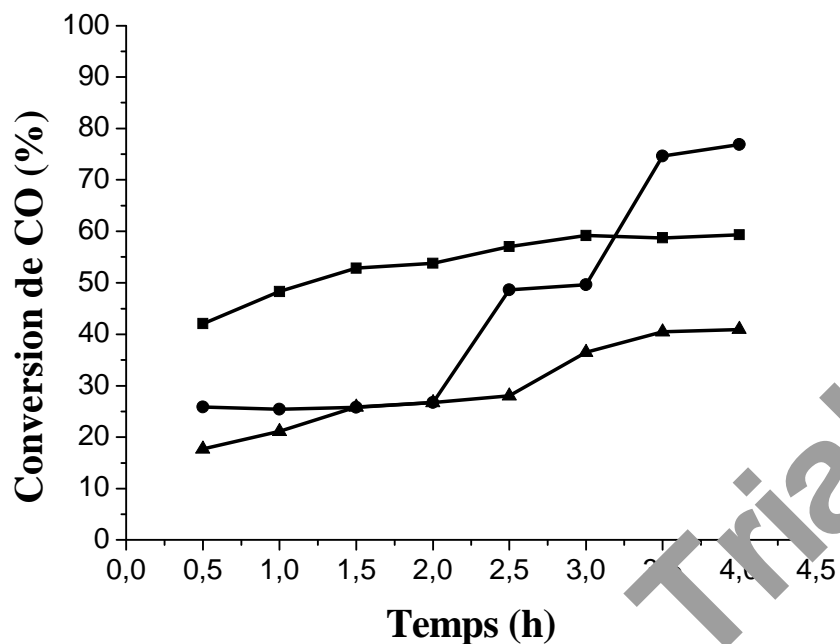


Figure 33: Evolution de la conversion de CO au cours du temps à 450°C et à la pression atmosphérique de : (●) Fe (O)-Cr (O), (▲) Fe₂O₃-Cr₂O₃ et (■) FeCr₂O₄.

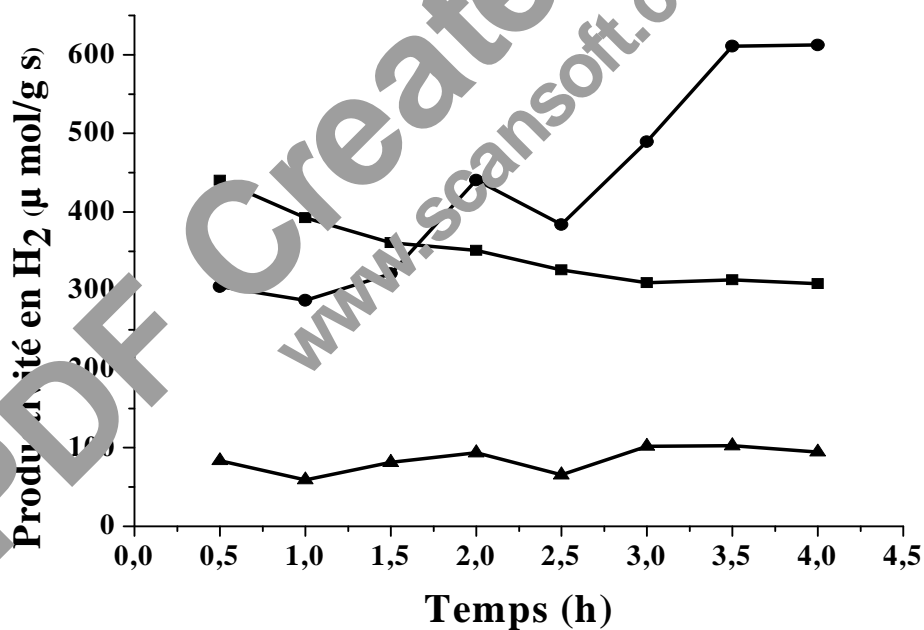


Figure 34: Evolution de la productivité en hydrogène au cours du temps à 450°C et à la pression atmosphérique de : (●) Fe (O)-Cr (O), (▲) Fe₂O₃-Cr₂O₃ et (■) FeCr₂O₄.

II-5- Stabilité des catalyseurs

Par ailleurs, sur les figures 35 et 36 est rapportée l'étude de l'influence de la température (stabilité) sur la conversion en monoxyde de carbone des catalyseurs non supportés.

A ce titre, une charge catalytique de 250 mg, sous forme poudre, est traitée au préalable sous courant d'hydrogène à 400°C puis soumise à une montée- descente subséquentielle de températures entre 350 et 450°C.

Sur les cycles entiers de température, les produits de la réaction sont CO_2 et H_2 . La conversion de CO montre crescendo avec la température jusqu'à 450°C pour les trois catalyseurs. Les conversions de CO sont inférieures à 10 % aux alentours de 350°C pour le catalyseur FeCr_2O_4 est d'environ 28 % dans le cas du système $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$. Sur le chemin inverse (diminution de la température), les valeurs des conversions de CO sont quasiment identiques à celles observées lors de la montée en température. De cette étude, il ressort que ces catalyseurs présentent une stabilité remarquable dans le domaine de température allant de 350 à 450°C.

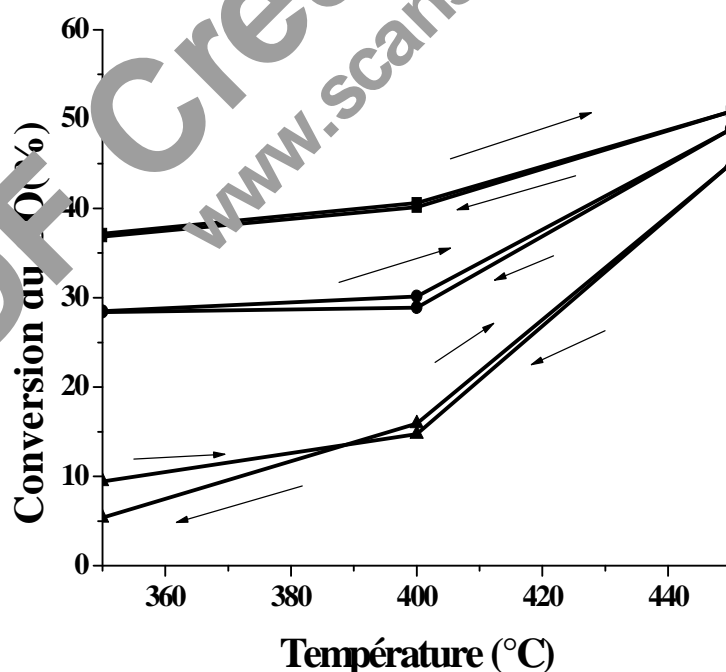


Figure 35 : Evolution de la conversion de CO lors de l'étude subséquentielle en température : (■) co-précipité, (●) co-imprégné, (▲) substitué. $\text{H}_2\text{O}/\text{CO} = 4.43$.

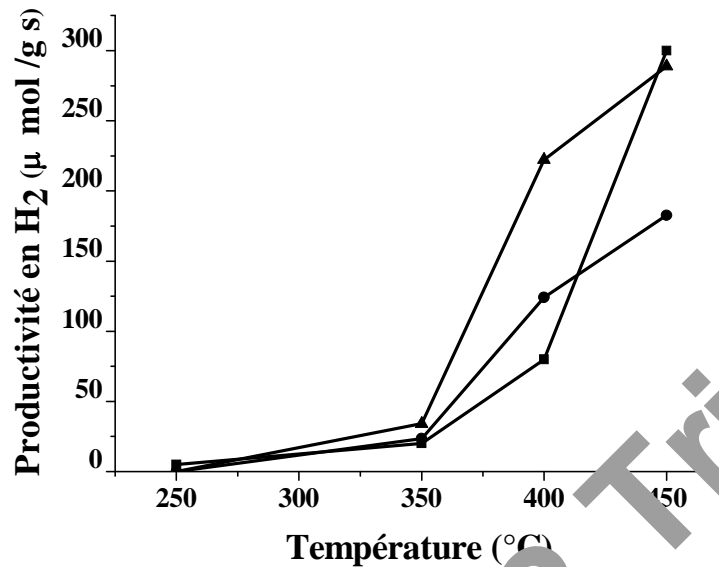


Figure 36 : Evolution de la productivité en hydrogène lors de l'étude subséquente en température : (●) co-précipité, (▲) co-impregné, (■) substitué. $H_2O/CO = 4.43$.

