

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU



FACULTÉ DES SCIENCES

DÉPARTEMENT DE CHIMIE

## Thèse de Doctorat LMD

Spécialité : Chimie

Option : physico-chimie des matériaux

*Présentée par*

M<sup>lle</sup> Djaouida ALLAM

**Thème**

Réactivité catalytique de CO<sub>2</sub> sur des catalyseurs d'oxydes  
métalliques et Hétéropolyanioniques

*Devant le jury composé de :*

<b>M. SAHMOUNE Amar</b>	Professeur	UMMTO	<b>Président</b>
<b>M. HOCINE Smain</b>	Professeur	UMMTO	<b>Directeur de thèse</b>
<b>M<sup>me</sup>. BENNICI Simona</b>	CR1	IS2M-UHA-France	<b>Co-directeur de thèse</b>
<b>M. DJAIDJA Abdelhamid</b>	Professeur	U. Bouira	<b>Examineur</b>
<b>M<sup>me</sup>. DERMECHE Leila</b>	Professeur	UMMTO	<b>Examinatrice</b>
<b>M. CHAOUCHI Ahcène</b>	Professeur	UMMTO	<b>Examineur</b>

Soutenue le 26/06/2019

Réactivité catalytique de CO<sub>2</sub> sur des  
catalyseurs d'oxydes métalliques et  
Hétéropolyanioniques

ALLAM Djaouida

**2019**

*DEDICACES*

## DÉDICACES

*A MA MÈRE ET À MON PÈRE*

*FRÈRES ET SŒURS*

*TOUTE MA FAMILLE*

*MERCI*

## Remerciements

*Je tiens à exprimer, en premier lieu, ma gratitude et mes remerciements les plus sincères à mon directeur de thèse, **Smain HOCINE**, pour son immense soutien, son encadrement, sa disponibilité, son enthousiasme et ses conseils avisés qui m'ont permis de mener à bien mon projet de doctorat. Je souhaite également remercier ma co-directrice de thèse, **Simona BENNICI**, pour son aide et pour son accueil à l'IS2M-UHA-France ce qui m'a permis de réaliser une grande partie de ma thèse. Je lui adresse ma plus profonde reconnaissance. Je remercie le professeur **Amar SAHMOUN** qui a accepté de présider ma thèse. Je tiens à remercier aussi l'ensemble des professeurs **Ahcene CHAOUICHI**, **Abed El Hamid DJAIDJA** et **Leila Dermeche** pour avoir accepté d'évaluer mon travail de thèse.*

*Je tiens à remercier toute l'équipe de transfert, Réactivité, Matériaux pour les procédés propres (TRM2P)-Institut de Science des Matériaux de Mulhouse-UHA. Je remercie tous les techniciens des plateformes IS2M pour les caractérisations qui m'ont réalisé, **Ludovic Josien**, **Laure Mechlin**, **Cyril Vaulot** et **Samar Garreau** et **Habiba Nouali**.*

*En particulier je remercie toute l'équipe Energie et Carburant pour un environnement Durable (ICPEES) université de Strasbourg-France, je suis très reconnaissante au professeur **Anne-Cécile Roger** et **Sébastien Thomas**, Merci pour m'avoir accueilli au sein de votre laboratoire pour réaliser une bonne partie de travail durant mon dernier stage de deux mois (Février-Mars 2019), je remercie aussi les doctorants très aimables que j'ai connus (Isabelle, Lola et Arno).*

*Mes remerciements les plus profonds s'adressent à l'ensemble des professeurs que j'ai eu tout au long de mon cursus, Mr **MECHERI Med-Ouamar**, Mr **KADRI Aziz**, Mr **CHAOUICHI Ahcene**, Mr **SAHMOUN Amar**, Mr **TAZEKRATT said**, Mr **ADKHIS Ahmed**, Mr **MEZIANE Smail** et **Mme Benbrahim Nassima**.*

*En particulier je tiens à remercier, **Saleme Boudinar**, **Salem Dahlouz**, **Merzouk Tahar** et **Zohra Touati**, pour leurs soutiens qui m'ont apporté au long de ma thèse.*

*Je remercie les membres de notre laboratoire LCAGC, **Cheknoun Salem**, **Hakima Bouzetine**, **Hamida Bekda**, **Amaouz Nouara**, **Kahina Annane** et **halouène Mourad**.*

*Je remercie aussi toutes les personnes qui m'ont embêté tout au long de ma thèse, je vous dis que c'est de vous que j'ai toujours inspiré mes forces pour poursuivre mon chemin.*

*Chère amis (e) et collègues (e) : **Krim, Meziani, Mezine, Aziri, Berkane, Taharounte, Sébaoui, Bouhedjra, Kenour, Saidi, Bennassar, Oughaneme, Karar** et en particulier **Bourkache**. Continuons comme ça avec l'entente, avec un notre esprit pour assurer un meilleur environnement dans notre vie professionnelle.*

*Toute la promotion 2014 chimie physique (Cherifi, Mezine, Meziani, Rekeb, Mousli, Oulmas et Krim )merci.*

*Je tiens à exprimer mes remerciements au ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique algérien (MESRS) pour les stages à l'étranger qu'il m'a octroyé pour effectuer cette recherche. Merci également à l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou pour son aide.*



## TABLE DES MATIERES

Dédicace.....	2
Remerciements.....	3
Tables des matières.....	5
Listes des figures et tableaux.....	10
Introduction générale.....	15

### **CHAPITRE 1 : ETAT DE L'ART**

I. Introduction.....	19
II. Les différentes sources d'émission de dioxyde de carbone.....	20
III. Solution pour la réduction de CO <sub>2</sub> dans l'atmosphère.....	23
III.1 Utilisation directe (valorisation sans transformation de CO <sub>2</sub> ).....	24
III.1.1 Captages-Séquestration de CO <sub>2</sub> .....	24
III.1.2 Minéralisation et Carbonatation.....	26
III.1.3 Utilisation de CO <sub>2</sub> comme solvant.....	26
III.1.4 Récupération assistée des hydrocarbures (RAH).....	27
III.2 Utilisation indirecte (valorisation chimique).....	28
III.2.1 L'approche diagonale pour la valorisation du CO <sub>2</sub> .....	29
III.2.2 Exemples de valorisation chimique de CO <sub>2</sub> .....	30
III.2.2.1 Reformage Sec.....	30
III.2.2.2 Thermochimie.....	30
III.2.2.3 Electrolyse.....	31
III.2.2.4 Photo-catalyse et photo-electro-catalyse.....	31
III.2.2.5 Hydrogénation.....	31
III.2.2.6 Méthanation de CO <sub>2</sub> .....	32
IV. Synthèse de méthanol à partir de CO <sub>2</sub> .....	33
IV.1 Utilisation du Méthanol(CH <sub>3</sub> OH).....	35
IV.2 Catalyseurs employés dans la réaction CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> .....	37
IV.2.1 Catalyseurs à base de cuivre.....	38
IV.2.2 Modifications des systèmes catalyseurs.....	38
IV.2.2.1 Méthode de synthèse.....	39

IV.2.2.2	Composition chimique ( support et promoteur) .....	40
IV.2.2.3	Catalyseurs à base de métaux nobles .....	41
IV.3	Aspects mécanistiques .....	42
IV.3.1.	La Voie de Formiate .....	42
IV.3.2	La Voie de Formyl .....	44
IV.4	Aspect thermodynamique de la réaction CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> .....	45
V.	Le CO <sub>2</sub> comme agent oxydant dans la réaction toluène/CO <sub>2</sub> .....	46
V.1	Les composés organiques volatils (COV).....	46
V.1.1	Le toluène .....	46
V.1.2	Alcool benzylique.....	47
V.1.3	Le benzaldéhyde.....	47
V.2	Catalyseurs employés dans la réaction CO <sub>2</sub> /Toluène .....	48
V.2.1	Généralités sur les HPA de Keggin.....	48
V.2.2	Propriétés des hétéropolyanions (HPA).....	50
V.2.2.1	Propriétés thermiques.....	50
V.2.2.2	Propriétés redox.....	51
V.2.2.3	Propriétés acides.....	51
V.2.2.4	Stabilité en solution .....	52
V.2.2.5	Propriétés catalytiques des HPA.....	52
V.2.2.6	Utilisation des HPA dans une réaction de décomposition de l'isopropanol .....	53
VI.	Conclusion.....	54
	Références.....	55

## **CHAPITRE 2 : UTILISATION DE CO<sub>2</sub> COMME SOURCE DE CARBONE**

I.	Introduction.....	64
II.	Synthèses et caractérisations des catalyseurs oxydes .....	67
II.1	Importance de la méthode de synthèse .....	67
II.2	Synthèse des Catalyseurs Oxydes .....	68

II.2.1.1	Synthèse des catalyseurs oxydes supportés.....	69
II.2.2	La méthode synthèse par voie polyol .....	70
II.2.2.1	Synthèse des catalyseurs nano-oxydes par voie polyol.....	71
II.3	Caractérisation physico-chimiques des catalyseurs .....	73
II.3.1	Analyse thermogravimétrique (ATG) .....	73
II.3.1.1	Analyse thermogravimétrique des catalyseurs co-précipités .....	73
II.3.1.2	Analyse thermogravimétrique des catalyseurs polyols .....	76
II.3.2	Analyses élémentaires : la fluorescence x (XRF) .....	78
II.3.3	Microscopie electronique à balayage (MEB) .....	79
II.3.3.1	Analyses MEB-EDX des catalyseurs co-précipités.....	80
II.3.3.2	Morphologie des matériaux synthétisés par co-précipitation .....	82
II.3.3.3	Analyse MEB-EDX des catalyseurs polyols.....	86
II.3.4	Mesure de surface spécifique et porosité.....	89
II.3.4.1	Classification des isothermes d'adsorption et des hystérésis d'adsorption dans la théorie.....	91
II.3.4.2	Isotherme d'adsorption des catalyseurs co-précipités.....	94
II.3.4.3	Isothermes d'adsorption-désorption de la série de catalyseurs polyols .	97
II.3.5	Analyse par diffraction des rayons X (DRX) .....	99
II.3.5.1	Structure des catalyseurs préparés par la méthode co-précipitation .....	100
II.3.5.2	Structure des catalyseurs préparés par la méthode polyol.....	102
II.3.6	Caractérisation par la spectroscopie de photoélectrons X (XPS) .....	104
II.3.6.1	Composition chimique et propriétés de surface des catalyseurs co-précipités.....	105
II.3.6.2	Composition chimique et propriétés de surface des catalyseurs polyols .....	112
II.3.7	Etude de réductibilité .....	118
II.3.7.1	Etude de réductibilité des catalyseurs co-précipités.....	119
II.3.7.2	Etude de réductibilité des catalyseurs polyols .....	120

III. Etude de la réaction d'hydrogénation catalytique du CO <sub>2</sub> .....	121
III.1 Synthèse de méthanol.....	122
III.2 Prétraitement et activation des matériaux catalytiques.....	123
III.3 Conditions et montage pour la réaction CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> .....	124
III.3.1 Etalonnage chromatographique .....	125
III.3.2 Calcul des paramètres de réactivité.....	126
III.4 Etude des catalyseurs co-précipités .....	127
III.4.1 Effet de température sur la réaction CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> .....	127
III.4.2 Effet de la composition des catalyseurs .....	128
III.5 Catalyseurs polyols .....	130
III.5.1 Mise en régime stationnaire du catalyseur et effet de la température .....	130
III.5.2 Effet du débit sur la réaction CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> .....	133
III.5.3 Energie d'activation de l'ensemble des catalyseurs.....	134
III.6 Mécanisme réactionnel .....	135
IV. Conclusions .....	137
Références.....	138

**CHAPITRE 3 : UTILISATION DE CO<sub>2</sub> COMME AGENT OXYDANT**

I. Introduction .....	146
II. Synthèse et caractérisation des catalyseurs de keggin .....	148
II.1 Synthèse des acides et sels de keggin (HPA) .....	148
II.1.1 Synthèse de l'acide H <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> , 12H <sub>2</sub> O (HPMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ).....	148
II.1.2 Synthèse de l'acide H <sub>4</sub> PMo <sub>11</sub> VO <sub>40</sub> , X H <sub>2</sub> O .....	150
II.1.3 Synthèse du sel (NH <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> PMo <sub>11</sub> FeO <sub>39</sub> , XH <sub>2</sub> O.....	151
II.1.4 Synthèse du sel (NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> FePMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> , xH <sub>2</sub> O.....	151
II.2 Caractérisation des catalyseur de Keggin .....	152
II.2.1 Confirmation de la structure de keggin .....	152
II.2.1.1 Analyse Infra-Rouge.....	152
II.2.1.2 Analyse Uv-Visible .....	155

II.2.2	Diffraction des rayons X (XRD) .....	156
II.2.3	Analyse microscopie électronique à balayage (MEB).....	157
II.2.4	Analyse voltampérométrie .....	158
II.2.5	Analyse thermogravimétrie (ATG) .....	160
II.2.6	Test d'acidité des catalyseurs de Keggin .....	162
III.	Réactivité des HPA de Keggin dans la réaction d'oxydation partielle du toluène par le CO <sub>2</sub> .....	164
III.1	Effet de la température de réaction .....	164
III.2	Etude cinétique de la réaction (Toluène/CO <sub>2</sub> ) sur PMo <sub>11</sub> Fe .....	166
III.2.1	Ordres réactionnels .....	166
III.3	Mécanisme et cheminement de l'oxydation partielle du toluène par le CO <sub>2</sub> ...	172
IV.	Conclusion.....	174
	Références.....	175
	Conclusion générale.....	180

