

Mémoire / Full paper

# Influence du support sur la structure cristalline, les propriétés acido-basiques et l’activité des systèmes à base de fer en réaction CO + H<sub>2</sub>O

Rabah Bouarab <sup>a,b,\*</sup>, Amel Boudjemaïa <sup>b</sup>, Mohamed Trari <sup>b</sup>,  
Simona Bennici <sup>c</sup>, Aline Auroux <sup>c</sup>

<sup>a</sup> Département des sciences fondamentales, Ecole nationale Polytechnique, 10, avenue Pasteur, El Harrach, Alger, Algeria

<sup>b</sup> Laboratoires C. G. N. et L. S. V. E. R., faculté de chimie, USTHB, BP32, El-Alia, Bab-Ezzouar, Alger, Algeria

<sup>c</sup> Institut de recherches sur la catalyse et l’environnement de Lyon, UMR 5256, CNRS-UCB Lyon1, 2, avenue Albert-Einstein, 69626 Villeurbanne cedex, France

Reçu le 13 avril 2008; accepté après révision le 8 juillet 2008

Disponible sur internet le 4 September 2008

---

## Résumé

La réaction de conversion du gaz à l’eau a été étudiée dans le domaine de température allant de 350 °C à 450 °C sur des catalyseurs à base de fer exempts de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Les propriétés basiques et la conversion de CO de ces catalyseurs sont données dans la séquence : Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MgO > Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> > Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> > Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>. Les catalyseurs basiques sont par conséquent plus actifs que les catalyseurs acides. Par ailleurs, les résultats de DRX ont révélé la présence d’une forte fraction cristalline de MgO dans le catalyseur Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MgO calciné à 400 °C. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MgO génère alors un réservoir MgO susceptible d’alimenter la surface du catalyseur en espèce formiate lors de la réaction de conversion du gaz à l’eau. **Pour citer cet article :** R. Bouarab et al., C. R. Chimie 12 (2009). © 2008 Académie des sciences. Published by Elsevier Masson SAS. All rights reserved.

## Abstract

**Effect of support on the crystalline structure, the acid-base properties and activity of iron based systems in the CO + H<sub>2</sub>O reaction.** The water gas shift reaction was studied in the temperature range of 350–450 °C over iron based catalysts exempt of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The basic properties and CO conversion of these catalysts are given in the following sequence: Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MgO > Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> > Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> > Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>. The basic catalysts are consequently more active than acid ones. On the other hand, the DRX results showed a strong crystalline fraction of MgO in the Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MgO catalyst calcined at 400 °C. Hence, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MgO generates an MgO reservoir able to feed the catalyst surface with formate species during the water gas shift reaction. **To cite this article:** R. Bouarab et al., C. R. Chimie 12 (2009). © 2008 Académie des sciences. Published by Elsevier Masson SAS. All rights reserved.

*Mots-clés :* Conversion du gaz à l’eau ; Oxyde de fer ; MgO ; TiO<sub>2</sub> ; SiO<sub>2</sub>

*Keywords:* WGSR; Iron oxide; MgO; TiO<sub>2</sub>; SiO<sub>2</sub>

---

\* Auteur correspondant. Département des sciences fondamentales, Ecole nationale polytechnique, 10 Avenue Pasteur, El Harrach, Alger, Algeria.  
Adresse e-mail : [rabah.bouarab@enp.edu.dz](mailto:rabah.bouarab@enp.edu.dz), [rabahbouarab@yahoo.fr](mailto:rabahbouarab@yahoo.fr) (R. Bouarab), [amel\\_boudjemaai@yahoo.fr](mailto:amel_boudjemaai@yahoo.fr) (A. Boudjemaïa), [mtrari@caramail.com](mailto:mtrari@caramail.com) (M. Trari), [simona.bennici@ircelyon.univ-lyon1.fr](mailto:simona.bennici@ircelyon.univ-lyon1.fr) (S. Bennici), [Aline.auroux@ircelyon.univ-lyon1.fr](mailto:Aline.auroux@ircelyon.univ-lyon1.fr) (A. Auroux).

## 1. Introduction

Les systèmes catalytiques à base de fer sont habituellement utilisés pour catalyser plusieurs réactions telles que la réaction de Fischer–Tropsch [1], les alkylations de Friedel–Crafts [2], l’oxydation de H<sub>2</sub>S [3,4], la réaction de conversion du gaz à l’eau [5–7], etc.