Les catalyseurs à base d'oxyde de fer (Fe_3O_4) sont très développés dans la réaction de conversion du gaz à l'eau [1-19]. Souvent, on opère avec un excès de vapeur d'eau afin d'éviter la réduction de Fe_3O_4 (espèce active de la réaction $CO + H_2O$) en fer (0). Car le fer métallique est un agent méthanant. Toutefois, lorsqu'il y a excès d'eau, la phase active Fe_3O_4 est soumise automatiquement au phénomène de frittage. Il est alors important de développer des systèmes catalytiques très stables tels que les métaux nobles [82].

III- Catalyseurs à base de métaux nobles

II-1- Caractérisations des catalyseurs fraîchement calcinés

Le [tableau 8](#) regroupe les résultats de l'analyse chimique et les surfaces BET des deux catalyseurs. Les mesures de surface spécifique montrent que l'impregnation du support (silice de $200 \text{ m}^2/\text{g}$) par la phase métallique diminue la surface spécifique [101].

Tableau 8 : Caractérisation des catalyseurs fraîchement calcinés.

Catalyseurs	% en metal	Surface BET (m ² /g)	DRX
Rh/SiO ₂	0.80	130	Rh ₂ O ₃
Ru/SiO ₂	0.70	159	RuO ₂

III-2- Réaction CO + H₂O

Ces catalyseurs sont testés en réaction CO + H₂O. Avant toute analyse sous mélange réactionnel H₂O/CO = 2.5, la charge catalytique d'environ 150 mg est réduite dans un flux d'hydrogène à 600°C pendant une heure de temps afin de passer à la phase active, en l'occurrence Ru⁰ et Rh⁰ [82]. A titre de comparaison, nous rapportons dans les figures 37 et 38 la conversion de CO lors de la montée en température. Nous constatons que dans nos conditions opératoires (150- 350 °C) les catalyseurs Rh/SiO₂ et Ru/SiO₂ démontrent des conversions de CO similaires (figure 37). Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par *Utaka et ses coauteurs* [82]. Au delà de ces températures (350- 450 °C), le catalyseur à base de rhodium est très actif vis-à-vis de la réaction de conversion de CO en CO₂ + H₂ et de la réaction de méthanation de CO [3, 109, 110] ($\text{CO} + 3 \text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$). Au total, ce catalyseur ne peut être caractérisé qu'à la seule condition de contrôler la méthanation de CO.

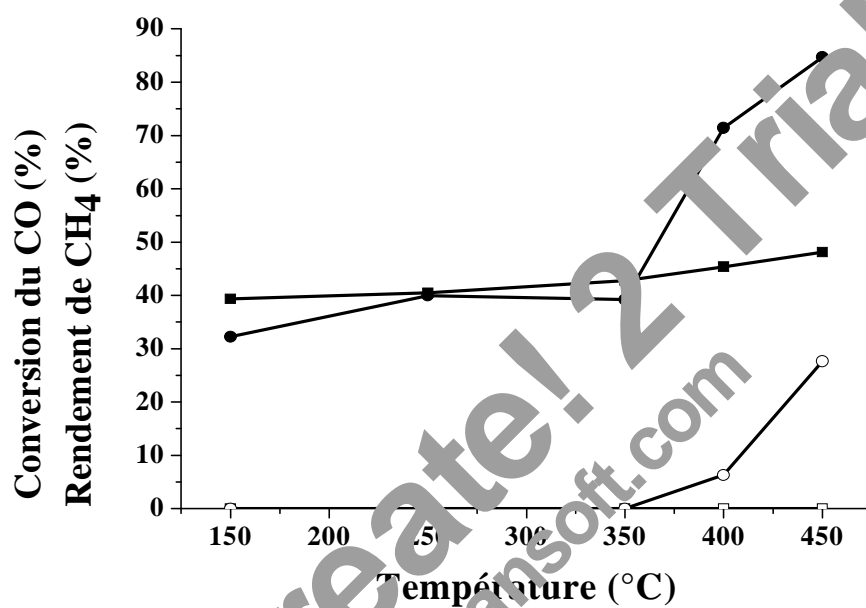


Figure 37 : Evolution de la conversion de CO et de la production en CH₄ en fonction de la température de Rh/SiO₂ (CO (●), CH₄ (○)) et Ru/SiO₂ (CO (■), CH₄ (□)).

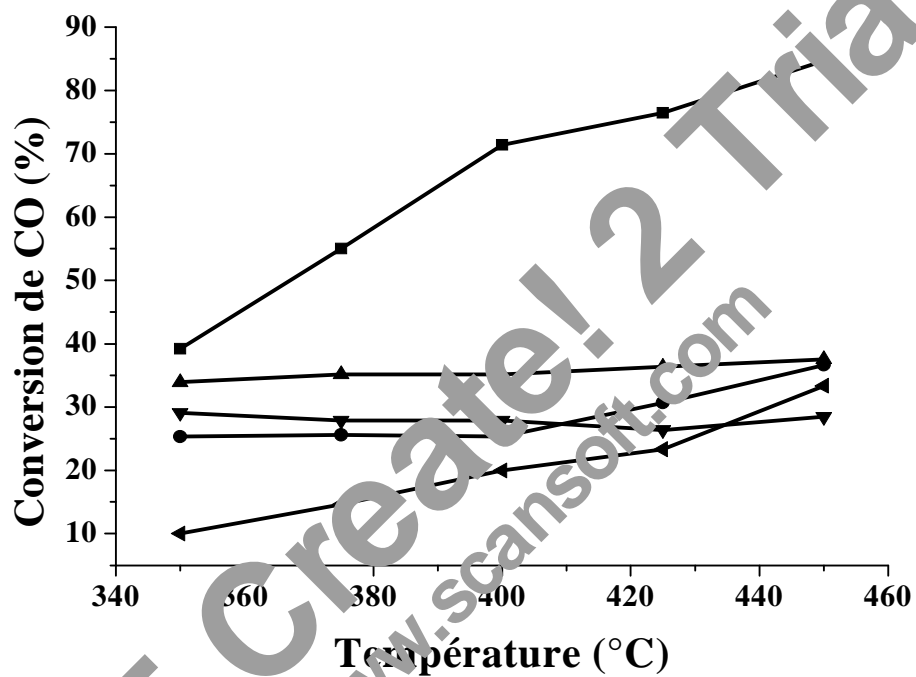



Figure 38 : Evolution de la conversion de CO en H₂ en fonction de la température à la pression atmosphérique de : (■) Ru(O)/SiO₂, (▲) Fe₂O₃, (▼) Fe(O)/SiO₂, (●) 30% Fe(O)-Cr(O)/SiO₂, (◄) Fe(O)-Cr₂O₃.



PDF Create! 2 Trial
www.scansoft.com

CHEMINÉ V

Résultats de photocatalyse

I- Caractérisations du système FeCr₂O₄

En plus des résultats de diffraction des rayons X (DRX) et de l'analyse texturale (BET) détaillés dans le chapitre IV, nous résumons ici quelques propriétés requises pour la photocatalyse du système FeCr₂O₄ à savoir : la conductivité électrique, le pouvoir thermoélectrique et la caractérisation photo-électrochimique. Le [tableau](#) regroupe le paramètre de maille, la taille du cristallite, l'air BET et l'énergie d'activation

Tableau 9 : Propriétés du système FeCr₂O₄ calciné à 850°C.