## LISTE DES FIGURES ET TABLEAUX

**Chapitre 1 : Etat de l'art**

<b>Figure 1 :</b>	Principales sources du dioxyde de carbone	<b>20</b>
<b>Figure 2 :</b>	Répartition des émissions mondiale de GES par gaz en 2010 selon le potentiel de réchauffement global à 100 ans.	<b>21</b>
<b>Figure 3 :</b>	Evolution de la concentration de CO <sub>2</sub> en ppm depuis 1958 du taux de CO <sub>2</sub> mesuré dans l'air à l'observatoire de Mauna Loa, dite courbe de Keeling.	<b>22</b>
<b>Figure 4 :</b>	Evolution de la température moyenne en surface (entre 1986-2005 et 2081-2100)	<b>23</b>
<b>Figure 5 :</b>	Schéma du procédé de stockage de CO <sub>2</sub> .	<b>25</b>
<b>Figure 6 :</b>	Séquestration du carbone dans la magnésite biogénique et autres minéraux de carbonate de magnésium	<b>26</b>
<b>Figure 7 :</b>	Schéma du principe de récupération assistée de pétrole qui permet d'améliorer la production des gisements d'hydrocarbures en voie d'épuisement.	<b>28</b>
<b>Figure 8 :</b>	Approche diagonale pour la valorisation du CO <sub>2</sub>	<b>30</b>
<b>Figure 9 :</b>	Conversion du CO <sub>2</sub> en produits chimiques et en combustibles par hydrogénation	<b>32</b>
<b>Figure 10 :</b>	Illustration schématique de la production durable de produits chimiques et de carburants à base de CO <sub>2</sub>	<b>33</b>
<b>Figure 11 :</b>	Le méthanol : une plateforme pour la synthèse de produits chimiques	<b>35</b>
<b>Figure 12 :</b>	Synthèse de méthanol par voie de formiate	<b>42</b>
<b>Figure 13 :</b>	Mécanisme de réaction proposé pour l'hydrogénation du CO <sub>2</sub> en méthanol sur une surface de Cu (100)	<b>43</b>
<b>Figure 14 :</b>	Mécanisme d'hydrogénations de CO <sub>2</sub> sur le catalyseur CuO-ZnO-ZrO <sub>2</sub>	<b>44</b>
<b>Figure 15 :</b>	Synthèse de méthanol par voie de formyl	<b>44</b>
<b>Figure 16 :</b>	Les différents types d'atomes d'oxygène dans la structure de keggin	<b>49</b>

**Chapitre 2 : Utilisation de CO<sub>2</sub> comme source de carbone**

<b>Figure 1 :</b>	ATG des supports commerciaux ( Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> et SiO <sub>2</sub> )	<b>74</b>
<b>Figure 2 :</b>	Courbes ATG des catalyseurs Co-précipités: (a) avant calcination (b) après calcination à 500 °C	<b>76</b>

<b>Figure 3 :</b>	Courbes ATG des catalyseurs Polyols: (a) avant calcination (b) après calcination à 500°C.	<b>78</b>
<b>Figure 4 :</b>	Microscopie électronique à balayage de l'alumine et la silice commerciale (a-c) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , (d-f) SiO <sub>2</sub>	<b>81</b>
<b>Figure 5 :</b>	Spectre EDX de la silice et de l'alumine commerciale (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> et SiO <sub>2</sub> )	<b>81</b>
<b>Figure 6 :</b>	Microscopie électronique à balayage des catalyseurs co-précipités (a-c) CZ/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (d-f) CZ/SiO <sub>2</sub> , (j-i) CZ10La/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g-l) CZ10La/SiO <sub>2</sub> , (m-o) CZ10CeO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>	<b>83</b>
<b>Figure 7 :</b>	Spectre et Cartes EDX de CuO-ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<b>84</b>
<b>Figure 8 :</b>	Spectre et Cartes EDX de CuO-ZnO/SiO <sub>2</sub>	<b>84</b>
<b>Figure 9 :</b>	Spectre et Cartes EDX de CuO-ZnO-La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<b>85</b>
<b>Figure 10 :</b>	Spectre et Cartes EDX de CuO-ZnO-La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	<b>85</b>
<b>Figure 11 :</b>	Spectre et Cartes EDX de CuO-ZnO-CeO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>	<b>86</b>
<b>Figure 12 :</b>	Spectre EDX de tous les catalyseurs polyols calcinés.	<b>87</b>
<b>Figure 13 :</b>	Morphologie de sous microscopie électronique à balayage de CuO-ZnO-CeO <sub>2</sub>	<b>88</b>
<b>Figure 14 :</b>	Cartes de distribution des éléments EDX de tous les catalyseurs calcinés (a-d) CuO-CeO <sub>2</sub> , (c-d) ZnO-CeO <sub>2</sub> (e-j) CuO-ZnO-CeO <sub>2</sub> et (h-g) CuO-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<b>89</b>
<b>Figure 15 :</b>	Catégories d'isothermes et d'hystérèses selon l'IUPAC	<b>91</b>
<b>Figure 16 :</b>	Les différents types d'hystérèses selon l'IUPAC	<b>92</b>
<b>Figure 17 :</b>	Isothermes d'adsorption-Désorption de N <sub>2</sub> et Distribution des pores par la méthode BJH des catalyseurs co-précipités.	<b>96</b>
<b>Figure 18 :</b>	Isotherme d'adsorption et désorption d'azote sur les catalyseurs polyols.	<b>98</b>
<b>Figure 19 :</b>	Distribution des pores par la méthode BJH des catalyseurs polyols.	<b>98</b>
<b>Figure 20 :</b>	Spectre DRX des supports commerciaux (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> )	<b>101</b>
<b>Figure 21 :</b>	Diffractogrammes des catalyseurs préparés par Co-précipitation	<b>102</b>
<b>Figure 22 :</b>	DRX des catalyseurs calcines (a) CuO-CeO <sub>2</sub> , (b) ZnO-CeO <sub>2</sub> , (c) CuO-ZnO-CeO <sub>2</sub> , et (d) CuO-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	<b>103</b>
<b>Figure 23 :</b>	Spectres de survol de CuO-ZnO-CeO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>	<b>106</b>
<b>Figure 24 :</b>	Spectres de survole de CuO-ZnO-La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	<b>106</b>
<b>Figure 25 :</b>	Spectre d'oxygène O1s des catalyseurs CuO-ZnO-CeO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>	<b>108</b>
<b>Figure 26 :</b>	Spectre d'oxygène O1s du catalyseur CuO-ZnO-La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	<b>109</b>
<b>Figure 27 :</b>	Spectre du carbone C1s des deux catalyseurs (a) CuO-ZnO-CeO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> et (b) CuO-ZnO-La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	<b>109</b>

<b>Figure 28 :</b>	Spectre du Cuivre Cu 2p des deux catalyseurs CuO-ZnO-CeO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> et CuO-ZnO-La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	<b>110</b>
<b>Figure 29 :</b>	Spectre du zinc Zn 2p des deux catalyseurs CuO-ZnO-CeO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> et CuO-ZnO-La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	<b>111</b>
<b>Figure 30 :</b>	Spectre du silicium Si 1s des deux catalyseurs CuO-ZnO-CeO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> et CuO-ZnO-La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	<b>111</b>
<b>Figure 31 :</b>	Spectre du cérium Ce 3d du catalyseur CuO-ZnO-CeO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>	<b>112</b>
<b>Figure 32 :</b>	Spectre du lanthane La3d du catalyseur CuO-ZnO-La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	<b>112</b>
<b>Figure 33 :</b>	Spectres de survol de CuO-ZnO-CeO <sub>2</sub>	<b>114</b>
<b>Figure 34 :</b>	Spectres de survol de CuO-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<b>114</b>
<b>Figure 35 :</b>	Spectre XPS du cuivre dans les deux catalyseurs (CuO-ZnO-CeO <sub>2</sub> et CuO-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).	<b>115</b>
<b>Figure 36 :</b>	Spectre XPS du Zinc dans CuO-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<b>115</b>
<b>Figure 37 :</b>	Correspond au carbone dans les deux catalyseurs.	<b>116</b>
<b>Figure 38 :</b>	Spectre XPS de l'oxygène (O1s) dans les deux catalyseurs	<b>116</b>
<b>Figure 39 :</b>	Spectre XPS de l'aluminium (Al 2p)	<b>117</b>
<b>Figure 40 :</b>	Spectre XPS du cérium dans CuO-ZnO-CeO <sub>2</sub> .	<b>118</b>
<b>Figure 41 :</b>	Consommation de H <sub>2</sub> en température programmée pour les catalyseurs co-précipités.	<b>119</b>
<b>Figure 42 :</b>	Consommation de H <sub>2</sub> en température programmée pour les catalyseurs polyols	<b>120</b>
<b>Figure 43 :</b>	Les différentes voies de conversion de dioxyde de carbone	<b>121</b>
<b>Figure 44 :</b>	Les produits de la réaction d'hydrogénation de dioxyde de carbone	<b>121</b>
<b>Figure 45 :</b>	Montage réactionnel suivi tout au long de la thèse	<b>126</b>
<b>Figure 46 :</b>	Evolution du taux de transformation global, la sélectivité en méthanol (S <sub>MeOH</sub> ) et la sélectivité en méthane (S <sub>CH<sub>4</sub></sub> ) en fonction de la température de réaction	<b>128</b>
<b>Figure 47 :</b>	Performances Catalytiques des catalyseurs co-précipités en fonction des températures à P= 1 atm	<b>129</b>
<b>Figure 48 :</b>	Sélectivité du méthanol en fonction de la conversion à différentes températures sur le catalyseur CuO-ZnO-La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> .	<b>129</b>
<b>Figure 49 :</b>	Conversion de CO <sub>2</sub> en fonction du temps de réaction. Conditions de réaction : CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> = 1/9, T=240°C, débit=1L.h <sup>-1</sup> et P = 1 atm.	<b>131</b>
<b>Figure 50 :</b>	Evolution de taux de transformation global en fonction du temps pour les différentes températures sur CuO-ZnO-CeO <sub>2</sub>	<b>132</b>

<b>Figure 51 :</b>	Conversion de CO <sub>2</sub> et sélectivité des produits en fonction de la température de réaction sur catalyseur CuO-ZnO-CeO <sub>2</sub> : débit=1L.h <sup>-1</sup> et P = 1 atm	<b>133</b>
<b>Figure 52 :</b>	L'effet du débit sur: la Conversion de CO <sub>2</sub> et la sélectivité en CH <sub>3</sub> OH et CH <sub>4</sub> à 230°C.	<b>134</b>
<b>Figure 53 :</b>	Diagramme d'Arrheniusdes catalyseurs coprécipités. Conditions de réaction: débit = 1,3Lh <sup>-1</sup> , P = 1 bar, CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> = 1/9 (rapport molaire).	<b>135</b>
<b>Figure 54 :</b>	Diagramme d'Arrhenius des catalyseurs polyol ; Conditions de réaction : débit = 1,3Lh <sup>-1</sup> , P = 1 bar, CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> = 1/9 (rapport molaire).	<b>135</b>
<b>Figure 55 :</b>	Mécanisme de formation du méthanol à partir du CO <sub>2</sub>	<b>136</b>
<b>Schéma 1 :</b>	Etapas de synthèse par co-précipitation.	<b>70</b>
<b>Schéma 2 :</b>	Protocole de calcination des catalyseurs synthétisés.	<b>71</b>
<b>Schéma 3 :</b>	Paliers des températures respectées durant les étapes de synthèse Polyol	<b>73</b>
<b>Schéma 4 :</b>	Etapas de synthèse des nano-oxydes par voie polyol	<b>73</b>
<b>Tableau 1 :</b>	Composition chimique avec l'analyse Fluorescence X	<b>79</b>
<b>Tableau 2 :</b>	Résultats BET des catalyseurs à base de c et de zinc	<b>93</b>
<b>Tableau 3 :</b>	propriétés morphologiques et structurelles des catalyseurs	<b>100</b>
<b>Tableau 4 :</b>	Tailles moyennes des cristallites mesurées par la loi de Scherrer	<b>102</b>
<b>Tableau 5 :</b>	Eléments présents à la surface détermines par l'analyse XPS dans les catalyseurs Co-précipités.	<b>107</b>
<b>Tableau 6 :</b>	Eléments présents à la surface déterminée par l'analyse XPS dans les catalyseurs Polyols.	<b>117</b>
<b>Tableau 7 :</b>	Performances catalytiques des catalyseurs CuO-ZnO-La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> et CuO-ZnO-CeO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>	<b>130</b>
<b>Tableau 8 :</b>	Influence de la température sur la réactivité de CO <sub>2</sub> sur le CuO-ZnO-CeO <sub>2</sub>	<b>132</b>

### Chapitre 3 : Utilisation de CO<sub>2</sub> comme agent oxydant

<b>Figure 1 :</b>	Etapas essentielles dans la synthèse des catalyseurs HPA de Keggin	<b>149</b>
<b>Figure 2 :</b>	Structure des HPA de Keggin	<b>153</b>
<b>Figure 3 :</b>	Spectre Infra-Rouge des catalyseur de Keggin	<b>154</b>
<b>Figure 4 :</b>	Spectres UV des catalyseurs de Keggin	<b>156</b>
<b>Figure 5 :</b>	Diffractogrammes des catalyseurs HPA de Keggin	<b>157</b>
<b>Figure 6 :</b>	Microscopie électroniques à balayage de : a) HPMo <sub>12</sub> ; b) FePMo <sub>12</sub> ; c) HPMo <sub>11</sub> V; d) PMo <sub>11</sub> Fe	<b>158</b>