La réaction de conversion du gaz à l’eau : CO + H<sub>2</sub>O → CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> est l’un des procédés les plus développés ces dernières années [8]. Il s’agit d’un procédé catalytique qui est réalisé en deux étapes pour optimiser la production en hydrogène lors du vaporéformage du gaz naturel. La première étape est effectuée, dans le domaine de température 350–450 °C, sur catalyseurs à base d’oxyde de fer communément appelés catalyseurs hautes températures [5]. Dans le domaine 150–250 °C, la réaction CO + H<sub>2</sub>O est catalysée par des systèmes mixtes à base de cuivre modifiés par le zinc (CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) habituellement appelés catalyseurs basses températures [9].

L’utilisation de matériaux à base d’oxydes de fer efficaces aux hautes températures de conversion du gaz à l’eau nécessite un milieu réactionnel CO + H<sub>2</sub>O très riche en vapeur d’eau afin d’éviter la réduction des particules de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, par le monoxyde de carbone, en fer métallique Fe<sup>0</sup> [10]. Néanmoins, l’inconvénient majeur, des conditions où la réaction exige un excès d’eau, est le risque de vieillissement par frittage de la phase active Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Il est alors préconisé de dopier l’oxyde de fer pour éviter ce phénomène de frittage des particules Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [5,6,11]. Jedynak-Koczuk et Kowalczyk [12] se sont intéressés au catalyseur Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/C sur lequel ils ont dispersé l’oxyde de chrome Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Il a été trouvé par ces chercheurs [12] que le chrome, ex-nitrate, est trois fois plus performant, entre 330 et 370 °C, que le dopant Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ajouté à l’état oxyde. Par ailleurs, la substitution du chrome par le thorium a été étudiée par Costa et al. [13]. Ces catalyseurs exempts de chrome sont donc moins toxiques. De plus, ces systèmes catalytiques présentent l’intérêt de mieux catalyser la réaction de conversion du gaz à l’eau CO + H<sub>2</sub>O. Araujo et Rangel [14] ont étudié l’effet de l’association des particules de cuivre au catalyseur Fe–Cr à une température de 370 °C et ont montré que ce nouveau système a une activité catalytique comparable au catalyseur commercial Fe–Cr. Lors de la promotion de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par l’oxyde de céryum CeO<sub>2</sub>, Hu et al. [15] ont mentionné l’effet bénéfique de cet ajout sur la réduction de ces catalyseurs. C’est la présence de CeO<sub>2</sub> qui balise la réductibilité de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et augmente donc son activité catalytique. Dans une étude récente, Boudjemaa et al. [5] ont montré que

l’activité catalytique des systèmes exempts de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dépend non seulement des espèces de fer exposées au mélange réactionnel CO + H<sub>2</sub>O mais aussi des interactions fer-support.

Lors de cette étude, une série de catalyseurs à base d’oxyde de fer supportés a été sélectionnée et étudiée en réaction CO + H<sub>2</sub>O dans le domaine de températures 350–450 °C et à la pression atmosphérique. L’accent est mis ici sur l’influence des propriétés acido–basiques et redox des systèmes élaborés sur leur activité catalytique.

## 2. Partie expérimentale

### 2.1. Préparation des systèmes catalytiques

Les catalyseurs à isoteneur en Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (30% en poids) : Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> (SiO<sub>2</sub> : Degussa, surface<sub>BET</sub> = 196,0 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MgO (MgO : Merck, surface<sub>BET</sub> = 7,3 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) et Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> (TiO<sub>2</sub> : Merck, surface<sub>BET</sub> = 8,4 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) ont été préparés par imprégnation à sec. Cette méthode consiste à exposer le support SiO<sub>2</sub>, MgO ou TiO<sub>2</sub> à un dépôt de solution aqueuse appropriée de Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 9 H<sub>2</sub>O (Riedel-de Haën). Le mélange ainsi obtenu est ensuite séché, à l’étuve, à 80 °C puis calciné en présence d’air à 400 °C pendant 2 h 30 min. Le système Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MgO est calciné aussi pour les besoins de l’étude à 200 et 300 °C.