Paramètre de maille (nm)	Structure	Surface BET (m ² /g)	Taille du cristallite ^a (nm)	ΔE (eV)
a = 0.8371	Spinel cubique normale Fe[Cr ₂]O ₄	25	0.47	0.12

^b la taille est déterminée à partir de la formule de Scherrer

Les mesures de la conductivité, la résistivité électrique, le pouvoir thermoélectrique et l'étude photo-électrochimie nécessitent l'emploi de pastilles frittées à la même température de synthèse. Le solide obtenu est compacté sous une pression de 5 tonnes sous forme de disque.

I-1- Compacité

Le taux de compacité est le rapport de la masse volumique expérimentale sur la masse volumique théorique. Elle est donnée par la formule :

$$C = \rho_{\text{exp}} / \rho_{\text{th}} * 100$$

Où :

$$\rho_{\text{exp}} = m / V_m$$

$$\rho_{\text{th}} = V M.$$

Avec :

- m : Masse de l'échantillon (g) ;
 V : Volume de la pastille (cm^3) ;
 M : Masse molaire du produit ;
 N : $6.023 \cdot 10^{23}$ molécules/mole ;
 V_m : Volume de la maille (cm^3).

Le calcul donne un taux de compacité d'environ 70 %.

I-2- Conductivité électrique

La [figure 39](#) représente la variation du logarithme de la conductivité électrique (σ) en fonction de l'inverse de température (loi d'Arrhenius):

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\Delta E / RT}$$

La variation de σ suit la loi d'Arrhenius et l'énergie d'activation calculée à partir de la pente est de 0.12 eV ([voir tableau 9](#)). Trois cas peuvent exister :

1^{er} cas : σ diminue avec l'augmentation de température, le solide est un métal.

2^{ème} cas : σ reste constante avec l'augmentation de température, le solide est un semi-conducteur dégénéré.

3^{ème} cas : σ augmente avec l'augmentation de température, le solide est un semi-conducteur.

Le caractère semi-conducteur du solide FeCr_2O_4 est bel et bien confirmé par le tracé de la [figure 39](#).

Des études récentes ont montré que les solides de structure spinelle (tel que FeCr_2O_4) sont des semi-conducteurs et présentent des propriétés dans lesquelles apparaît une relation directe entre les propriétés physiques et structurales [46- 48].

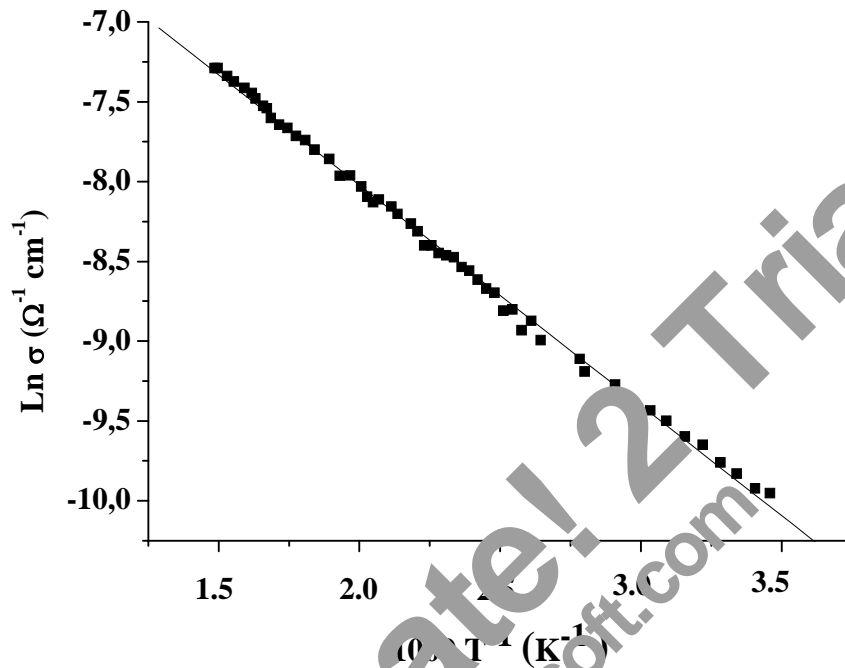


Figure 39 : Logarithme de la conductivité électrique σ de FeCr_2O_4 en fonction de l'inverse de la température.

I-3- Pouvoir thermoélectrique

La figure 40 représente la variation du pouvoir thermoélectrique α dans le domaine de température allant de 380 à 670 K. A juste titre, le pouvoir thermoélectrique (α) est donné par la relation :

$$\alpha = \Delta V / \Delta T$$

Où, ΔV : Différence de potentiel (mV) ;

ΔT : Différence entre la température chaude (T_c) et la température froide ($T_f = 25^\circ\text{C}$).

Cette technique consiste à déterminer la nature des porteurs de charges. De la [figure 40](#), il apparaît clairement que α est positif dans tout le domaine de températures. Ce qui indique le type *p* du semi-conducteur. Les trous sont donc les porteurs de charge.

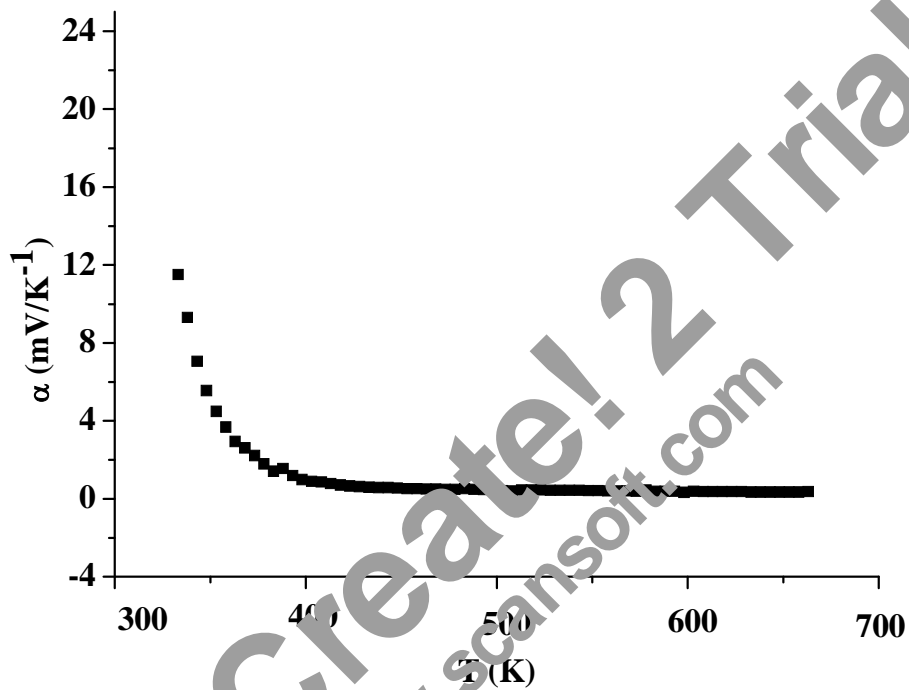


Figure 40 La variation de pouvoir thermoélectrique de FeCr_2O_4 .

Dans ce cas de figure, α est donné par la relation de Bosman et coll. [111] :

$$\alpha = k/e \ln (N_0/N_A) \quad (*)$$

Où :

k : Constante de Boltzmann, $1.38 \cdot 10^{-23} \text{J.K}^{-1}$;

N_0 : Densité des sites polarons ($2.1 \cdot 10^{22} \text{cm}^{-3}$), calculé à partir de la masse volumique expérimentale (5.10g.cm^{-3}), $N_0 = \rho_{\text{exp}}/M \cdot N$.

Polarons (hopping) : l'électron, en se déplaçant dans un oxyde, attire les cations du réseau (contraction du polyèdre de coordination des cations). L'ensemble de l'électrons et son champ de contraction est appelé polaron.