<b>Figure 7 :</b>	Voltamétrie cycliquedes des HPA (a) : $\text{HPMo}_{12}$ ; (b) : $\text{FePMo}_{12}$ ; (c) : $\text{HPMo}_{11}\text{V}$ et (d) : $\text{PMo}_{11}\text{Fe}$ .	<b>160</b>
<b>Figure 8 :</b>	Les profils ATG des catalyseurs de keggin (a): $\text{HPMo}_{12}$ ; (b): $\text{HPMo}_{11}\text{V}$ ; (c): $\text{FePMo}_{11}$ ; (d): $\text{PMo}_{11}\text{F}$	<b>161</b>
<b>Figure 9 :</b>	Variation de la vitesse en fonction de la pression partielle de Toluène à pression constante de $\text{CO}_2$	<b>168</b>
<b>Figure 10 :</b>	Variation de la vitesse en fonction de la pression partielle de $\text{CO}_2$ à pression de toluène constante	<b>169</b>
<b>Figure 11 :</b>	Ordre de réaction par rapport au toluène	<b>169</b>
<b>Figure 12 :</b>	Ordre de réaction par rapport au dioxyde de carbone	<b>170</b>
<b>Figure 13 :</b>	Effet du temps de contact sur les sélectivités relatives dans l'oxydation partielle du toluène à $200^\circ\text{C}$ sur $\text{PMo}_{11}\text{Fe}$ : a) $\gamma$ ; b) $1/\gamma$ .	<b>171</b>
<b>Figure 14 :</b>	Effet de la température de réaction sur les sélectivités dans l'oxydation partielle du toluène sur $\text{PMo}_{11}\text{Fe}$	<b>171</b>
<b>Figure 15 :</b>	Diagramme d'Arrhenius pour la détermination de l'énergie d'activation	<b>172</b>
<b>Figure 16:</b>	Mécanisme proposé pour l'oxydation partielle du toluène sur les centres $\text{M}=\text{O}$	<b>173</b>
<b>Figure 17 :</b>	Mécanisme d' Hydro-désalkylation du Toluène	<b>174</b>
<b>Tableau 1 :</b>	<b>Les principales bandes d'adsorption IR des HPA de Keggin.</b>	<b>155</b>
<b>Tableau 2 :</b>	Bandes d'absorption UV observées dans les HPA de Keggin étudiés	<b>155</b>
<b>Tableau 3 :</b>	Activité catalytique des catalyseurs à différentes températures dans la décomposition de l'isopropanol.priétés morphologiques et structurelles des catalyseurs	<b>163</b>
<b>Tableau 4 :</b>	Effet de la température de réaction sur l'oxydation partielle du toluène avec du $\text{CO}_2$ sur des polyoxométalates	<b>164</b>



# ***INTRODUCTION GENERALE***

## INTRODUCTION GENERALE

Naturellement, le CO<sub>2</sub> fait partie du cycle du carbone sur la planète et s'avère à cet égard un élément crucial pour ce cycle, il joue un rôle primordial dans les procédés vitaux des êtres vivants et des plantes. Les activités humaines ont émis tant de CO<sub>2</sub> que ce cycle n'est plus capable de fonctionner de manière équilibrée. Ces émissions de CO<sub>2</sub> qui proviennent principalement du secteur industriel et de la production d'énergie, pourraient être exploitables en tant que matières premières lorsque les systèmes de captage de CO<sub>2</sub> seront efficaces. L'enjeu principal de la réduction des émissions de CO<sub>2</sub> par valorisation consiste donc à trouver de nouvelles applications du CO<sub>2</sub> et d'aller bien au-delà des quantités CO<sub>2</sub> valorisées aujourd'hui ; en particulier à trouver des technologies de rupture qui permettraient d'ouvrir des applications à grande échelle, tout en s'assurant de leur impact positif sur l'environnement. A l'heure actuelle, le principal levier pour réduire les émissions de CO<sub>2</sub> consiste à agir en amont en augmentant l'efficacité énergétique des procédés ou en substituant les combustibles actuels (pétrole, gaz, charbon) par des combustibles moins carbonés (éthanol, méthanol, méthane, hydrogène). Le deuxième levier consiste à agir en aval en captant le CO<sub>2</sub> des fumées de combustion puis en le stockant de manière pérenne. Le troisième levier consiste à capter le CO<sub>2</sub> et à le réutiliser, avec ou sans transformation. Cette réutilisation du CO<sub>2</sub>, qui s'apparente à du recyclage du carbone, est considérée comme une valorisation quand elle crée de la valeur ajoutée. L'utilisation du CO<sub>2</sub> comme matière première n'est pas une idée nouvelle et de nombreux travaux de recherche datant des années 80 tentent d'aboutir à des voies de synthèse innovantes. La demande mondiale en énergie croissante et la diminution de la disponibilité des ressources fossiles ont permis un regain d'intérêt des travaux sur le CO<sub>2</sub> est à nouveau envisagé comme une nouvelle source de carbone. Ainsi, de nombreux projets voient le jour et les grandes puissances industrielles sont à l'initiative de projets pilotes les plus avancés en particulier pour la production de carburants de synthèse par voies de valorisation du CO<sub>2</sub>. L'hydrogénation du CO<sub>2</sub> est une des voies de valorisation du CO<sub>2</sub> les plus étudiées. L'objectif est d'améliorer les étapes du procédé telles que la production de dihydrogène de manière décarbonnée, la réaction RWGS, la synthèse Fischer-Tropsch ou la conversion de méthanol en oléfines. De nombreuses équipes de recherche à l'échelle mondiale travaillent sur le procédé d'hydrogénation du CO<sub>2</sub>, principalement pour produire des carburants liquides ainsi que des produits chimiques.

Face aux problèmes décrits ci-dessus, il s'avère nécessaire de rechercher des procédés par lesquels le dioxyde est valorisé en limitant les émissions des polluants atmosphériques.

Dans cette thèse seront présentées deux principales voies de valorisation chimique de CO<sub>2</sub> à savoir l'utilisation de CO<sub>2</sub> comme source de carbone pour produire du méthanol (hydrogénation catalytique) et son utilisation comme agent oxydant pour la fonctionnalisation du toluène qui est un composé organique volatile (COV) en alcool benzylique et en benzaldéhyde, composé largement utilisés comme intermédiaires ou comme solvants dans diverses industries: textile, matières colorantes et chimie en général, détergents, parfums, agroalimentaire, produits cosmétiques, peintures et vernis.

Le manuscrit est structuré en trois chapitres :

- Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique portant sur l'hydrogénation catalytique de CO<sub>2</sub> en méthanol qui est à la fois un intermédiaire pour l'industrie chimique et un produit à valeur énergétique et son utilisation comme agent oxydant doux pour l'activation de la liaison C-H des hydrocarbure.
- Le deuxième chapitre comporte la description de la méthode de préparation des catalyseurs à base de cuivre et de zinc préparés par co-précipitation et par voie polyol suivie des résultats de leurs caractérisations par différentes techniques physicochimiques telles que la diffraction des rayons X (DRX), les analyses thermiques et gravimétriques (ATD/ATG), Microscopie Electronique à Balayage (MEB) associée à la microanalyse par Energie Dispersive de rayons X (EDX), spectroscopie photo électronique par rayons X et la mesure des surfaces de BET. Les résultats des activités catalytiques de la réaction d'hydrogénation de CO<sub>2</sub> en méthanol sont aussi rapportés dans ce chapitre.
- Le troisième chapitre porte sur la synthèse et la caractérisation physicochimique (FT-IR, UV-visible, MEB, XRD, TGA et Voltampérométrie cyclique, test d'acidité) des catalyseurs hétéropolyanioniques de type Keggin ainsi que l'étude de leurs performances catalytiques dans la réaction d'oxydation partielle du toluène en alcool benzylique et en benzaldéhyde.

Une conclusion générale résumera les principaux résultats obtenus dans le cadre de ce travail ainsi que les perspectives envisagées.

# *CHAPITRE 1 : ETAT DE L'ART*

*Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique portant sur l'hydrogénation catalytique de CO<sub>2</sub> en méthanol qui est à la fois un intermédiaire pour l'industrie chimique et un produit à valeur énergétique. Le CO<sub>2</sub> est aussi utilisé comme agent oxydant pour l'activation de la liaison C-H des hydrocarbures*

## I. INTRODUCTION

Le dioxyde de carbone, communément appelé gaz carbonique ou anhydride carbonique, est le déchet ultime de la combustion des hydrocarbures, tels que le pétrole ou le gaz naturel, mais aussi de toute autre activité industrielle utilisant des ressources fossiles. Ce gaz inerte, s'accumule dans l'atmosphère et, en tant que gaz à effet de serre, participe au réchauffement climatique. Si la réduction des émissions de CO<sub>2</sub> un enjeu environnemental de premier plan, son utilisation en tant que matière première et comme source de carbone, est un défi majeur pour la recherche scientifique. Ce produit, de basse énergie, a une réactivité très faible. Pour cela, les chimistes doivent mettre en place un procédé capable d'apporter suffisamment d'énergie à la molécule de CO<sub>2</sub> pour la convertir en carburant ou en molécules plateformes pour l'industrie chimique.

Ce n'est pas simple tant cette molécule est réfractaire à sa transformation, mais il n'est pas impossible qu'à l'avenir, si on y consacre les moyens nécessaires, et mettre à la disposition des chercheurs les technologies qui permettent d'utiliser le CO<sub>2</sub> comme source de carbone pour préparer à grande échelle des carburants non polluants tel que le méthane ou le méthanol (un carburant liquide).

Aujourd'hui les scientifiques sont appelés à jouer un rôle majeur dans le développement de cette nouvelle économie à CO<sub>2</sub>, qui n'est pas encore pour demain mais qui constitue une perspective fascinante.

Convertir du dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) pour obtenir le méthanol, molécules de base pour l'industrie chimique, pétrochimique et pharmaceutique ou encore comme carburants : c'est le défi de notre équipe de recherche «Réactivité de Surface» à l'UMMTO, dont les travaux font l'objet de plusieurs publications et communications nationales et internationales. La valorisation de ce gaz à effet de serre en composés chimiques réutilisables est une alternative prometteuse à la chimie.

Pour des considérations environnementales et économiques, l'industrie chimique et pétrochimique envisage de plus en plus de remplacer le pétrole qu'elle emploie en abondance par d'autres matières premières, plus durables : le CO<sub>2</sub>, pourrait alors être propulsé au rang de nouvelle matière première de la chimie verte.

## II. LES DIFFÉRENTES SOURCES D'ÉMISSION DE DIOXYDE DE CARBONE

Les sources d'émissions de dioxyde de carbone sont à la fois naturelles et humaines. Les sources naturelles incluent la décomposition de la matière organique, le rejet océanique, volcanique et la respiration. Les sources humaines proviennent d'activités (industrie et le transport) telles que l'utilisation de combustibles fossiles, comme le charbon, le pétrole et le gaz naturel (Figure 1).



**Figure 1** : Principales sources de dioxyde de carbone

En raison des activités humaines, la concentration atmosphérique de dioxyde de carbone a considérablement augmenté depuis la révolution industrielle, atteignant de nos jours des niveaux dangereux. Les émissions de dioxyde de carbone d'origine humaine sont beaucoup plus faibles que les émissions d'origine naturelle, mais elles ont perturbé l'équilibre naturel existant depuis des milliers d'années avant l'influence de l'être humain.

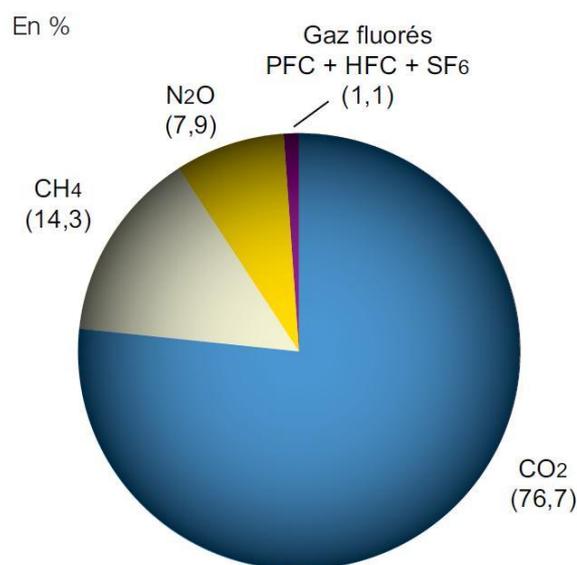
Il existe un grand nombre de gaz à effet de serre naturellement présents dans l'atmosphère mais dont la concentration varie du fait des activités humaines (Figure 2). Leurs impacts sur le climat dépendent de leur capacité à absorber et émettre du rayonnement infrarouge, de leur concentration dans l'atmosphère et de leur durée de vie.

\* Le dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) représente près de 76,7 % des émissions de gaz à effet de serre d'origine anthropique. Il est principalement issu de la combustion des énergies fossiles (pétrole, charbon) et de la biomasse.

\* Le protoxyde d'azote ( $\text{N}_2\text{O}$ ) représente 7,9 % des émissions. Il provient des activités agricoles, de la combustion de la biomasse et des produits chimiques comme l'acide nitrique.

\* Le méthane ( $\text{CH}_4$ ) représente 14,3 % des émissions. Il est essentiellement généré par l'agriculture (rizières, élevages). Une partie des émissions provient de la production et de la distribution de gaz et de pétrole, de l'extraction du charbon, de leur combustion et des décharges.