### 2.2. Caractérisations des catalyseurs

Les aires spécifiques ont été déterminées par la méthode BET. Les échantillons sont préalablement dégazés sous vide à 200 °C à raison de 5 °C min<sup>-1</sup> pendant 1 h. Les phases cristallines de nos solides, calcinés à 400 °C, ont été obtenues par diffraction des rayons X à l’aide d’un goniomètre de poudre de type Philips PW 1050/81.

Les profils de réduction en température programmée des solides catalytiques ont été obtenus en utilisant la méthode de flux gazeux continu dans un appareil TPDRO 1100 ThermoFisher. La charge catalytique est activée sous atmosphère inerte (argon, 30 ml min<sup>-1</sup>) à 200 °C durant 30 min, en utilisant une vitesse de chauffage de 5 °C min<sup>-1</sup>, puis refroidie jusqu’à 40 °C. Le gaz de réduction (5% vol. H<sub>2</sub>/Ar) est alors acheminé dans le réacteur à un débit de 20 ml min<sup>-1</sup>. Par la suite, la charge catalytique subit, sous H<sub>2</sub>/Ar, un chauffage de 40 °C à 800 °C à raison de 5 °C min<sup>-1</sup>. Les résultats sont ensuite collectés et traités à l’aide d’un logiciel adéquat.

La transformation de l’isopropanol en propène et/ou en acétone a été utilisée comme test de mesure des

propriétés acides ou basiques des solides catalytiques réduits  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MgO}$  et  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ . La réaction est réalisée dans un réacteur en pyrex, à 250 °C, dans lequel est déposée une masse de 100 mg. L'isopropanol gazeux, à la pression de 1,080 kPa, est obtenu par barbotage de  $\text{N}_2$  dans l'isopropanol liquide maintenu à une température constante de 0 °C. Les réactifs et les produits de réaction sont analysés par chromatographie en phase gazeuse à l'aide d'un détecteur à ionisation de flamme (FID) équipé d'une colonne, 15% carbowax 20 M déposé sur chromosorb W 80–100 mesh, de 1,8 m de longueur. Les temps de rétention et les aires des pics intégrés sont collectés par un intégrateur calculateur Shimadzu (CR8A).

### 2.3. Réaction $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$

La réaction de conversion du gaz à l'eau est réalisée dans un réacteur en quartz à lit fixe, à la pression atmosphérique et à des températures de réaction comprises entre 350 et 450 °C sur 250 mg, avec un débit de  $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}$  de 33 ml min<sup>-1</sup> après réduction, au préalable, sous hydrogène dilué (48% vol.  $\text{H}_2/\text{N}_2$ ). La vapeur d'eau, utilisée comme réactif, est produite à l'aide d'un saturateur de type T Lauda rempli d'eau, deux fois distillée, et placé dans un bain thermostaté. L'analyse de CO,  $\text{CO}_2$  et de  $\text{H}_2$  est assurée par chromatographie en phase gazeuse (TCD) IGC 121 ML. Les temps de rétention et les aires des pics intégrés sont collectés par un intégrateur calculateur Shimadzu (CR8A). Avant toute analyse, l'effluent gazeux passe par un piége à eau (glace à 0 °C et tamis moléculaire).

## 3. Résultats et discussion

### 3.1. Déshydratation et déshydrogénération de l'isopropanol

La décomposition de l'isopropanol ( $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ) en propène et/ou en acétone est utilisée ici comme test de caractérisation des propriétés acido-basiques des solides catalytiques réduits  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  et  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MgO}$ . Le but de cette étude est de corrélérer les propriétés acides et/ou basiques de ces solides à l'activité catalytique. Les résultats obtenus à 250 °C sur 100 mg de catalyseur sont illustrés par la Fig. 1 et le Tableau 1. Sur cette figure, sont portées les sélectivités en propène et en acétone après 4 h de réaction à 250 °C.