N_A : Concentration effective des trous calculée à partir de la relation (*).

N_0/N_A : Pourcentage des trous présents dans la bande de valence sur le nombre de donneurs.

La connaissance de la direction de ΔE de faible valeur N_0/N_A d'environ 0.8 % indique la forte polarité de la bande et la majorité des trous localisés (ne participant pas à la conduction). Au - delà de 430 K, la variation de α avec la température est constante ceci est due au fait que la concentration des trous augmente avec la température tandis que la mobilité reste constante.

I-4- Etude photo-électrochimique (PEC)

Pour avoir des informations sur la stabilité électrochimique, le potentiel de la bande plate V_{bp} et aussi confirmer le type de conduction, nous avons réalisé l'étude photo-électrochimique. La caractérisation photo-électrochimique de $FeCr_2O_4$ est déterminée à partir de la courbe Intensité – Potentiel $I(V)$ sous illumination et dans le noir. Elle renseigne sur le type de conduction via la direction du photocourant. Dans les expériences photo-électrochimiques, l'irradiation d'une électrode par une lumière absorbée par l'électrode produit un photocourant. Ce dernier dépend de la longueur d'onde, le potentiel de l'électrode et la nature de l'électrolyte. Les résultats de cette étude sont consignés dans la [figure 41](#).

Il ressort de cette figure que le photocourant apparaît à + 0.23 V. Ce comportement est caractéristique du semi-conducteur de type p et cette valeur correspond au potentiel de la bande plate. Le potentiel de la bande plate est déterminé par la coïncidence des deux courbes de $I(V)$ dans le noir et sous illumination dans la position + 0.23 V.

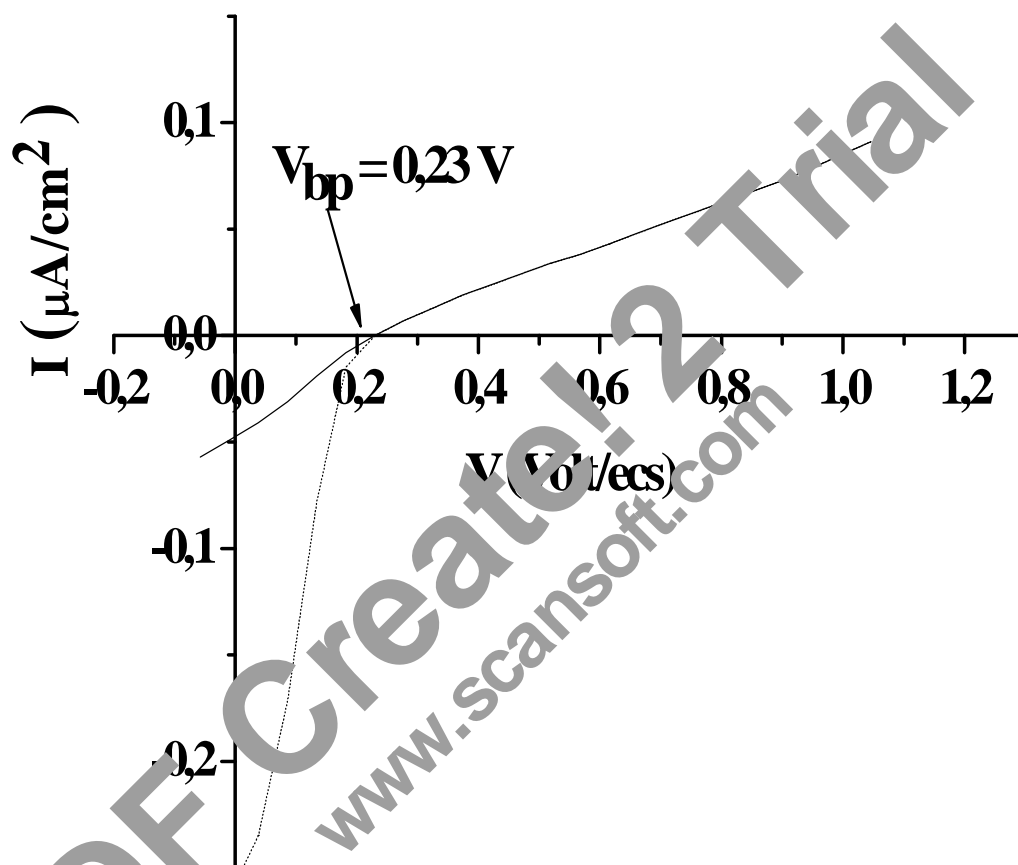


Figure 4. Courbe $I(V)$ de l'électrode FeCr_2O_4 dans la solution 1 M KOH sous courant de N_2 . (—) dans le noir, (...) sous illumination. Vitesse de balayage 10 mV/s, température 25°C.

II- Etude photoactivité

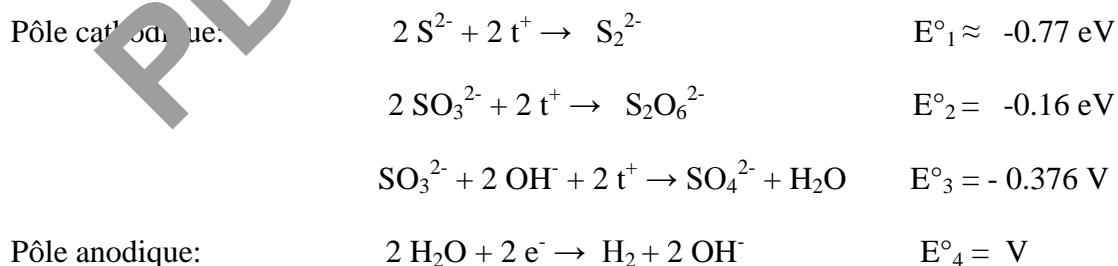
La figure 42 représente l'évolution du volume d'hydrogène dégagé en fonction du temps et en fonction des différentes espèces réducteurs X^{2-} (S^{2-} et SO_3^{2-} , 0.025 M/ KOH 1M).

Le dégagement d'hydrogène est plus important dans le cas des sulfures ($B(SO_3^{2-}) = 0.39$ V et $B(S^{2-}) = 1.00$ V, $B = (V_{bp} - E^{\circ}_{ox/red})$) (Tableau 10). Dans les deux cas, la vitesse de dégagement d'hydrogène sous radiation pour le semi-conducteur calculée à partir de la pente de la courbe donnant le volume de H_2 libéré en fonction du temps (Figure 42) est de 0.011 et 0.023 ml/mg .h avec S^{2-} et SO_3^{2-} respectivement.

La quantité d'hydrogène augmente à une certaine limite et devient constante. La tendance vers la saturation au-dessus 100 min est due à la réaction de réduction des ions S_n^{2-} en S^{2-} :



La production d'hydrogène sur $FeCr_2O_4$ est thermoactive et toutes les expériences ont été étudiées à 50°C. La solution est saturée par N_2 , dans cette direction réduire l'oxygène parasitique. L'oxydation de S^{2-} et SO_3^{2-} en S_n^{2-} et $S_2O_6^{2-}$ et SO_4^{2-} a lieu via la présence du trous dans la BV localisée à 0.43 V.



E°_4 tracée à partir de la courbe I(V).