Les gaz fluorés (HFC, PFC,  $\text{SF}_6$ ) représentent 1,1 % des émissions. Ces gaz sont utilisés dans les systèmes de réfrigération et employés dans les aérosols et les mousses isolantes. Les PFC et le  $\text{SF}_6$  sont utilisés dans l'industrie des semi-conducteurs. Les gaz fluorés ont un pouvoir de réchauffement 1 300 à 24 000 fois supérieur à celui du dioxyde de carbone et une très longue durée de vie. C'est pourquoi ils représentent un réel danger malgré la modeste part qu'ils représentent dans les émissions totales de GES.

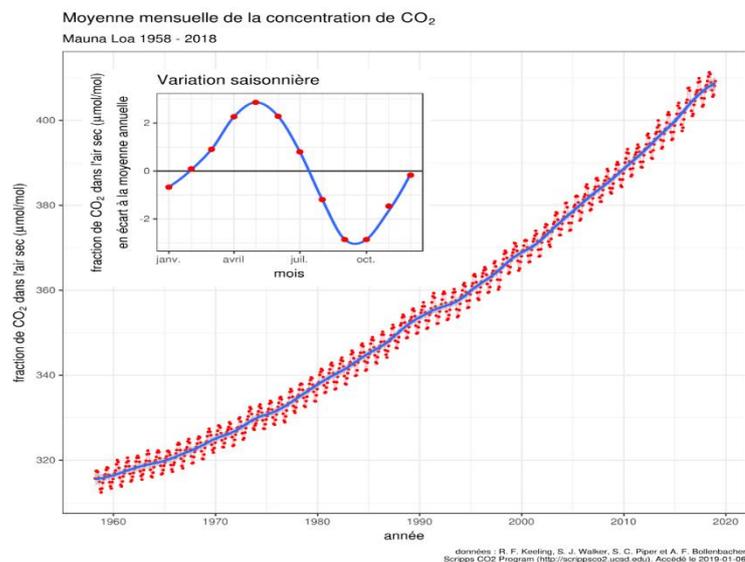


**Figure 2 :** Répartition des émissions mondiale de GES par gaz en 2010 selon le potentiel de réchauffement global à 100 ans

En septembre 2016, l'atmosphère terrestre en contenait à une concentration de 401 ppmV (parties par million en volume), soit 0,0401 % [1]. En 2009, cette concentration atteignait précisément 386 ppmV [2], contre seulement 283,4 ppmV en 1839 d'après les carottes de glace prélevées dans la région du cap Poinsett dans l'Antarctique [3], soit une augmentation globale d'environ 42 % en 177 ans [4]. En 2017, avec 405 ppmV, il a dépassé un taux jamais atteint depuis 800 000 ans [5].

Le CO<sub>2</sub> est un gaz à effet de serre bien connu, transparent en lumière visible mais absorbant dans le domaine infrarouge, de sorte qu'il tend à bloquer la réémission vers l'espace de l'énergie thermique reçue au sol sous l'effet du rayonnement solaire ; il serait responsable de 26 % de l'effet de serre à l'œuvre dans notre atmosphère (la vapeur d'eau en assurant 60 %) [6], où l'augmentation de sa concentration serait en partie responsable du réchauffement climatique constaté à l'échelle de notre planète depuis les dernières décennies du XXe siècle. Certes que la planète possède plusieurs réservoirs naturels de CO<sub>2</sub>, tel que l'atmosphère, les océans, la biosphère et le sol. Cependant les émissions anthropogéniques sont trop élevées et ont créé un déséquilibre entre les émissions et la consommation de CO<sub>2</sub>.

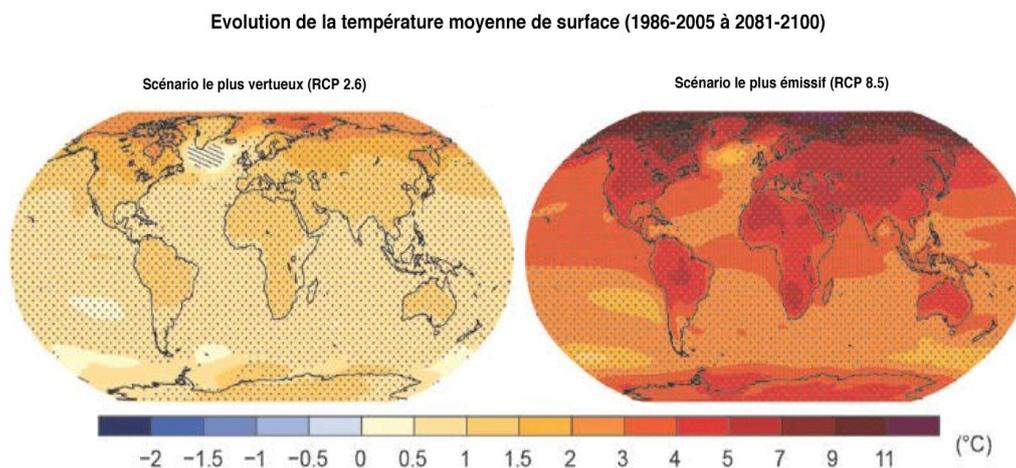
Comme le montre la **Figure 3**, la concentration de CO<sub>2</sub> ne cesse d'augmenter dans l'atmosphère au cours des années pour atteindre le seuil de 450 ppm bien avant l'horizon 2100 si aucune mesure supplémentaire n'est prise à l'échelle mondiale [7]. Cette teneur maximale est imposée par le groupe intergouvernemental d'experts sur la révolution du climat(GIEC) [8]. Malheureusement, c'est notre planète qui est la plus affectée.



**Figure 3 :** Evolution de la concentration de CO<sub>2</sub> en ppm depuis 1958 du taux de CO<sub>2</sub> mesuré dans l'air à l'observatoire de Mauna Loa, dite courbe de Keeling [7].

A cause de cette augmentation de CO<sub>2</sub>, la température sur la planète augmente, la **figure 4**, résume deux cas, à gauche le scénario le plus encourageant qui montre une bonne diminution des émissions annuelle de CO<sub>2</sub> indique tout de même la hausse de température à la surface de la terre entre les périodes 1986-2005 et 2081-2100 serait comprise entre 2.6°C et 4.8°C, pour le scénario le plus émissif en terme de gaz à effet de serre. Du côté

droit, avec le scénario le plus catastrophique qui ne suppose aucun changement sur les émissions de CO<sub>2</sub>, avec une augmentation constante de la consommation des énergies primaire et donc émissions de CO<sub>2</sub>, les températures annuelles augmenteront très fortement sur les continents de 5 à 7°C en moyenne, et de plus de 11°C au pôle nord d'ici 2100.



**Figure 4 :** Evolution de la température moyenne en surface (entre 1986-2005 et 2081-2100)[9].

### III. SOLUTION POUR LA REDUCTION DE CO<sub>2</sub> DANS L'ATMOSPHERE

Différentes solutions ont été proposées, pour une réduction des émissions et la valorisation de dioxyde de carbone.

**La valorisation sans transformation**, où le CO<sub>2</sub> est utilisé pour ses propriétés physiques. C'est le cas dans la récupération assistée des hydrocarbures, où le gaz est réinjecté dans les puits de pétrole et « chasse » celui-ci, permettant d'épuiser le gisement. Environ 50 Mt CO<sub>2</sub> par an sont utilisées dans ces opérations « Les projets de captage-stockage dans le monde ». D'autre part, des utilisations industrielles sont déjà en cours : les bulles des boissons gazeuses, la neige carbonique des extincteurs, les liquides réfrigérants. Le CO<sub>2</sub> est utilisé également dans l'industrie pharmaceutique ou le traitement des eaux. Sous sa forme « supercritique » (entre liquide et gaz), le CO<sub>2</sub> permet de produire des solvants. Quelque 20 Mt CO<sub>2</sub> par an sont utilisées dans tous ces secteurs.

**La valorisation chimique**, par réaction avec un autre composant. Le CO<sub>2</sub> est aujourd'hui essentiellement présent (quelque 100 Mt CO<sub>2</sub> par an) dans la production d'urée, une substance

très utilisée en agriculture comme engrais azoté. Le CO<sub>2</sub> permet aussi de produire de l'acide salicylique, un médicament dont dérive l'aspirine. Il entre aussi dans le processus de fabrication des polycarbonates, une matière plastique très performante (verres optiques, CD et DVD, lentilles...), et des poly-méthanes (mousses, caoutchoucs...). Des recherches sont avancées en matière de minéralisation et carbonations, notamment pour durcir le béton. Mais surtout, les chercheurs mettent beaucoup d'espoir dans la production de produits à valeur énergétique, c'est-à-dire du méthanol, de l'acide formique et en bout de chaîne des carburants, grâce à un large éventail de procédés (hydrogénation, reformage, électrolyse, photo-électro-catalyse, thermochimie). Les volumes seraient potentiellement très importants mais les processus exigent de l'hydrogène, qui devrait alors être produit sans émissions de CO<sub>2</sub> (ce qui est très coûteux). C'est le même problème dans la réaction de « méthanation » : le CO<sub>2</sub> peut être combiné à l'hydrogène pour former du méthane, c'est-à-dire du gaz naturel. Mais il faudrait que le prix de la tonne de CO<sub>2</sub> s'envole, pour que ce procédé devienne économiquement rentable.

**La valorisation biologique**, par photosynthèse au sein d'organismes biologiques, comme les micro-algues dont la croissance nécessite d'importantes quantités de CO<sub>2</sub>. La culture de micro-algues est aujourd'hui à un stade commercial, avec de petites productions à haute valeur ajoutée, comme les pigments et l'oméga 3.

### III.1 UTILISATION DIRECTE (VALORISATION SANS TRANSFORMATION DE CO<sub>2</sub>)

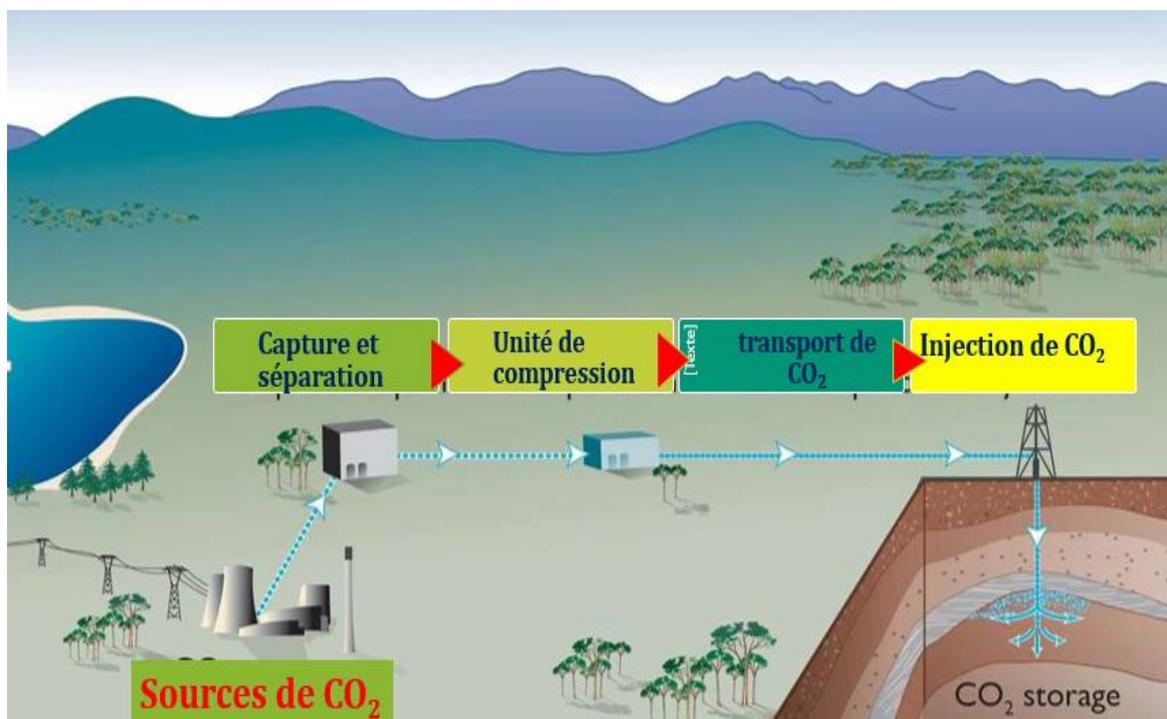
#### III.1.1 CAPTAGES-SÉQUESTRATION DE CO<sub>2</sub>

Le captage du dioxyde de carbone consiste en sa récupération en sortie des procédés industriels fortement émetteurs tels que les aciéries, les cimenteries, ou les centrales électriques utilisant des combustibles fossiles. Cependant, le CO<sub>2</sub> rejeté étant généralement peu concentré et mélangé avec d'autres gaz, il a fallu adapter les techniques de captage afin de récupérer du CO<sub>2</sub> avec une pureté aux alentours de 95-99%. Selon les estimations, cette technique permettrait de capter 90% des émissions des plus gros émetteurs de CO<sub>2</sub> dans le monde et ainsi de réduire de 19% les émissions de gaz à effet de serre d'ici à 2050 [10].