Dans le cas du catalyseur  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ , la sélectivité en propène est beaucoup plus importante que la

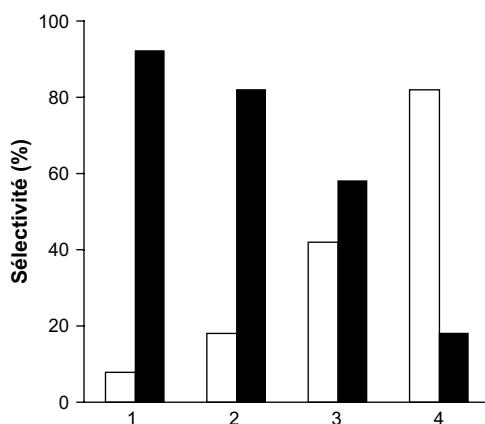


Fig. 1. Sélectivités en propène (□) et en acétone (■) des systèmes  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MgO}$  (1),  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  (2),  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (3) et  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  (4) après 4 h de décomposition de  $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$  à 250 °C.  $P_{\text{isopropanol}} = 1.080 \text{ kPa}$ .

sélectivité en acétone, ce qui se traduit, en somme, par un nombre de sites déshydratants ( $\text{CH}_3\text{—CHOH—CH}_3 \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH—CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ) bien plus grand que les sites déshydrogénants ( $\text{CH}_3\text{—CHOH—CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{—CO—CH}_3 + \text{H}_2$ ). Le catalyseur  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MgO}$  présente la plus grande sélectivité en acétone (92%) contre une sélectivité en propène de l'ordre de 8%. Le système catalytique non supporté  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , de loin moins actif que les autres catalyseurs, semble exhiber une sélectivité en acétone modérée.  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MgO}$ , sélectif en acétone et moins actif que  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  (Tableau 1), confère au catalyseur des propriétés basiques. A l'issue de cette étude à 250 °C, pour des taux de conversion d'isopropanol assez proches, la basicité est donnée par la séquence :  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MgO} > \text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2 > \text{Fe}_3\text{O}_4 \gg \text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ .

### 3.2. Effet du support en réaction $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$

L'étude de l'effet du support sur l'activité catalytique du système, fraîchement calciné,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  exempt d'oxyde de chrome  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  a été réalisée, à la pression atmosphérique, dans le domaine de températures allant de 350 °C à 450 °C en utilisant un mélange réactionnel  $\text{H}_2\text{O}/\text{CO} = 4,4$ . Même s'il est bien établi que  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  stabilise l'espèce active à base de fer en jugulant le frittage des particules d'oxyde de fer [6,16–18] et la formation du fer métallique  $\text{Fe}^0$ , le développement de catalyseurs exempt de chrome est plus que nécessaire car, il est connu que les ions  $\text{Cr}^{6+}$  sont nocifs pour l'homme et peuvent dans certains cas causer de sérieux problèmes de santé. Cette situation nous a conduit, dans un premier temps, à préparer une série de catalyseurs à base d'oxyde de fer supportés et exempt

Tableau 1

Décomposition de  $C_3H_7OH$  et résultats de la réaction  $CO + H_2O$ 

Phases DRX <sup>a</sup>	$S_{BET}$ m <sup>2</sup> /g	Conv. de $C_3H_7OH$ <sup>b</sup> mol/(g s) $\times 10^5$	Conversion de CO en $CO_2$					
			350 °C		400 °C		450 °C	
			%	mol/(g s) $\times 10^5$	mol/(m <sup>2</sup> s) $\times 10^5$	%	mol/(g s) $\times 10^5$	mol/(m <sup>2</sup> s) $\times 10^5$
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	25,0	0,9	33,0	3,2	0,12	35,0	3,4
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	90,7	11,5	29,0	2,8	0,03	28,5	2,8
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	14,0	15,9	36,0	3,5	0,25	36,5	3,6
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /MgO <sup>c</sup>	MgO, Fe—O—Mg	2,2	11,0	27,0	2,7	1,23	40,0	3,9
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /MgO <sup>d</sup>	MgO, Mg(OH) <sub>2</sub>	3,7	—	16,0	1,5	0,41	23,0	2,3
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /MgO <sup>e</sup>	MgO	5,3	—	04,0	0,4	0,07	15,0	1,5
							0,28	0,25, 0,36
							0,28	0,45

<sup>a</sup> Après réduction à 350 °C.<sup>b</sup> Après 4 h de décomposition de  $C_3H_7OH$  à 250 °C. Charge de 100 mg et  $P_{C_3H_7OH} = 1,080$  kPa.<sup>c</sup> Calciné à 400 °C.<sup>d</sup> Calciné à 300 °C.<sup>e</sup> Calciné à 200 °C.

$Cr_2O_3$ . Les supports sélectionnés sont : MgO (oxyde à caractère basique), SiO<sub>2</sub> (oxyde plutôt acide) et TiO<sub>2</sub> (amphotère). MgO a été utilisé, en réaction de conversion du gaz à l'eau, pour supporter le platine [19], le ruthénium [20,21].