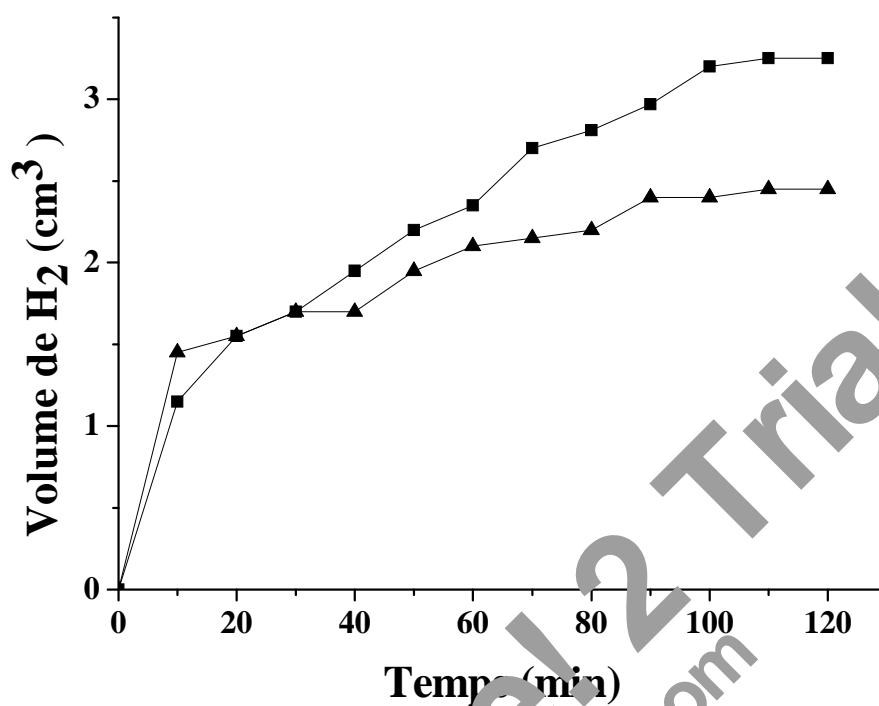


Figure 42 : Evolution du volume d'hydrogène sur FeCr_2O_4 dans $0.025 \text{ M} / 1 \text{ MKOH}$ (■) S^{2-} et (▲) SO_3^{2-}

Tableau10 : Les paramètres cinétiques de l'électrode FeCr_2O_4 dans électrolytes X^{2-} .

X^{2-}	U_f (V/ECS)	B (V)	i_0 (mA/cm ²)	$\delta(\log i)/\delta V$ (mA/V cm ²)	η (%)
SO_3^{2-}	-0.35	0.39	10^{-5}	Anode: 0.346	0.1
S^{2-}	-0.25	1.00	1.510^{-5}	Anode: 0.591	0.13

III- Etude cinétique

En électrochimie, une vitesse de réaction est équivalente à un courant électrique (courant d'échange). Les paramètres cinétiques pour les deux agents de réduction sont rassemblés dans le [tableau 9](#) et montre que S^{2-} est plus efficace de la production de H_2 avec une augmentation de $\sim 150\%$ par rapport SO_3^{2-} . Cette partie donne des renseignements sur la nature de la réaction, ([Figure 43](#)) successive avec S^{2-} et simultanément avec SO_3^{2-} . La conversion de SO_3^{2-} donne deux étapes de mécanisme parallèlement en $S_2O_4^{2-}$ et SO_4^{2-} . Avec S^{2-} , deux régions sont parfaitement distinctes, montrant l'oxydations successives de S^{2-} en S_2^{2-} et S_3^{2-} .

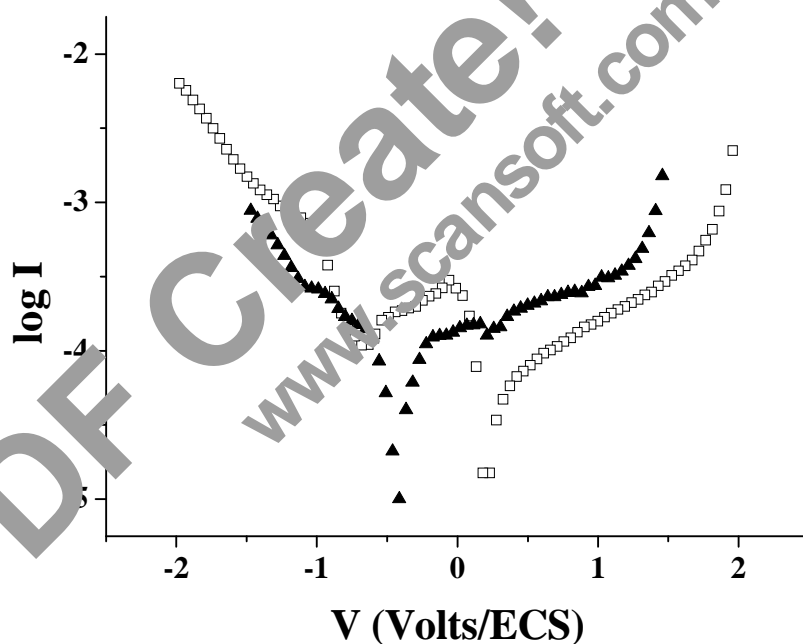


Figure 43: Courbe Semi-logarithmique de l'électrode $FeCr_2O_4$ dans les électrolytes $0.025\text{ M } S^{2-}$ et $(\blacktriangle) SO_3^{2-}/1\text{ M KOH}$. Vitesse de balayage 10 mV/s .

Conclusions Générales

PDF

Create! 2

www.scansoft.com

Trial

La première partie de la présente étude a été consacrée à la préparation et la caractérisation de nos systèmes catalytiques dans le but de les tester en réaction de conversion de CO en H₂ avec tout de même une application en photocatalyse sur le composé FeCr₂O₄.

La première série de catalyseurs est à base de **fer** a été caractérisée par différentes méthodes physico-chimiques : la méthode BET, la diffraction des Rayons X, la réduction en température programmée et la thermogravimétrie. L'essentiel des résultats est:

- ⊗ la présence de supports susceptibles d'interagir fortement avec l'oxyde de fer (phase active) balise la réductibilité des catalyseurs et augmente donc leur réactivité.
- ⊗ L'activité catalytique des systèmes étudiés (on promus l'oxyde de chrome dans le domaine *catalyseurs hautes températures*) dépend fortement non seulement des espèces de fer exposées au mélange réactionnel mais aussi des interactions fer-support.
- ⊗ La présence de Cr₂O₃ renforce la stabilité de la phase active en jugulant le phénomène de frittage dans des conditions exigeant un excédent de vapeur d'eau dans le mélange réactionnel et retarde la formation de fer métallique responsable de la méthanation de CO.
- ⊗ L'activité catalytique varie en fonction de la nature de l'espèce active présente dans le système catalytique (α -Fe₂O₃, FeCr₂O₄ et (Fe_{0.6}Cr_{0.4})₂O₃). Ces catalyseurs sont très stables.

Les catalyseurs de la deuxième série, à base de **Ru**, **Rh**/SiO₂ sont intéressants par leur résistance au frittage à condition de contrôler la réaction de méthanation de CO, car la réaction de méthanation consomme l'hydrogène produit lors de la réaction principale.

La photoproduction d'hydrogène est réalisée sur la phase FeCr₂O₄ de structure spinelle normale. Les propriétés de transport montrent que l'électrode est un semi-conducteur de type

p. Dans l'électrolyte aqueux, l'oxyde est stabilisé par capture des trous via les espèces réductrices X^{2-} (S^{2-} et SO_3^{2-}) et la bonne photoactivité de la production d'hydrogène est obtenue dans la solution S^{2-} avec une vitesse d'évolution de $8.26 \text{ cm}^3 / \text{g h}$ à une concentration optimal de 0.025 M .