Le captage-stockage du CO<sub>2</sub> pourrait être une solution de transition acceptable pour diminuer les rejets de gaz à effet de serre à l'atmosphère en attendant l'avènement de moyens de production nouveaux sans émissions de CO<sub>2</sub>. Un complexe de CCS (captage

et stockage du CO<sub>2</sub>) est une chaîne d'activités qui comprend différents maillons successifs : captage, transport, injection et stockage. Le captage et le stockage géologique du CO<sub>2</sub> consiste à capter le CO<sub>2</sub> produit par les installations industrielles avant son rejet à l'atmosphère et à le réinjecter dans des structures géologiques adéquates pour l'y stocker sur des périodes de temps longues. Il concerne les sources stationnaires centralisées de CO<sub>2</sub> principalement la production d'énergie à partir de combustibles fossiles et l'industrie lourde à l'exclusion d'une autre source importante de CO<sub>2</sub>. Actuellement il existe quatre projets de captage-transport-stockage opérationnels dans le monde dont trois injectent dans des aquifères salins le dioxyde de Carbone capté, installation de production de gaz naturel : Sleipner et Snohvit au large de la Norvège et In Salah en Algérie et en France il existe notamment depuis 2010 un pilote industriel de TOTAL à Lacq qui est le projet de captage-transport-Stockage de CO<sub>2</sub> en Europe.

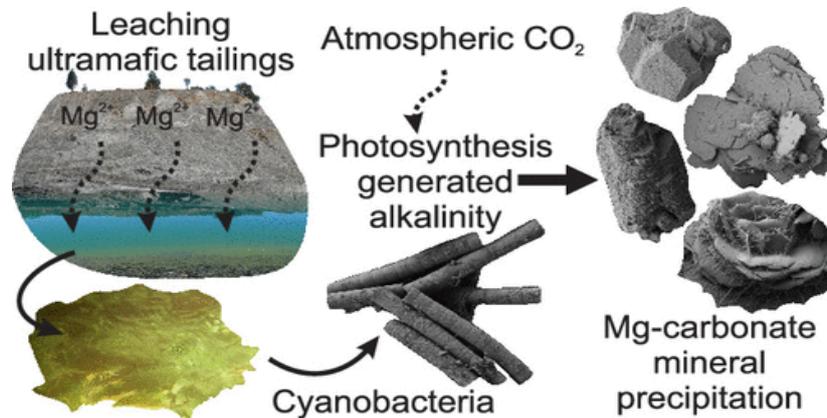
En ce qui concerne le captage, il y a trois grandes familles de procédés pour les centrales de production d'électricité : précombustion, postcombustion et oxycombustion chacune ayant plusieurs variantes. La [figure 5](#), montre les étapes suivies pour le captage-stockage du CO<sub>2</sub>.



**Figure5** : Schéma du procédé de stockage de CO<sub>2</sub>.

### III.1.2 MINÉRALISATION ET CARBONATATION

Ces dernières années, la minéralisation du  $\text{CO}_2$  associée systématiquement au stockage du  $\text{CO}_2$  et à la production de produits commerciaux, couplant ainsi environnement et l'économie [11-12].



**Figure 6** : Séquestration du carbone dans la magnésite biogénique et autres minéraux de carbonate de magnésium [12].

La minéralisation ex-situ permet de convertir via différentes voies le dioxyde de carbone par carbonatation en carbonate solide inorganique tels que  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et  $\text{NaHCO}_3$  en le faisant réagir avec des réactifs sous forme minérale ou de sels. Ainsi le  $\text{CO}_2$  est stocké sous forme de matériaux stables. Pour cela, le dioxyde de carbone est dissout sous forme d'ions hydrogencarbonates ( $\text{HCO}_3^-$ ) ou d'ions carbonates ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) et réagit sous forme ionique avec les cations issus de la dissolution de minéraux ( $\text{Ca}^{2+}$  ou  $\text{Na}^+$ ) dans la phase aqueuse. Les réactions de minéralisation sont détaillées dans la référence [13].

En produisant de la soude, les procédés mettent en jeu des produits chlorés à valoriser. Et selon le support de minéralisation utilisé, le produit de réaction n'est pas le même. C'est pourquoi les trois procédés développés n'impliquent pas les mêmes consommables et produits. D'autres explications meilleures sur les utilisations de  $\text{CO}_2$  sont bien apportées dans les travaux de revues les plus récents [13].

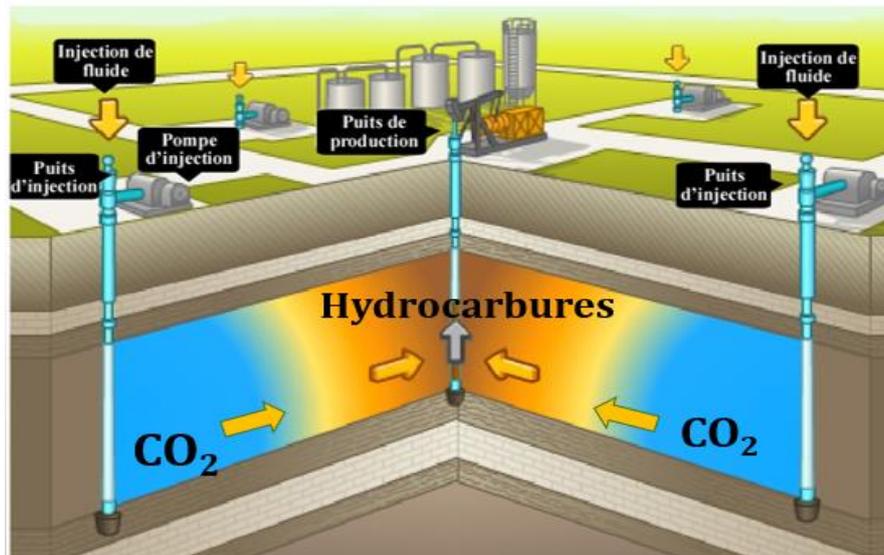
### III.1.3 UTILISATION DE $\text{CO}_2$ COMME SOLVANT

L'utilisation de  $\text{CO}_2$  supercritique comme solvant est une alternative industrielle majeure à l'utilisation de solvants organiques. A l'état supercritique, le  $\text{CO}_2$  devient un solvant naturel permettant de diminuer l'utilisation de solvants chimiques, cette

technologie ouvre de nouvelles applications dans de nombreux domaines. Le dioxyde de carbone, sous haute pression et à température légèrement supérieure à l'ambiante, n'est ni solide, ni liquide, ni gazeux : c'est fluide en phase supercritique. Il présente alors des propriétés remarquables, comme solvant non polaire (voisin de celui de l'hexane) : Il est désormais largement utilisé comme solvant dans l'agro-alimentaire. Solvant considéré comme « vert », le CO<sub>2</sub> supercritique présente l'avantage d'être totalement neutre, non toxique, non polluant et non inflammable. Il est largement disponible à bas prix et peut être mis en œuvre à des températures ambiantes. De plus, il est produit en grande quantité par l'industrie, la plupart étant actuellement rejeté faute d'utilisation. Il est donc largement disponible à haute pureté et à très bas prix.

### III.1.4 RÉCUPÉRATION ASSISTÉE DES HYDROCARBURES (RAH)

Le CO<sub>2</sub> est depuis longtemps utilisé pour ses propriétés physiques, donc sans transformation chimique : pour la récupération assistée des hydrocarbures (EOR pour *Enhanced Oil Recovery*). La récupération assistée du pétrole (EOR-CO<sub>2</sub>), l'industrie pétrolière recourt déjà depuis plusieurs décennies à l'injection de CO<sub>2</sub> dans les gisements pour améliorer la récupération des Hydrocarbures. Elle a ainsi acquis une expérience significative dans l'exploitation de gisements naturels de CO<sub>2</sub>, la manipulation du CO<sub>2</sub>, son transport et son injection dans le sous-sol. Les techniques mises en œuvre depuis le début des années 1950 ont permis de doubler le taux de récupération du pétrole en place dans les gisements, permettant d'augmenter la quantité d'hydrocarbures extraits d'un gisement pétrolier. Intervenant souvent après les récupérations dites « primaire » et « secondaire » durant lesquelles 20 à 40% du pétrole initialement présent est extrait, elle permet de prolonger l'exploitation de réservoirs matures et d'augmenter la récupération à hauteur de 30% à 60% du pétrole initialement présent, soit jusqu'à 20% en plus que l'extraction d'origine. Sauf cas particulier où l'injection du CO<sub>2</sub> est couplée à un procédé de stockage dans le gisement, une grande partie du CO<sub>2</sub> injecté retourne dans l'atmosphère. Le principal intérêt environnemental de l'EOR-CO<sub>2</sub> réside donc dans le fait d'utiliser du CO<sub>2</sub> capté dans les fumées industrielles plutôt que du CO<sub>2</sub> extrait de gisements naturels.



**Figure 7 :** Schéma du principe de récupération assistée de pétrole qui permet d'améliorer la production des gisements d'hydrocarbures en voie d'épuisement

L'injection d'autres gaz, miscibles ou non (gaz naturel, azote ou  $\text{CO}_2$ ), qui se dilatent dans le réservoir et y maintiennent la pression (la viscosité du pétrole est réduite lorsque le gaz est miscible) ; qui est largement utilisée avec du  $\text{CO}_2$  provenant de stockages naturels et un projet utilise du  $\text{CO}_2$  capté de fumées industrielles à heure actuelle (Projet Weyburn).

### III.2 UTILISATION INDIRECTE (VALORISATION CHIMIQUE)

Le  $\text{CO}_2$  est par conséquent un élément fondamental du cycle du carbone sur notre planète. Au lieu d'être stocké, le  $\text{CO}_2$  peut également être utilisé en tant que matière première et comme source potentielle de carbone et d'oxygène [14] comme elle est considérée comme un puits thermodynamique. Il est malheureusement la forme oxydée la plus stable du carbone et vouloir le réduire coûtera très cher. Certains proposent d'aller jusqu'au méthanol ou au DME, exemples de voies de recherche pour la revalorisation de  $\text{CO}_2$  en carburant : hydrogénation catalytique, réduction électrochimiques et aussi réduction photochimique.

#### III.2.1 L'APPROCHE DIAGONALE POUR LA VALORISATION DU $\text{CO}_2$

De manière générale, l'état de l'art de la valorisation du  $\text{CO}_2$  par voie chimique, électrochimique ou photochimique peut être représenté par la figure 8. Selon cette

représentation, l'utilisation du CO<sub>2</sub> est décrite selon deux axes principaux : l'axe des abscisses représente la fonctionnalisation du centre carboné du CO<sub>2</sub> à travers la formation de liaisons C-O, C-N, C-C, etc. En ordonnée est présentée la réduction dite directe du CO<sub>2</sub>, c'est-à-dire les produits issus de la réduction du centre carboné tels que l'acide formique, le formaldéhyde, le méthanol et le méthane. Ces produits sont de plus hautes valeurs énergétiques que le CO<sub>2</sub> et entrent dans la catégorie des carburants artificiels. Cependant, les fonctions classiques de la chimie organique telles que les acides carboxyliques, les amides, les éthers, etc., ne peuvent pas être synthétisées à partir d'un seul de ces deux axes. Actuellement ces produits sont obtenus par oxydation ménagée des hydrocarbures, et donc par la pétrochimie. Généralement, cela implique des réactions multi-étapes coûteuses énergétiquement. Par ailleurs, en partant d'hydrocarbures, les produits obtenus sont nécessairement plus pauvres énergétiquement puisqu'ils sont intrinsèquement issus de réactions d'oxydation. L'approche diagonale de recyclage du CO<sub>2</sub> consiste à combiner les approches verticales et horizontales afin de développer de nouvelles réactions catalytiques pour utiliser le CO<sub>2</sub> comme source carbonée, permettant de former ces différentes fonctions chimiques. À l'heure actuelle, les procédés développés à l'échelle industrielle se situent soit sur l'axe horizontal soit sur l'axe vertical tandis que les réactions diagonales ne sont encore développées qu'à une échelle de laboratoire, ce qui laisse néanmoins des perspectives très encourageantes pour les prochaines années avec l'intérêt grandissant pour l'utilisation du CO<sub>2</sub> au sein de la communauté scientifique.

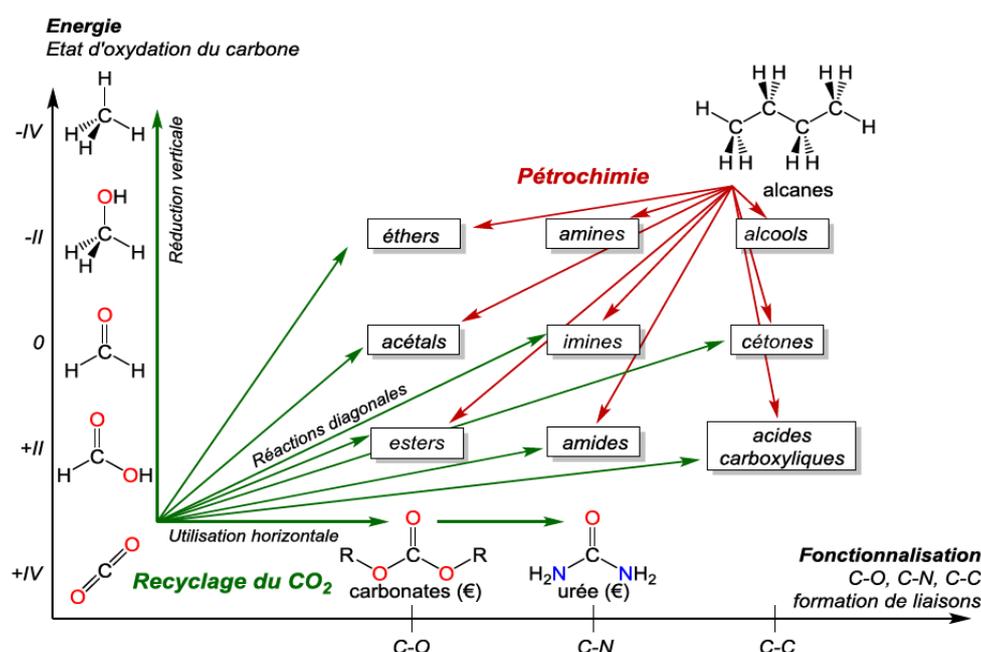


Figure 8 : Approche diagonale pour la valorisation du CO<sub>2</sub> [15].