Une charge catalytique de 250 mg de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/support et à titre de comparaison une même masse de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pur, sont préalablement prétraitées, à 350 °C, dans un flux d'hydrogène (48% vol. H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>). Une fois le catalyseur porté à la température de travail, les analyses chromatographiques sont effectuées à intervalle de temps régulier. L'activité catalytique est exprimée par la conversion de CO en  $CO_2$  (Tableau 1 et Fig. 2). Les résultats consignés dans ce tableau révèlent que le support MgO (cas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MgO cal.400 °C) améliore nettement les performances catalytiques de la phase active Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Ce catalyseur apparaît donc sensible à la réaction :  $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$ . Bien plus, dans nos conditions où la thermodynamique est non limitante, la conversion de CO en  $CO_2$  de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MgO cal.400 °C augmente crescendo avec la température ; elle passe de 27% (350 °C) à 68% (450 °C) (Fig. 2). A 450 °C, le catalyseur Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MgO cal.400 °C est deux fois plus performant que le système catalytique non supporté, en l'occurrence Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. En revanche, le catalyseur Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MgO cal.200 °C paraît le moins actif au cours de la montée en température. A 450 °C, par exemple, la vitesse de conversion spécifique est donnée par la séquence : Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MgO cal.400 °C > Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> > Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MgO cal.300 °C, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> > Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> > Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MgO cal.200 °C. De même, la vitesse de conversion intrinsèque de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MgO cal.400 °C est ~10, 17, 100 fois plus grande que celles des catalyseurs Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> respectivement (Tableau 1). Rethwisch et Dumesic [22] ont étudié la réaction de

conversion du gaz à l'eau sur une série d'oxydes non supportés au voisinage de 377 °C. Selon ces deux auteurs, c'est Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> qui montre la meilleure activité. Ce catalyseur est à juste titre 30, 1000, 7500 fois plus actif que les catalyseurs ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, MgO, TiO<sub>2</sub> respectivement. Il est établi par plusieurs auteurs que la réaction de conversion du gaz à l'eau se produit suivant deux schémas mécanistiques différents [17,19,22–25]. Dans un premier mécanisme, la surface du catalyseur est successivement oxydée par H<sub>2</sub>O puis réduite par CO. Dans un deuxième mécanisme, l'adsorption de CO et H<sub>2</sub>O à la surface du catalyseur donne lieu à la formation d'un intermédiaire réactionnel formiate HCOO<sup>-</sup>. Par ailleurs, Ai [26] décompose l'acide formique sur une série d'oxydes et constate que les matériaux à caractère acide favorisent la déshydratation

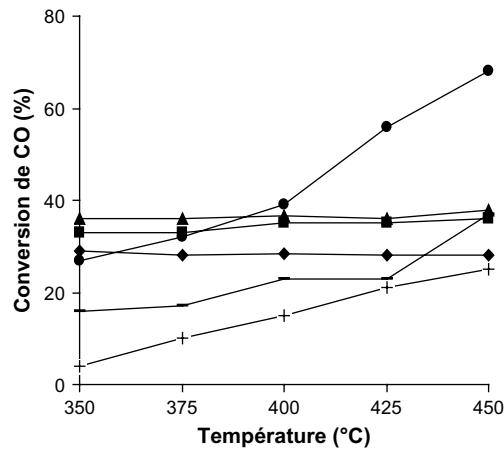


Fig. 2. Conversion de CO au cours de la montée en température de : 30% Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MgO (●), 30% Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> (▲), 30% Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (■), 30% Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> (◆), tous calcinés à 400 °C ainsi que 30% Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MgO calciné à 300 °C (○) et 30% Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MgO calciné à 200 °C (+).

( $\text{HCOOH} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ ) alors que les oxydes basiques favorisent la déshydrogénération ( $\text{HCOOH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ). Les oxydes amphotères catalysent les deux réactions. En tentant de corrélérer les résultats des travaux de Rethwisch et al. [22] et de Ai [26], il apparaît clairement que se sont les catalyseurs à caractère basique qui favorisent la réaction de conversion du gaz à l'eau :  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$  dans le cas du mécanisme faisant intervenir l'intermédiaire réactionnel  $\text{HCOO}^-$ . En revanche, les catalyseurs à caractère acide orientent la réaction dans le sens inverse.