PDF Create! 2 Trial
www.scansoft.com



**Références
Bibliographiques**

PDF Creator 2 Trial
www.scansoft.com

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] S. Hilaire, X. Wang, T. Luo, R. J. Gorte et J. Wagner, *Appl. Catal. A : General*, 258 (2004) 271.
- [2] J. L. Rangel Costa, G. S. Marchetti et M. do Carmo Rangel, *Catal. Today*, 77 (2002) 205.
- [3] F. Boccuzzi, A. Chiorino, M. Manzoli, D. Andreeva et T. Tabakova, *J. Catal.*, 188 (1999)176.
- [4] A. Basińska, L. Kępiński et F. Domka, *Appl. Catal., A : General*, 183 (1999) 143.
- [5] W. Ruettinger, O. Ilinich et R. J. Farrauto, *J. Pow. Sources*, 118 (2003) 61.
- [6] G. C. Chinchén, R. H. S. Logan et M. S. Pencer, *Appl. Catal.*, 12 (1984) 59.
- [7] G. C. Chinchén, R. H. S. Logan et M. S. Pencer, *Appl. Catal.*, 12 (1984) 81.
- [8] T. Salmi, S. Boström et L. E. Lindfors, *J. Catal.*, 112 (1988) 275.
- [9] Y. Hu, H. Jin, J. Liu et D. Hao, *Chem. Eng. J.*, 78 (2000) 147.
- [10] P. Rotaru, S. I. Blejoiu, M. Stanciu, G. Stoenescu, M. Mateescu et V. Voiculescu, *Microporous and Mesoporous Materials*, 83 (2005) 159.
- [11] R. Farrauto, S. Hwang, L. Shore, W. Ruettinger, J. Lambert, T. Giroux, Y. Liu et O. Ilinich, *Annu. Rev. Mater. Res.*, 33 (2003) 1.
- [12] P. G. Patil, *J. Power Sources.*, 7 (1992) 71.
- [13] B. Newmann et K. Jacob, *Zeitschrift für Elektrochemie*, 10 (1924) 557.
- [14] P. J. Byrne, R. I. Gohr et R. T. Holaday, *Ind. Eng. Chem.*, 24 (1932) 1129.
- [15] M. Pettre, C. H. Eichner et M. Perin, *Trans., Faraday, Soc.*, 43 (1946) 335.
- [16] T. Hayakawa, A. G. Anderson, M. Samizu, K. Suzuki et K. Takehira, *Catal. Lett.*, 22 (1993) 307.
- [17] J. B. Claridge, M. L. H. Green, S. C. Tsang, A. P. E. York, A.T. Ashcroft et P. D. Battle, *Catal. Lett.*, 22 (1993) 299.
- [18] P. D. Battle, F. Vermon, M. L. H. Green, A. K. Cheetham et A.T. Ashcroft, *Catal. Lett.*, 6 (1990) 181.
- [19] S. C. Tsang, J. B. Claridge et M. L. H. Green, *Catal. Today*, 23 (1995) 3.
- [20] V. Kroll, *thèse de Doctorat « Reformage du méthane en gaz de synthèse par le dioxyde de carbone : développement de catalyseurs, mécanisme et cinétique »* I. R. C. Lyon, 1996.
- [21] F. Fischer et H. Tropsch, *Brennstoff. Chem.*, 3 (1928) 39.
- [22] Ph. County et P. Chaumette, « syngas : a promising feedstock for the near future », *Energy Progress*, 27 (1987).
- [23] J. R. Rostrup – Nielsen et J. H. Bak – Hansen, *J. Catal.*, 38 (1993) 144.

- [24] H. M. Swaan, V. C. H. Kroll, G. A. Martin et C. Mirodatos, *Catal. Today*, 21 (1994) 571.
- [25] I. M. Bordov et L. O. Appei'baum, *Kinet, Catal.*, 8 (1967) 326.
- [26] I. M. Bordov et L. O. Appei'baum et M. I. Temkin, *Kinet. Catal.*, 5 (1964) 614
- [27] J. R. Rostrup- Nielsen et J. H. Bak Hansen, *J. Catal.*, 144 (1993) 38.
- [28] C. D. Blasi, G. Signorelli et G. Portoricco, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38 (1999) 2571.
- [29] S. Turn, C. Kinoshita, Z. Zhang, D. Ishimura et J. Zhou, *Int. J. Energy*, 23 (1998) 641.
- [30] A. M. Dunker, S. Kumar et P. A. Mulawa, *Int. J. Hydrogen Energy*, sous press.
- [31] X. Xu, et M. J. Antal, *Environmental Progress*, 23 (1998) 215.
- [32] L. Garcia, M. L. Salvador, J. Arauzo et R. Bilbao, *Energy et Fuels*, 13 (1999) 851.
- [33] M. Marquovich, S. Czernik, E. Chornet et D. Montane, *Energy et Fuels*, 13 (1999) 1160.
- [34] S. Turn, C. Kinoshita, Z. Zhang, D. Ishimura et J. Zhou, *Int. J. Energy*, 23 (1998) 641.
- [35] P. Cipriani, P. D. Filippis et F. Pochetti, *J. Solid Waste Technology and Management*, 25 (1998) 77.
- [36] S. Rapagna, N. Jand et P.U. Foscolo, *Int. J. Hydrogen Energy*, 23 (1998) 551.
- [37] T. Kato, M. Kubota, N. Kobayashi et Y. Suzuoki, *Energy*, 30 (2005) 2580.
- [38] R. J. Farrauto, *Appl. Catal. B: Environmental*, 51 (2005) 3.
- [39] A. Fujishima et K. Honda, *Nature*, 37 (1972) 238.
- [40] S. N. Franc et A. J. Bard, *J. Phys. Chem.*, 81 (1977) 14.
- [41] M. Ashokkumar, *J. Hydrogen Energy* 23 (1998) 427.
- [42] N. Buhler, K. Meier et J. Reber, *J. Phys. Chem.*, 88 (1984) 3261.
- [43] G. Milezarek, A. Kasuya, S. Mamaykin, F. Aria, K. Shinoda et K. Tohji, *Int. J. Hydrogen Energy*, 28 (2003) 973.
- [44] Y. Bessekhoud, M. Mohammadi et M. Trari, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 73 (2002) 339.
- [45] Y. Bessekhoud, M. Trari et J. P. Doumerc, *Int. J. Hydrogen Energy*, 28 (2003) 43.
- [46] Y. Bessekhoud et M. Trari, *Int. J. Hydrogen Energy*, 27 (2002) 357.
- [47] D. Wang, Z. Zou et J. Ye, *Chem. Phys. Lett.*, 373 (2003) 101.
- [48] S. Saadi, A. Bouguelia et M. Trari, *Renewable Energy*, sous press.
- [49] M. Trari, A. Bouguelia et Y. Bessekhoud, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 90 (2006)190.
- [50] S. Saadi, A. Bouguelia et M. Trari, *Solar Energy*, 80 (2006) 272.
- [51] C. Wang, B. Q. Xu, X. Wang et J. Zhao. *J. Solid State Chem.*, 178 (2005) 3500.
- [52] J. Nowotny, C. C. Sorrell, T. Bak et L. R. Sheppard, *Solar Energy*, 78 (2005) 593.