## III.2.2 EXEMPLES DE VALORISATION CHIMIQUE DE CO<sub>2</sub>

### III.2.2.1 REFORMAGE SEC

Le reformage à sec [16, 17] consiste à produire du gaz de synthèse (H<sub>2</sub> et CO) par la réaction catalytique du dioxyde de carbone avec le méthane. Les recherches sur ce domaine se concentrent particulièrement sur le développement de nouveaux catalyseurs permettant de réduire la température et la pression de réaction (réaction endothermique) et ainsi de diminuer les coûts énergétiques. Actuellement il existe un projet d'envergure industrielle en Allemagne, DRYREF [18].

### III.2.2.2 THERMOCHIMIE

La thermochimie [19] permet la production de gaz de synthèse (CO, H<sub>2</sub>), comme lors du reformage à sec, par la dissociation du dioxyde de carbone et de l'eau à haute température. Cette réaction s'effectue par réduction puis oxydation d'un matériau rédox généralement un oxyde métallique. Certains pilotes sont actuellement opérationnels en Allemagne, en France et aux Etats-Unis.

### III.2.2.3 ELECTROLYSE

L'électrolyse [20, 21] est la réduction électrochimique du dioxyde de carbone en molécules à haute valeur ajoutée telles que le monoxyde de carbone, l'acide formique, le formaldéhyde, le méthanol et le méthane. Cependant, elle présente de nombreux inconvénients puisqu'elle conduit généralement à de faibles activités et est donc encore à l'échelle du laboratoire contrairement à d'autres techniques comme l'hydrogénation qui sera abordée plus loin.

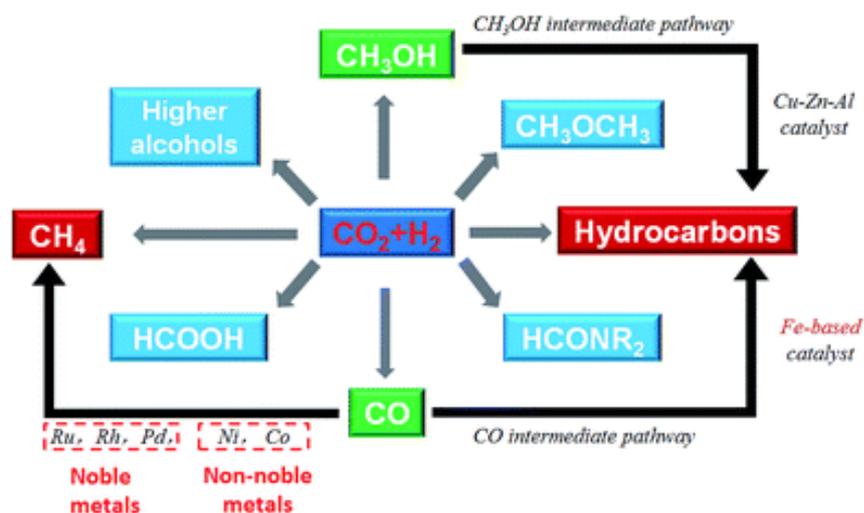
### III.2.2.4 PHOTO-CATALYSE ET PHOTO-ELECTRO-CATALYSE

Le but est de faire la photosynthèse synthétique en faisant réagir le CO<sub>2</sub> avec de l'eau via un photo-catalyseur [22] pour conduire à la production des mêmes produits que ceux de la réduction électrochimique. L'avantage de ces méthodes est de pouvoir utiliser la lumière du soleil comme principale source énergétique. Cependant, ces deux techniques présentent des rendements très faibles et sont donc, au même titre que la réduction électrochimique, à un très faible niveau de maturité.

### III.2.2.5 HYDROGÉNATION

L'hydrogénation [23] est la réaction catalytique du dioxyde de carbone avec du dihydrogène afin de produire des produits à haute valeur ajoutée ainsi que des hydrocarbures (carburants). Il existe deux types de réaction d'hydrogénation ; hydrogénation directe permettant la synthèse d'acide formique, de méthanol, de méthane et de monoxyde de carbone et l'hydrogénation indirecte qui passe par la réaction de Reverse Water Gas Shift ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ ) afin de produire du monoxyde de carbone qui sera ensuite hydrogéné en méthanol ou en hydrocarbures (réaction de Fischer Tropsch). Certaines de ces synthèses sont connues et commercialisées depuis de nombreuses années comme par exemple la réaction de Fischer Tropsch qui a été découverte dans les années 20 et commercialisée au cours de la seconde guerre mondiale en Allemagne. Cependant, d'autres procédés, comme l'hydrogénation directe de méthanol, sont encore en cours de développement. C'est la synthèse directe de méthanol qui est au cœur de ce travail de thèse et cette réaction sera détaillée ci-après

L'hydrogénation catalytique du  $\text{CO}_2$  en utilisant du  $\text{H}_2$  produit avec des énergies renouvelables est considérée comme une voie potentielle pour la production durable d'oléfines inférieures [23], de hydrocarbures supérieurs [24], de l'acides formiques [25], de méthanol [26-27], de et d'alcools supérieurs [28] (Figure 9).



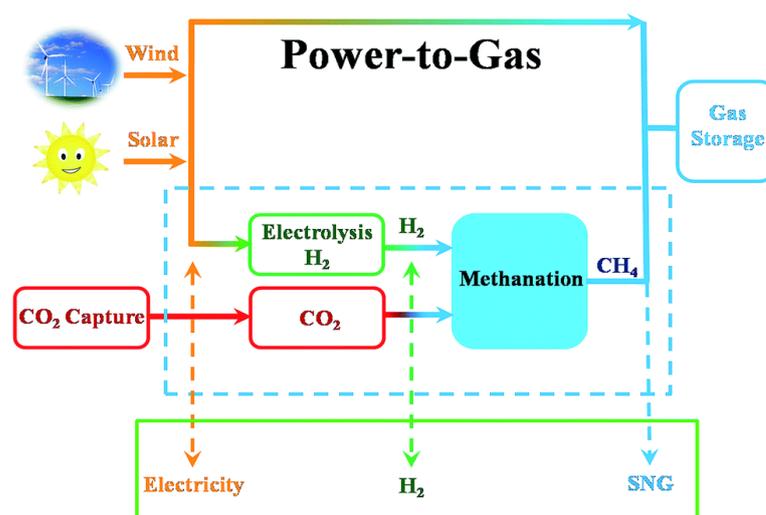
**Figure 9:** Conversion du  $\text{CO}_2$  en produits chimiques et en combustibles par hydrogénation [29].

### III.2.2.6 MÉTHANATION DE CO<sub>2</sub>

C'est Paul Sabatier en 1902 [30] qui a mis au point le premier procédé de méthanation de CO<sub>2</sub>. Dans la réaction de méthanation de CO<sub>2</sub>, un catalyseur est nécessaire pour une conversion élevée du CO<sub>2</sub> et une meilleure sélectivité en CH<sub>4</sub> [31]. Les catalyseurs à base de Ni [32] sont les plus utilisés dans la réaction de méthanation du CO<sub>2</sub> en raison de leur activité élevée et de leur haute stabilité ainsi que leur faible coût. Cependant, les catalyseurs classiques à base de nickel supportés sur l'alumine se désactivent rapidement suite au frittage des particules de Ni et du dépôt de coke au cours de la réaction de méthanisation qui est exothermique. Par conséquent la mise au point d'un catalyseur à base de nickel avec des propriétés adaptées est requise. La méthanation du CO<sub>2</sub> se déroule en deux étapes :

Etape 1 (Electrolyse): Dissociation de l'eau (H<sub>2</sub>O) en hydrogène (H<sub>2</sub>) et en oxygène (O<sub>2</sub>) sous l'action d'un courant électrique :  $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$

Etape 2 (méthanisation): A haute température et haute pression, l'hydrogène (H<sub>2</sub>) réagit avec du dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) pour produire du méthane (CH<sub>4</sub>) et de l'eau (H<sub>2</sub>O). Le CO<sub>2</sub> nécessaire peut être tiré de l'air ambiant, ce qui exige toutefois de l'énergie supplémentaire. Les sources de CO<sub>2</sub> envisagées sont les installations de biogaz, ainsi que les processus énergétiques et industriels :  $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$



**Figure 10** : Illustration schématique de la production durable de produits chimiques et de carburants à base de CO<sub>2</sub> [29].

#### IV. SYNTHÈSE DE METHANOL A PARTIR DE CO<sub>2</sub>

Dans tous les procédés industriels, la synthèse du méthanol se fait à partir d'un mélange de gaz CO/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>. L'un des points les plus controversés est le rôle de chacun des oxydes de carbone dans la formation du méthanol lorsque cette réaction se produit à partir d'un mélange CO/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> dans les conditions industrielles. Pour Klier [33] se basant sur une étude cinétique sur un catalyseur binaire (CuO/ZnO = 30/70) à 523 K et 7,5 MPa le monoxyde de carbone est la source du méthanol (réaction I) et le dioxyde de carbone assure un potentiel redox adéquat à la surface du catalyseur (réaction II).



Selon les résultats cinétiques de Villa [34] sur un catalyseur CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à 487-521 K et 3 - 9,5 MPa, le dioxyde de carbone aurait un effet inhibiteur sur la réaction CO/H<sub>2</sub>. Par contre pour Chinchén [35], se basant sur une étude par marquage isotopiques sur un catalyseur ternaire CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (60/30/10) à 523 K et 5,0 MPa, le méthanol proviendrait directement de CO<sub>2</sub> (réaction III) :



Le CO aurait pour rôle d'éliminer l'oxygène de la surface du catalyseur provenant de la formation du méthanol (réaction IV). Les études de Chinchén [35] corroborent avec celles de Rozovskii [36] sur catalyseur commercial semblable (SNM1) et dans les mêmes conditions opératoires. Plus précisément Rozovskii [36] a montré par la cinétique, qu'en réaction CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> il se forme CH<sub>3</sub>OH et CO ; par des voies parallèles (schéma A) et non par des voies successives (schéma B) :



Un schéma cinétique identique est rapporté par d'autres travaux [37] sur un catalyseur commercial semblable (UCI) à 523 K mais à pression ordinaire. C'est à une conclusion plus

nuancée qu'aboutit Liu [38] par une étude de marquage isotopiques sur la réaction  $\text{CO}/\text{CO}_2/\text{H}_2$  sur un catalyseur  $\text{CuO}/\text{ZnO}$  puisque selon lui à 493 K et 1,7 MPa, le méthanol peut provenir à la fois de CO et de  $\text{CO}_2$ .

L'ensemble de ces résultats montrent que des contradictions existent quant aux mécanismes réactionnels mis en jeu lors de l'hydro-condensation de CO et de  $\text{CO}_2$  mais que ces contradictions peuvent être liées aux conditions opératoires (pression notamment) voire au mode de préparation ou à la composition chimique -des catalyseurs étudiés. D'ailleurs, dans une étude antérieure [39], nous avons montré qu'en réaction  $\text{CO}_2/\text{H}_2$  le méthanol est le produit primaire et que le monoxyde de carbone est issu de sa décomposition sur un catalyseur  $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (21,5/68,5/10) à 230°C et à pression ordinaire (schéma C):



Contrairement aux résultats de la littérature [37] qui observe des réactions parallèles de formation de  $\text{CH}_3\text{OH}$  et de CO (schéma A) dans des conditions opératoires semblables mais sur un catalyseur de composition différente ( $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 60/30/10$ ).

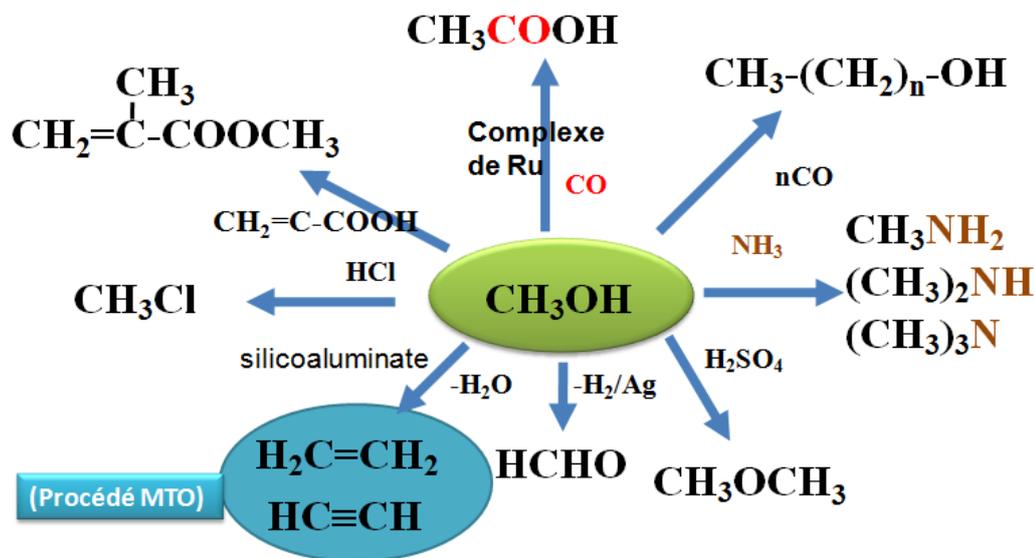
Dans ce travail, nous nous proposons de réaliser une étude cinétique à la pression atmosphérique et sous différentes pressions de travail dans le but d'étudier le mécanisme de formation de CO et de  $\text{CH}_3\text{OH}$ , sur deux catalyseurs, un commercial et l'autre de laboratoire.