Par ailleurs, l'étude de diffraction des rayons X (Fig. 3) des échantillons non réduits révèle, dans le cas des catalyseurs supportés par  $\text{MgO}$ , la présence des phases cristallines  $\text{Mg(OH)}_2$ ,  $\text{MgO}$  et  $\text{Fe-O-Mg}$ . La phase  $\text{Mg(OH)}_2$  serait formée par interaction de  $\text{MgO}$  avec l'air ambiant chargé de vapeur d'eau lors du refroidissement de nos solides catalytiques [5]. Aucun pic caractéristique de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  n'a été mis en évidence sur les systèmes supportés par  $\text{MgO}$ . Sur la Fig. 4 sont rapportés les profils RTP des systèmes catalytiques élaborés. L'oxyde  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  massique présente trois régions de consommation de  $\text{H}_2$  avec des  $T_{\max}$  de 445, 613 et 648 °C. Le pic apparaissant vers 445 °C exhibe un épaulement à 368 °C. Ces pics sont attribués à la réduction de  $\text{Fe}_2\text{O}_3\alpha$  selon le processus :  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$  [13]. L'ajout de  $\text{MgO}$  change substantiellement le profil de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Le pic à 420–450 °C avec son épaulement à 370 °C correspond à la réduction de  $\text{Fe}^{3+}$ , bien dispersé et n'apparaissant pas en DRX. De plus, il apparaît nettement à partir des résultats de DRX (Fig. 3) que l'intensité des pics assignés à la phase  $\text{MgO}$  augmente lorsque la

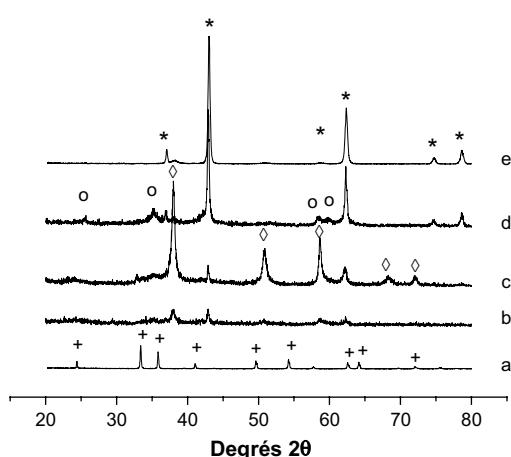


Fig. 3. Diffractogrammes des échantillons avant réduction : (a)  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , (b) 30%  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgO}$  calciné à 200 °C, (c) 30%  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgO}$  calciné à 300 °C, (d) 30%  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgO}$  calciné à 400 °C et (e)  $\text{MgO}$ . (+)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , (\*)  $\text{MgO}$ , (o)  $\text{Fe}-\text{Mg}-\text{O}$  et (◊)  $\text{Mg(OH)}_2$ .

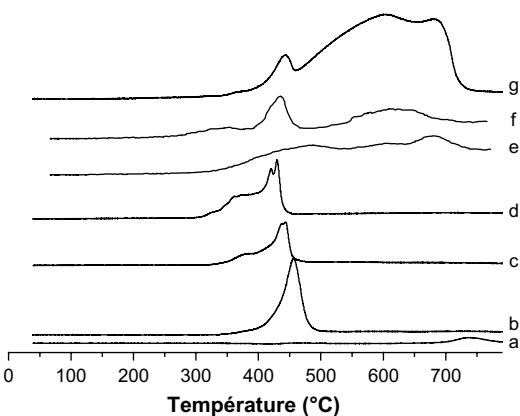


Fig. 4. Profils  $\text{H}_2$ -RTP de : (a)  $\text{MgO}$ , (b) 30%  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgO}$  calciné à 200 °C, (c) 30%  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgO}$  calciné à 300 °C, (d) 30%  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgO}$  calciné à 400 °C, (e) 30%  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  calciné à 400 °C, (f) 30%  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  calciné à 400 °C et (g)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

température de calcination de  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MgO}$  passe de 200 °C à 400 °C. En calcinant le catalyseur  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MgO}$  à 400 °C, nous avons donc généré un réservoir  $\text{MgO}$  susceptible d'alimenter la surface du catalyseur en espèce formiate lors de la réaction de conversion du gaz à l'eau.