- [53] M. Sakurai, E. Bilgen, A. Tsutsumi, K. Yoshida, *Int. J. Hydrogen Energy*, 21 (1996) 865.
- [54] W. Xinxin et O. Kaoru, *Tsinghua Science and Technology*, 10 (2005) 270.
- [55] G. J. Hwang, K. Onuki, M. Nomura, S. Kasahara et J. W. Kim, *J. Membrane Science*, 220 (2003) 129.
- [56] M. Nomura, S. Kasahara, H. Okuda et S. I. Nakao, *Int. J. Hydrogen Energy*, sous press.
- [57] M. Nomura, S. Fujiwara, K. Ikenoya, S. Kasahara, H. Nakajima, S. Kubo, G. J. Hwang, H. S. Choi et K. Onuki, *J. Membrane Science*, 240 (2004) 221.
- [58] K. Vijayaraghavan et M. A. M. Soom, *Int. J. Hydrogen Energy*, sous press.
- [59] S. A. Marckov, E. R. Eivazova et J. Greenwood, *Int. J. Hydrogen Energy*, sous press.
- [60] A. Melis, L. Zhang, M. Forestier, M. L. Ghirardi et M. Seibert, *Plant Physiol. J.*, 122 (2000) 127.
- [61] D. Levin, L. Pitt et M. Love, *Int. J. Hydrogen Energy*, 29 (2004) 113.
- [62] R. Horvath, T. Orosz, B. Balint, M. Wessling, G. H. Koccos, G. C. Kapantaidakis et K. B. Bako, *Desalination*, 163 (2004) 261.
- [63] V.V. Teplyakov, L. G. Gassanova, E. G. Sosonina, E. V. Slepova, M. Modigell, A. I. Netrusov, *Int. J. Hydrogen Energy*, 27 (2002) 1149.
- [64] G. Y. Jung, J. R. Kim, J. Y. Park et S. Park, *Int. J. Hydrogen Energy*, sous press.
- [65] M. J. Barbosa, J. M. S. Rocha, J. Franer et K. H. Wijffels, *J. Biotechnology*, 85 (2001) 25.
- [66] W. Mérida, P. C. Manent, R. G. Brown, D. B. Levin, *Int. J. Hydrogen Energy*, 29 (2004) 283.
- [67] C. Rhodes, P. P. Villaims, F. King et G. Hutchings, *Catal. Comm.*, 3 (2002) 381.
- [68] A. Andreev, V. Daliev, D. Mihajlova et D. Shopov, *Appl. Catal.*, 22 (1986) 385.
- [69] G. C. Araujo et M. C. Rangel, *Catal. Today*, 62 (2000) 201.
- [70] Y. Hu, H. Jin, J. Liu et D. Hao, *Chem. Eng. J.*, 78 (2000) 147.
- [71] Z. J. Koczuk et Z. Kowalczyk, *Polish. J. Chem.*, 76 (2002) 1513.
- [72] J. L. R. Costa, G. S. Marchetti et M. D. C. Rangel, *Catal. Today*, 77 (2002) 205.
- [73] A. Basinska et F. Domka, *Appl. Catal. A: General*, 179 (1999) 241.
- [74] A. Venugopal, J. Aluha, D. Mogano et M. S. Scurrrell, *Appl. Catal. A: General*, 245 (2003) 149.
- [75] G. C. Araujo et M. C. Rangel, *Catal. Today* 62 (2000) 201.
- [76] D. G. Rethwisch, J. Phillips, Y. Chen, T. F. Hayden et J. A. Dumesic, *J. Catal.*, 91(1985) 167.

- [77] J. C. Gonzalez, M. G. Gonzalez, M. A. Laborde et N. Moreno, *Appl. Catal.* 20 (1986) 3.
- [78] J. Tsagaroyannis, K. J. Haralambous, Z. Loizos, G. Petroutsos et N. Spyrellis, *Mat. Lett.*, 28 (1996) 393.
- [79] S.W. Park, O.S. Joo, K.D. Jung, H. Kim et S. H. Han, *Kor. J. Chem. Eng.*, 17 (6) (2000) 719.
- [80] M. Saito, J. Wu, K. Tomoda, I. Takahara et K. Murata, *Catal. Lett.*, 83 (2002) 1.
- [81] Y. Tanaka, T. Utaka, R. Kikuchi, K. Sasaki et K. Eguchi, *Appl. Catal A: General*, 242 (2003) 287.
- [82] T. Utaka, Takeou, T. Okanishi, T. Takeguchi, R. Kikuchi et K. Eguchi, *Appl. Catal. A: General*, 245 (2003) 343.
- [83] A. P. Raje, J. O'Brien et B. H. Davis, *J. Catal.*, 180 (1998) 36.
- [84] P. Panagiotopoulou et D. I. Kondarides, *J. Catal.*, 225 (2004) 57.
- [85] E. S. Bickford, S. Velu et C. Song, *Catal. Today*, sous press.
- [86] B. I. Whittington, C. J. Jiang et D. L. Trimin, *Catal. Today*, 26 (1995) 41.
- [87] T. Bunlesin, R. J. Gorte et G. W. Graham, *Appl. Catal. B. Environmental*, 15 (1998) 107.
- [88] X. Wang, R. J. Gorte et J. P. Wagner, *J. Catal.*, 212 (2002) 25.
- [89] A. A. Andreev, V. J. Kafedjiysky et R. M. E. Kardilova, *Appl. Catal. A: General*, 179 (1999) 223.
- [90] T. Tabakova, V. Idakiev, D. Andreev et I. Mirov, *Appl. Catal. A: General*, 202 (2000) 91.
- [91] E. F. Armstrong et T. F. Hildon, *Proc. Roy. Soc. A.*, 97 (1920) 265.
- [92] T. M. Yureva, *Appl. Catal.*, 10 (1969) 862.
- [93] C. Wheeler, A. J. Alani, E. J. Klein, Tummala et L. D. Schmidt, *J. Catal.*, 223 (2004) 191.
- [94] K. Ueda, *Adv. Catal.*, 31 (1982) 243.
- [95] K. Kusakabe, S. Fumio, T. Eda, M. Oda et K. I. Sotowa, *Int. Hydrogen Energy sous press.*
- [96] C. G. Lee, K. S. Ahn, H. C. Lim et J. M. Oh, *J. Power Sources*, 125 (2004) 166.
- [97] C. Guizared et A. Julbe, *Membrane Science and Technology*, 6 (2000) 435.
- [98] M. A'hman, *Energy* 26 (2001) 973.
- [99] K. Sasaki, M. Yokota, H. Nagayoshi et K. Kamisako, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 47 (1997) 259.
- [100] B. D. Williams, *Renewable Energy*, 10 (1997) 471.

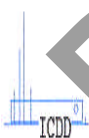
- [101] K. Bachari, *mémoire de magister*, U.S.T.H.B, (1999).
- [102] W. M. Shaheen, A. A. Zahran et G. A. El-Shobaky, *Col. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 231(2003) 51.
- [103] A. Boudjemaa, R. Bouarab, S. Saadi, A. Bouguelia et M. Trari, soumis à *Int. J. Hydrogen Energy*.
- [104] M. L. Kundu, A. C. Sengupta, G. C. Maiti, B. Sen, S. K. Ghosh, V. I. Kuznetsov, G. N. Kustova et E. N. Yurchenko, *J. Catal.*, 112 (1988) 375.
- [105] E. Brazil Quadro, M. de Lourdes Ribeiro Dias, A. M. Mendonça Amorim et M. do Carmo Rangel, *J. Braz. Chem. Soc.*, 10 (1) (1999) 51.
- [106] A. Andreev, V. Idaliev, D. Mihajlova et D. Shopov, *Appl. Catal.*, 22 (1996) 385.
- [107] J. Hua, K. Wei, Q. Zheng et X. Lin, *Appl. Catal. A: General*, 259 (2004) 121.
- [108] F. Galosso *Structure and Properties of Inorganic Solids*. Wiley, New York : Pergamon; 1970.
- [109] N. M. Gupta, V. P. Londhe et V.S. Kamble, *J. Catal.*, 160 (1997) 423.
- [110] K. Asakura et Y. Iwasawa, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 86 (1990) 2657.
- [111] A.J. Bosman et H. J. Van Daal, *J. Adv. Phys.*, 125 (1970) 228.

Annexe

PDF Create! 2 Trial
www.scansoft.com

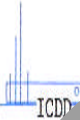
TiO2	2 θ	Int	h	k	l
Titanium Oxide	25.355	999*	1	0	1
	37.013	49	1	0	3
	37.846	159	0	0	4
Anatase, syn	38.643	69	1	1	2
	48.143	221	2	0	0
Rad.: CuK α 1 λ : 1.54060 Filter: d-sp: Calculated	53.973	138	1	0	5
Cut off: 17.7 Int.: Calculated l/lor.: 5.04	55.184	135	2	1	1
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++	62.240	19	2	1	1
Ref: Legrand, C., Delville, J., C. R. Hebd. Seances Acad. Sci., 236, 944 (1953)	62.810	88	2	0	4
	68.876	47	1	1	6
	70.456	41	2	2	0
Sys.: Tetragonal S.G.: I4 ₁ /amd (141)	71.176	4	1	0	7
a: 3.777(3) b: c: 9.501(1) A: C: 2.5155	75.00	66	2	1	5
α : β : γ : Z: 4 mp:	76.00	18	3	0	1
Ref: Ibid.	80.870	2	0	0	8
	82.355	4	3	0	3
	82.866	28	2	2	4
	83.363	12	3	1	2
Dx: 3.915 Dm:					

Peak height intensity. PSC: t112. No P value given. At least one TF missing. Mwt: 79.90 Volume[CD]: 135.54.