Dans le premier chapitre, nous exposons l'étude bibliographique. Le second chapitre sera consacré aux techniques expérimentales. Le troisième traitera des préparations et caractérisations des catalyseurs avant et après réduction. Dans le quatrième chapitre, nous rapporterons les tests catalytiques à la pression atmosphérique et sous pression. Dans le dernier chapitre, nous traiterons de l'étude cinétique proprement dite à pression atmosphérique et sous pression qui consiste à faire varier les débits du mélange réactionnel ( $\text{CO}_2/\text{H}_2$ ).

## IV.1 UTILISATION DU METHANOL( $\text{CH}_3\text{OH}$ )

Le méthanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) est un combustible liquide pratique, il est obtenu depuis 1922 par hydrogénation d'un mélange  $\text{CO}/\text{CO}_2/\text{H}_2$  en présence des catalyseurs à base d'oxydes de cuivre et de zinc [40-44]. Le méthanol est largement utilisé comme solvant et matière première pour l'industrie pétrochimique. Le méthanol est un grand réservoir

d'hydrogène, il peut être utilisé dans les piles à combustible (DMFC : Direct Methanol Fuel Cell) [45-46]. Le méthanol est également connu sous le nom de carburant, il peut être converti en plusieurs produits chimiques et hydrocarbures [47-49], le formaldéhyde ( $\text{H}_2\text{CO}$ ) [50], diméthyether DME ( $\text{CH}_3\text{OCH}_3$ ), Méthyl tertio Butyl Ether (MTBE), Olefine [48-49] telles que le propylène et l'éthylène.

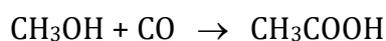


**Figure 11:** Conversion de méthanol : plateforme pour la synthèse de produits chimiques [51]

Le méthanol peut être considéré comme une source d'énergie alternative. Le méthanol est un produit de base pour l'industrie pétrochimique alors que le DME est un carburant propre comparé au diesel. Actuellement, le méthanol est produit industriellement sur des systèmes ternaires de type oxydes  $\text{Cu}/\text{Zn}/\text{Al}$  entre 50-100 bar et 200-250°C à partir du gaz de synthèse ( $\text{CO}/\text{CO}_2/\text{H}_2$ ). Toutefois, le système catalytique qui est actif dans un milieu riche en  $\text{CO}$  est avéré inactif dans un milieu riche en  $\text{CO}_2$  comme sources de synthèse du méthanol opérant dans les mêmes conditions.

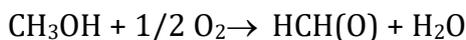
Le méthanol est un intermédiaire dans l'industrie chimique et pour la production de combustibles liquides.

L'acide acétique (utilisé dans l'industrie des fibres synthétiques) est obtenu par carbonylation du méthanol catalysé par le rhodium :



Le formaldéhyde est obtenu par déshydrogénation oxydante du méthanol à 573-673 K sur catalyseur  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  contenant un excès de  $\text{MoO}_3$ . La réaction est réalisée dans un

réacteur multi -tubulaire avec un mélange méthanol-air (6 à 9 % de méthanol). La conversion est de 95 à 99 % et la sélectivité en formaldéhyde de 91 à 94 %. La durée de vie du catalyseur est de 6 à 12 mois.



Le méthanol pourrait aussi servir de constituant pour fabriquer des esters méthyliques d'huile végétale, du MTBE (méthyl-tertiobutyl-éther) ou encore du diméthyléther (DME).

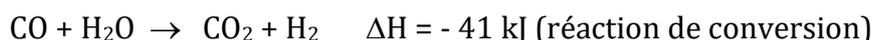
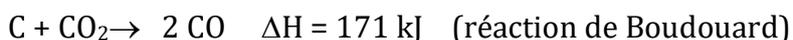
Le méthyl tertiobutyl éther (MTBE), utilisé comme additif dans les carburants pour augmenter leur indice d'octane, est obtenu par réaction, du méthanol sur l'isobutène en présence d'un catalyseur acide entre 313-373 K. Le MTBE est produit industriellement à partir de différentes matières premières et de différents procédés à partir du méthanol et d'isobutène selon la réaction suivante :



Des essences (mélange de paraffines C<sub>4</sub>-C<sub>9</sub>, d'oléfines et d'aromatiques, principalement benzène toluène xylènes) sont obtenues par réaction du méthanol à 773 K sur des catalyseurs acides contenant du gallium (zéolithe GaH-ZSM-5). Les essences obtenues ont un indice d'octane de 93 à 96. Sur les catalyseurs acides de types zéolithes, il est aussi possible, à partir du méthanol, de produire des oléfines principalement C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> et C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>. Ces procédés de conversion du méthanol en oléfines ou en essences restent encore à l'échelle pilote, car du point de vue économique le procédé est peu attractif.

Rappelons les réactions qui conduisent à la production du méthanol :

- Production de gaz de synthèse à 800-1000 °C, par gazéification de la matière solide :



Cette dernière réaction est appelée aussi réaction du gaz à l'eau inverse de la synthèse du méthanol :



Le DME peut être produit soit à partir du méthanol, soit à partir du gaz de synthèse. Cet éther est proposé comme un carburant futur pour les moteurs Diesel. Sa combustion est dite propre puisqu'elle ne produit pas de polluants (suie, SO<sub>x</sub>, HAP).

Actuellement le DME est produit à partir du gaz naturel, il est donc considéré comme un carburant alternatif d'origine fossile. Les voies de synthèse de DME sont les suivantes :



## IV.2 CATALYSEURS EMPLOYÉS DANS LA RÉACTION CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>

Étant donnée la très grande stabilité thermodynamique du CO<sub>2</sub>, il est primordial d'introduire l'usage d'un catalyseur pour un bon fonctionnement de la réaction d'hydrogénation du CO<sub>2</sub>. Les performances catalytiques du matériau peuvent être affectées par de nombreuses variables, telles que la phase active, le support, l'agent promoteur, la température et les conditions de calcination. L'environnement réducteur, la méthode de préparation, la taille, la forme et la sélection des particules peuvent aussi affecter les propriétés catalytiques.

### IV.2.1 CATALYSEURS À BASE DE CUIVRE

Une étude bibliographique montre clairement que le cuivre est le métal privilégié [52-54] pour cette réaction même si d'autres métaux sont également à l'étude. La majorité des catalyseurs à base de cuivre, repose sur l'importance du couple Cu/ZnO considéré comme la base d'un catalyseur d'hydrogénation du CO<sub>2</sub> en méthanol. Arena et al. [55-56] ont ainsi mis en évidence que la présence de l'oxyde de zinc ainsi que d'une forte interaction. Le couple Cu/ZnO permet par un effet promoteur du ZnO d'augmenter la dispersion du cuivre.

Le catalyseur binaire Cu/ZnO [57-65] a été étudié dans la réaction de CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> et l'importance de cette dernière repose sur la bonne dispersion du cuivre sur ZnO, Pour cette raison, la majorité des catalyseurs modifiés contiennent souvent des oxydes de cuivre et de zinc en tant que constituants principaux et d'autres composants peuvent être

ajoutés afin de modifier les propriétés catalytiques. Le catalyseur ternaire CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [40, 44,66], après calcination à 623 K, est constitué de cristallites de CuO et d'une phase CuO-ZnO dispersée sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Le solide réduit par H<sub>2</sub> à 513 K (catalyseur industriel) contient de petites particules métalliques [67], probablement des ions Cu<sup>+</sup> dissous dans ZnO.

Il a été suggéré que la paire Cu-Zn représente le site actif prédominant pour la synthèse du méthanol à partir du mélange CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>. Pour Kuld et al. [68], la création de sites Cu-Zn est induite lors du prétraitement réducteur et améliore notablement l'activité catalytique du système. Behrens et al. [66] ont récemment confirmé cet effet bénéfique de la formation d'un alliage Cu-Zn.

## IV.2.2 MODIFICATIONS DES SYSTEMES CATALYSEURS

Pour améliorer les performances catalytiques des catalyseurs à base de cuivre et de zinc, des modifications sont apportées. Plusieurs systèmes catalytiques sont synthétisés par des processus de synthèse et des modifications sont aussi apportées sur la composition chimique du catalyseur (promoteur et support). Le catalyseur pour la synthèse du méthanol a été un domaine de recherche essentiel pour optimiser le processus de réaction. Dans la littérature, la nature du site actif et les effets du promoteur et du support ont été largement étudiés.

### IV.2.2.1 MÉTHODE DE SYNTHÈSE

En générale le catalyseur de la synthèse du méthanol à partir du mélange gazeux CO/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> est obtenu par co-précipitation de trois éléments Al, Zn, Cu en une étape ou en deux étapes (en premier lieu Al et Zn suivi de Cu et Zn), la précipitation est réalisée par un ajout d'une solution des carbonates de sodium. La composition des catalyseurs industriels CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (en % masse) est variable dans un large domaine (24-38-38 à 60-22-8). Le solide obtenu après Co-précipitation et calcination est pré réduit par un mélange de 5 % en H<sub>2</sub> dans N<sub>2</sub>. Le catalyseur de synthèse du méthanol doit posséder de bonnes propriétés d'hydrogénation, activer le CO sans dissociation (rupture de la liaison C-O) [la dissociation de CO conduit à une réaction de méthanation (formation de CH<sub>4</sub>)], ne pas donner lieu à des réactions secondaires (par exemple déshydratation du méthanol en éther méthylique CH<sub>3</sub>-O-CH<sub>3</sub>).

Les méthodes de préparation ont également une influence très considérable sur les performances catalytiques pour la synthèse de méthanol à partir d'hydrogénation de CO<sub>2</sub> [55]. Plusieurs méthodes telles que la co-précipitation [69-73], imprégnation [63, 74-75] et sol gel [75-76] ont été développées pour préparer des catalyseurs à base d'oxydes à base de cuivre. De plus, la synthèse par voie de co-précipitation a été améliorée par addition des agents réducteurs tels que le chitosane [42] et NaBH<sub>4</sub> [77] dans ces deux dernières synthèses un système contenant les espèces réduites telles que Cu<sup>I</sup> et/ou Cu<sup>0</sup> ont été observées (espèces considérées comme sites actifs). D'autres méthodes de synthèses ont été mises au point telles que la co-précipitation assistée par agent tensioactif [78], combustion sans solvant [79] et la synthèse micro-fluidique [80] sont des nouvelles méthodes de synthèse permettant l'obtention d'une bonne rentabilité de la synthèse et d'une meilleure homogénéité des phases présentes dans le catalyseur. D'autres méthodes, telles que l'imprégnation et la méthode sol-gel, peuvent également produire des catalyseurs avec de grandes surfaces spécifiques et une dispersion élevée de CuO [81]. Les catalyseurs préparés par ce nouveau procédé montrent une sélectivité en méthanol significativement élevée. La distribution homogène des phases et une bonne interaction entre Cu et ZnO et / ou ZrO<sub>2</sub> et une structure poreuse avec une plus grande taille des pores.

#### IV.2.2.2 COMPOSITION CHIMIQUE ( SUPPORT ET PROMOTEUR)

D'autres modifications ont été apportées au niveau de la composition chimique, la nature du support et la morphologie. La majorité des catalyseurs d'hydrogénation de CO<sub>2</sub> contiennent le Cuivre et le Zinc, comme les principaux éléments avec différents additifs (Zr, B, Cr, Ga, Si, Al, Ce, V, Ti, etc.) [55, 82-84].

Dans des études antérieures, plusieurs auteurs ont rapporté que l'ajout des oxydes métalliques tels que Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [44, 85], CeO<sub>2</sub> [86-88], TiO<sub>2</sub> [89] Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> améliorent les propriétés catalytique des catalyseurs à base de cuivre et de zinc dans la réaction d'hydrogénation de CO<sub>2</sub>. L'ajout d'oxyde de gallium (Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) quant à lui favorise la formation d'une espèce de cuivre entre Cu<sup>0</sup> et Cu<sup>2+</sup> certainement du Cu<sup>+</sup> et améliore l'activité spécifique du catalyseur par unité de surface de cuivre métallique [90-91]. Le ZrO<sub>2</sub> est introduit dans des catalyseurs à base de Cu/ZnO, ils ont un rôle important, d'améliorer en même temps, l'activité et la sélectivité [55, 77, 92,93]. Le system Cu/ZnO a été aussi modifié par la Silice (SiO<sub>2</sub>) [94,95], l'ajout d'une petite quantité de la silice

colloïdale aux catalyseurs augmente sensiblement la durée de vie et la stabilité du catalyseur de la synthèse du méthanol à partir de  $\text{CO}_2$  et de  $\text{H}_2$ .