#### 4. Conclusions

Les catalyseurs à base de fer exempts d'oxyde de chrome  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ont été étudiés en réaction  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ . Les propriétés acides et/ou basiques de ces catalyseurs ont été corrélées à la conversion de  $\text{CO}$  en  $\text{CO}_2$ . Le caractère basique de  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MgO}$  calciné à 400 °C a été montré par l'étude de la décomposition de l'isopropanol à 250 °C. Les résultats de l'analyse par DRX ont révélé la présence d'une forte fraction cristalline de  $\text{MgO}$  dans le catalyseur  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MgO}$  calciné à 400 °C. Cette phase alimente la surface du catalyseur en intermédiaire formiate et favorise la réaction  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ .

#### Références

- [1] Y. Yang, H.W. Xiang, Y.Y. Xu, L. Bai, Y.W. Li, Appl. Catal. A: Gen. 266 (2004) 181.
- [2] K. Bachari, J.M.M. Millet, B. Benaichouba, O. Cherifi, F. Figueras, J. Catal. 221 (2004) 55.
- [3] K.D. Jung, O.S. Joo, S.H. Cho, S.H. Han, Appl. Catal. A: Gen. 240 (2003) 235.
- [4] E.K. Lee, K.D. Jung, O.S. Joo, Y.G. Shul, Appl. Catal. A: Gen. 284 (2005) 1.
- [5] A. Boudjemaa, A. Auroux, R. Bouarab, J. Soc. Alger. Chim. 16 (2006) 139.

- [6] G.C. Chinchen, R.H. Logan, M.S. Spencer, *Appl. Catal.* 12 (1984) 89.
- [7] A. Andreev, V. Idakiev, D. Mihajlova, D. Shopov, *Appl. Catal.* 22 (1986) 385.
- [8] Fuel Cells for Transportation Program Contractors Annual Progress Report, US DOE, OAAT, 1998.
- [9] Y. Tanaka, T. Utaka, R. Kikuchi, K. Sasaka, K. Eguchi, *Appl. Catal. A : Gen.* 242 (2003) 287.
- [10] C. Rhodes, G.J. Hutchings, A.M. Ward, *Catal. Today* 23 (1995) 43.
- [11] T. Salmi, S. Boström, L.E. Lindfors, *J. Catal.* 112 (1988) 345.
- [12] A. Jedynak-Koczuk, Z. Kowalczyk, *Pol. J. Chem.* 76 (2002) 1513.
- [13] J.L.R. Costa, G.S. Marchetti, M.C. Rangel, *Catal. Today* 77 (2002) 205.
- [14] G.C. Araujo, M.C. Rangel, *Catal. Today* 62 (2000) 201.
- [15] Y. Hu, H. Jin, J. Liu, D. Hao, *Chem. Eng. J.* 78 (2000) 147.
- [16] D.E. Ridler, M.V. Twigg (Eds.), *Catalyst Handbook*, Wolfe, London, 1989, p. 225.
- [17] D.S. Newsome, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 21 (1980) 275.
- [18] S. Natesakhawat, X. Wang, L. Zhang, U.S. Ozkan, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 260 (2006) 82.
- [19] E. Chenu, G. Jacobs, A.C. Crawford, R.A. Keogh, P.M. Patterson, D.E. Sparks, B.H. Davis, *Appl. Catal. B : Environ.* 59 (2005) 45.
- [20] T. Utaka, T. Okanishi, T. Takeguchi, R. Kikuchi, K. Eguchi, *Appl. Catal. A: Gen.* 245 (2003) 343.
- [21] A. Basińska, L. Kępiński, F. Domka, *Appl. Catal. A: Gen.* 183 (1999) 143.
- [22] D.G. Rethwisch, J.A. Dumesic, *Appl. Catal.* 21 (1986) 97.
- [23] T. Shido, K. Asakura, Y. Iwasawa, *J. Catal.* 122 (1990) 55.
- [24] J.J.F. Scholten, P. Mars, P.G. Menon, R. Van Hardereld, *Proceedings of 3rd International Congress on Catalysis*, Amsterdam 1964, Wiley, New York, 1965, p. 881.
- [25] A. Ueno, T. Onishi, K. Tamaru, *Trans. Faraday Soc.* 66 (1970) 756.
- [26] M. Ai, *J. Catal.* 50 (1977) 291.