Fe304	2 θ	Int	h	k	l
Iron Oxide	18.280	188	1	1	1
	30.069	999*	2	2	0
	35.417	210	3	1	1
Magnetite	37.047	170	2	2	2
Rad.: CuK α 1 λ : 1.54060 Filter: d-sp: Calculated	43.042	96	4	0	0
	47.126	1	3	3	1
Cut off: 17.7 Int.: Calculated l/lor.: 1.07	53.396	12	4	2	2
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++	56.920	6	5	1	1
Ref: Mazzocchi, V.L., Parente, C.B.R., J. Appl. Crystallogr., 31, 718 (1998)	62.503	49	4	4	3
	65.717	2	5	3	1
	67.71	1	4	4	2
Sys.: Cubic S.G.: Fd $\bar{3}m$ (227)	70.905	1	6	2	0
a: 8.399(6) b: c: A: C:	73.939	1	5	3	3
	74.939	18	6	2	2
α : β : γ : Z: 8 mp	78.898	4	4	4	4
Ref: Ibid.	81.851	1	7	1	1
	86.777	1	6	4	2
	89.569	1	7	3	1
Dx: 5.191 Dm:					

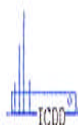
Peak height intensity, R-factor: 0.030, χ^2 : 0.56. At least one TF implausible. Mwt: 231.53. Volume [CD]: 592.49.



Mg(OH) ₂	2 θ	Int	h	k	l
Magnesium Hydroxide	18.527	53	0	0	1
	32.877	6	1	0	0
	37.983	100	1	0	1
Brucite, syn	50.785	29	1	0	2
Rad.: CuK α 1 λ : 1.54056 Filter: Graph Mono d-sp: Diff.	58.669	33	1	1	0
	62.114	13	1	1	1
Cut off: 15.0 Int.: Diffract. I/lor.: 2.8	68.213	7	1	0	3
Ref: Sailer, R., McCarthy, G., North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA, ICDD Grant-in-Aid, (1992)	68.887	3	2	0	0
	72.069	7	2	0	1
	81.269	4	2	0	2
	87.021	1	1	1	3
Sys.: Hexagonal S.G.: P $\bar{3}m1$ (164)	89.555	1	1	0	4
a: 3.1442(7) b: c: 4.777(2) A: C: 1.5193	96.199	2	0	3	
	99.923	1	1	1	
α : β : γ : Z: 1 mp:	101.460	<1	0	0	5
Ref: Ibid.	108.199	1	1	1	4
	109.146	3	2	1	2
	116.121	2	3	0	0
Dx: 2.368 Dm: SS/FOM: F ₁₉ = 51(0.143) 26	119.472	<1	3	0	1
n_D : n_{α} : 1.561 n_{β} : 1.581 Sign: + 2v.					
Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 6, 30 (1956)					

Color: White

Peak height intensity. Sample was obtained from Johnson Matthey Company. Average relative standard deviation in intensity for the ten strongest reflections for three specimen mounts = 3.9%. A few minor reflections of MgO (4-829) were observed. Brucite Group, hydroxide Subgroup. Silicon used as an internal stand. PSC: hP5. Deleted by 7-239 which is satisfactory. Mwt: 58.32. Volume[CD]: 40.90.

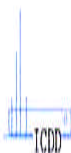


89-0598

Wavelength= 1.54056

C

α -Fe ₂ O ₃	2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l
Iron Oxide	24.126	297	0	1	2	82.799	39	0	2	10
	33.111	999*	1	0	4	84.285	2	0	0	12
	35.611	689	1	1	0	84.861	56	1	3	4
Hematite, syn	39.204	22	0	0	6	88.462	52	2	2	6
Rad.: CuK α λ : 1.54060 Filter: d-sp; Calculated	40.825	191	1	1	3					
	43.478	25	2	0	2					
Cut off: 17.7 Int.: Calculated l/lor.: 3.20	49.413	298	0	2	4					
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++	53.993	403	1	1	5					
Ref: Sadykov, V.A et al., J. Solid State Chem., 123, 191 (1996)	56.125	2	2	1	1					
	57.488	64	1	2	2					
	57.488	2	1	1	8					
Sys.: Rhombohedral S.G.: R $\bar{3}c$ (167)	62.561	225	2	1	4					
a: 5.038(2) b: c: 13.776(7) A: C: 2.014	63.932	235	3	0	0					
	65.964	7	1	2	5					
α : β : γ : Z: 6 mp:	69.483	20	2	0	8					
Ref: Ibid.	71.798	78	1	0	10					
	72.151	18	1	1	9					
	75.407	46	2	2	0					
Dx: 5.254 Dm:	77.651	17	0	3	6					
	78.716	9	2	2	3					
	79.434	1	1	3	1					
Peak height density factor: 0.068. Al ₂ O ₃ type. PSC:	80.593	28	3	1	2					
hR10. See PDF 89-2810. Mwt: 159.69. Volume[CD]: 302.81.	80.593	1	2	8						



© 2003 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved

PCPDFWIN v. 2.4

34-0412

Wavelength= 1.54056

i

(Fe_{0.6}Cr_{0.4})₂O₃

Iron Chromium Oxide

Rad.: CuK α λ : 1.54178 Filter: Mono d-sp:

Cut off: Int.: Diffract. I/Icon:

Ref: Keller, L. et al., North Dakota State University, Fargo,
North Dakota, USA, ICDD Grant-in-Aid, (1982)

Sys.: Rhombohedral

S.G.: R

a: 5.017(1) b: c: 13.643(3) A: C: 2.7194

 α : β : γ : Z: 6 mp:

Ref: Ibid.

Dx: 5.247 Dm: SS/FGM $\lambda_1 = 57(0.125, 1.38)$

Color: Black

Prepared by grinding and firing Fe₂O₃ and Cr₂O₃ at 1200 C for
40 hours. Corundum, Al₂O₃ type. Silicon used as an internal
stand. PSC: 1210. Mwt: 156.61. Volume[CD]: 297.39.

2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l
24.265	45	0	1	2	83.596	5	0	2	10
33.381	100	1	0	4	85.329	6	0	0	12
35.773	65	1	1	0	85.329		1	3	4
39.618	3	0	0	6	88.661	2	3	1	5
41.088	25	1	1	3	89.983				
43.715	3	2	0	2					
49.721	35	0	2	4					
53.903	2	2	0	5					
54.402	50	1	1	6					
56.387	1	2	1	1					
57.691	2	2	2	2					
58.757	8	1	1	8					
62.740	25	2	1	1					
64.122	5	3	0	7					
64.246	5	3	0	0					
70.035	2	2	0	8					
72.543	11	1	0	10					
72.842	3	1	1	9					
75.668	3	2	1	7					
75.746	6	2	2	0					
78.181	3	3	0	6					
79.147	1	2	2	3					
80.955	1	3	1	2					
81.220	3	1	2	8					



© 2003 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved

PCPDFWIN v. 2.4

PDF Create! 2 Trial
www.scansoft.com

PDF Create! 2 Trial
www.scansoft.com

PDF Create! 2 Trial
www.scansoft.com

PDF Create! 2 Trial
www.scansoft.com

PDF Create! 2 Trial
www.scansoft.com