D'après l'ensemble des travaux déjà cités ces chercheurs ont pu obtenir d'ultrafines catalyseurs à base de Cu/ZnO en utilisant un procédé de réduction dans lequel la dispersion et la stabilité du cuivre pourrait être améliorée par le dopage de Cr, Zr, Th. D'autres ont rapporté que l'alumine ou la zircone améliore la dispersion des particules de cuivre tandis que Ga ou Cr augmente l'activité spécifique par unité de surface de Cu du catalyseur. En outre leurs études ont montré que les catalyseurs à base Cu/ZnO ou à plusieurs éléments tels que Cu/ZnO/ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Cu/ZnO/ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ont été très actifs pour l'hydrogénation sélective de  $\text{CO}_2$  en méthanol. L'ajout d'une petite quantité de la silice colloïdale aux catalyseurs augmente sensiblement la durée de vie et la stabilité du catalyseur de la synthèse du méthanol à partir de  $\text{CO}_2$  et de  $\text{H}_2$ . L'addition de certaines quantités de ZnO au catalyseur Cu/ZrO<sub>2</sub> pourrait améliorer considérablement son activité. Le catalyseur Cu-ZnO/ZrO<sub>2</sub> préparé par co-précipitation a montré une importante amélioration sur la surface totale de la phase active. Grâce à la forte interaction Cu-ZnO, pour la conversion de  $\text{CO}_2$  et le rendement du méthanol ainsi ils ont proposé un mécanisme sur le système Cu/ZrO<sub>2</sub> et Cu-ZnO/ZrO<sub>2</sub> où l'adsorption et la dissociation de  $\text{H}_2$  a lieu sur  $\text{Cu}^0$  et l'adsorption de  $\text{CO}_2$  sur l'oxyde de Zinc et la zircone au voisinage de ces site  $\text{Cu}^0$ .

#### IV.2.2.3 CATALYSEURS À BASE DE MÉTAUX NOBLES

Sur les catalyseurs à base des métaux noble, le Pd est le catalyseur le plus couramment utilisé. Il présente une bonne activité et sélectivité dans la réaction d'hydrogénation de  $\text{CO}_2$  en méthanol, le support à un effet significatif sur les performances du catalyseur. L'effet du support tel que  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  sur les performances catalytiques des catalyseurs à base de palladium ont montré des sélectivités en méthanol élevées (>89%) à 623 K et à 12 MPa sur le Pd/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, tandis que le méthane est le principal produit lorsque Pd est supporté sur des supports acides. Fan et al. [96] ont rapporté que Pd/CeO<sub>2</sub> possède une activité et une durée de vie plus élevée après la réduction du catalyseur sous courant d'hydrogène à 773 K. Récemment, Liang et al. [97] ont développé un catalyseur type de Pd-ZnO supportés sur des nanotubes de carbone multi-paroi (NTC), qui a montré d'excellentes performances pour l'hydrogénation de  $\text{CO}_2$  en méthanol. Dans les conditions de réaction de 3,0 MPa, 523 K, et le rapport  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  de 3, les sélectivités en

méthanol peuvent atteindre 92,2% avec une conversion de 2,6% en CO<sub>2</sub> [98]. Les carbures de métaux de transition sont aussi utilisés comme des catalyseurs d'hydrogénation de CO<sub>2</sub> en méthanol en raison de leurs propriétés physico-chimiques, point de fusion et de leur durée élevée, de haute stabilité thermique et mécanique ainsi que d'excellentes performances pour l'hydrogénation catalytique, qui sont similaires à celles de Pt, Rh et d'autres métaux nobles [99,100]. Ainsi, les carbures métalliques peuvent être utilisés comme des catalyseurs potentiels substituant les métaux nobles. En comparaison à des sulfures métalliques, les carbures métalliques possèdent des capacités d'adsorption d'hydrogène, d'activation, de transfert, et des applications potentielles dans la réaction d'hydrogénation de CO<sub>2</sub>.

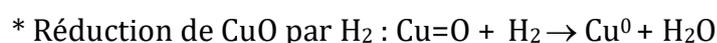
Du point de vue pratique, un catalyseur très actif, sélectif et résistant au poison pour la synthèse du méthanol est souhaitable. Certains chercheurs ont tenté d'utiliser les carbures de métaux de transition pour la synthèse du méthanol par hydrogénation de CO<sub>2</sub>. Différents carbures ont été testés pour l'hydrogénation de CO<sub>2</sub>, les résultats obtenus montrent que Mo<sub>2</sub>CeFe<sub>3</sub>C affichent des conversions en CO<sub>2</sub> et des sélectivités en méthanol élevées, alors que le SiC a été presque inactif [101].

### IV.3 ASPECTS MECANISTIQUES

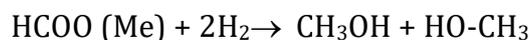
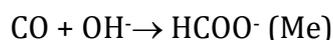
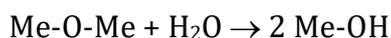
Bien que les catalyseurs à base de cuivre et d'oxyde de zinc soient très largement utilisés dans la littérature pour la synthèse du méthanol à partir du CO<sub>2</sub>, le mécanisme exact de la réaction n'est pas encore clairement établi. Le mécanisme de la synthèse du méthanol a fait l'objet de nombreuses propositions qui font intervenir les espèces formiates, acétates, formyls, acyls....

Les chercheurs ont accepté le fait que l'espèce active du catalyseur d'hydrogénation de CO<sub>2</sub> en méthanol est le cuivre métallique. De nombreux chercheurs ont tenté de comprendre et de démontrer ce mécanisme qui n'est pas encore totalement connu à nos jours.

Le méthanol (CH<sub>3</sub>OH) se forme par un mécanisme faisant intervenir plusieurs étapes :



\* Adsorption non dissociative de CO et réaction avec des OH de surface :

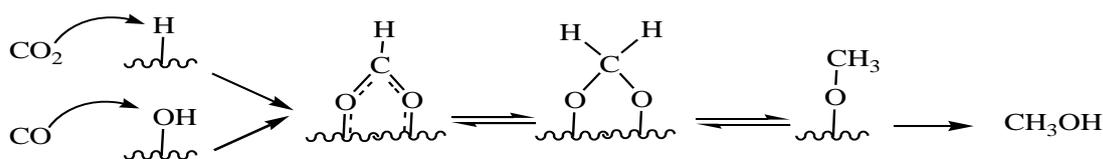


Suivant le système catalytique considéré, deux voies d'obtention du méthanol sont admises : la voie de formiate et la voie de formyle.

### IV.3.1 La Voie de Formiate

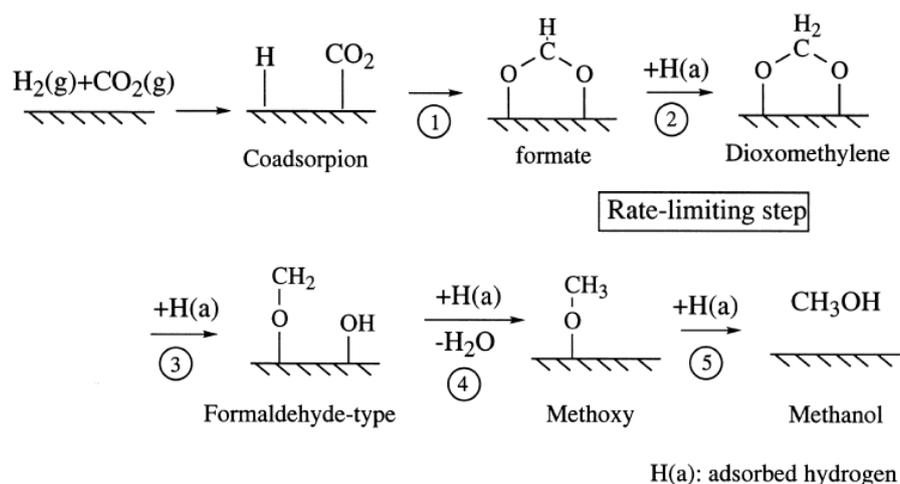
Des mécanismes réactionnels ont mis en évidence la formation des formiates qui résultent de l'insertion soit :

- \* de  $\text{CO}_2$  dans un hydruure métallique
- \* de CO dans une liaison métal-hydroxy



**Figure 12** : Synthèse de méthanol par voie de formiate

L'hydrogénation de ces formiates conduit à l'espèce dioxyméthylénique caractérisée par piégeage chimique et par spectroscopie IR, puis au méthoxy précurseur du méthanol. Selon ce mécanisme proposé par Fujita et al [57], la formation du méthanol à partir de la réaction d'hydrogénation de  $\text{CO}_2$  a lieu à partir des formiates qui se forment sur le cuivre métallique ( $\text{Cu}^0$ ) vers des espèces méthoxy sur le zinc (Zn) qui seront alors hydrolysées en méthanol ce qui nécessite une bonne interface Cu-ZnO. D'autres travaux des mêmes chercheurs, ont également montré que toutes les espèces métallique Cu-Zn travaillent en coopération pour catalyser la synthèse de méthanol [60, 102]. Ils ont ainsi proposé que sur le couple Zn/Cu (111), les formiates sont d'abord formées sur les atomes Cu (111) de surface qui migrent vers les sites Cu-ZnO les formiates seront alors hydrogénées en espèces methoxy, donc le Zn ne participe pas à la formation des formiates mais à leurs stabilisation, Hu et al, [103] ont également proposé un mécanisme pour la formation du méthanol par hydrogénation de  $\text{CO}_2$  en cinq étapes des formiates sur le Cu (100) (figure 13)



**Figure 13 :** Mécanisme de réaction proposé pour l'hydrogénation du  $\text{CO}_2$  en méthanol sur une surface de Cu (100) [103].

La zircone comme support a montré des résultats encourageants dans l'hydrogénation catalytique de  $\text{CO}_2$  en méthanol, comme déjà souligné, le  $\text{ZrO}_2$  permet d'augmenter la dispersion du cuivre ainsi que l'oxyde de zinc en diminuant la taille des cristallites et augmentant la surface spécifique [104]. D'où la zircone joue un rôle important dans le mécanisme réactionnel, le support participe dans l'adsorption de  $\text{CO}_2$  selon Arena et al, [105], leurs travaux montrent que le  $\text{H}_2$  est adsorbé sur le cuivre métallique et le  $\text{CO}_2$  s'adsorbe sur  $\text{ZnO}$  et  $\text{ZrO}_2$  proche des sites métalliques, ce qui entraîne une hydrogénation des formiates. Il est donc nécessaire d'avoir une interaction entre les trois espèces pour que la réaction d'hydrogénation aura lieu, la figure 14 explique mieux le mécanisme.

Plusieurs études [57,106-107] ont montré que des espèces formiates et carbonates ont été formées sur le catalyseur à base de cuivre lorsque ce dernier est exposé au mélange réactionnel  $\text{CO}_2/\text{H}_2$  ou  $\text{CO}/\text{CO}_2/\text{H}_2$  à basse température, les espèces carbonate sont ensuite transformées en formiates très stables par hydrogénation. Les carbonates et les formiates sont formés par la réaction de  $\text{CO}_2$  de  $\text{CO}$  avec hydroxyle métallique à basse température, cependant la majorité des carbonates adsorbés sont hydrogénés en formiates à haute température.

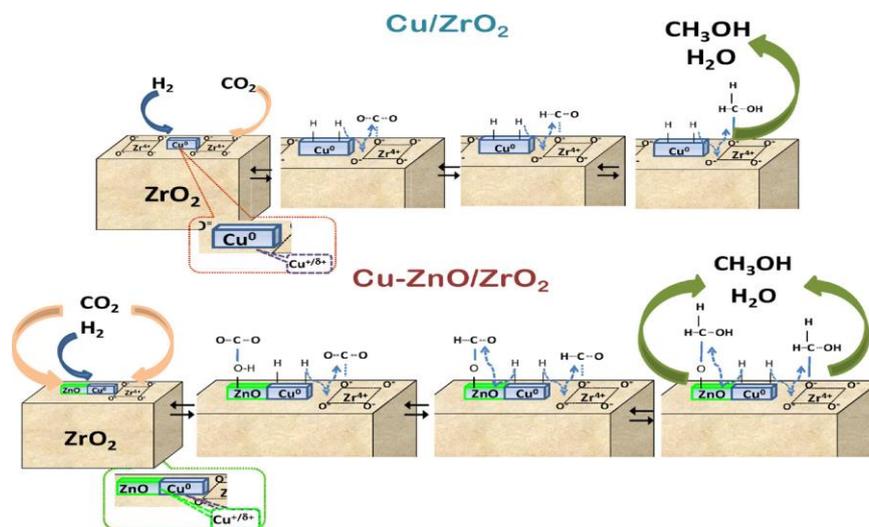


Figure 14 : Mécanisme d'hydrogénations de CO<sub>2</sub> sur le catalyseur CuO-ZnO-ZrO<sub>2</sub> [105]

### IV.3.2 La Voie de Formyl

Les formyls résultent de la réaction de CO adsorbé à la surface du centre actif du cuivre avec l'hydrogène adsorbé d'une manière dissociative, le méthanol est obtenu après une série de réaction d'hydrogénation.

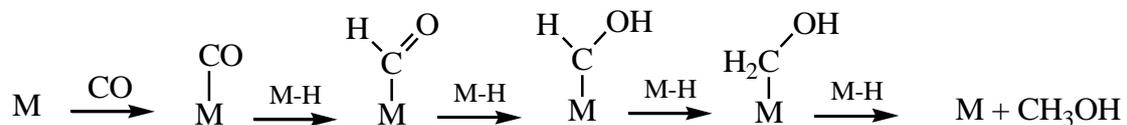


Figure 15 : Synthèse de méthanol par voie de formyl

### IV.4 ASPECT THERMODYNAMIQUE DE LA REACTION CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>

A des températures élevées, le rendement en méthanol obtenue à partir de dioxyde de carbone diminue lorsque la température augmente sur le catalyseur CuO/ZnO/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Cette tendance peut être expliquée par l'équilibre thermodynamique liée aux réactions misent en jeux [108]. Les équilibres qui sont impliqués dans l'hydrogénation du dioxyde de carbone sont :



Parallèlement à la synthèse du méthanol, la réaction de déplacement de gaz à l'eau a lieu dans les mêmes conditions de réaction (2).



Des réactions secondaires peuvent avoir lieu aussi (3) :



Le méthane est le produit le plus favorable thermodynamiquement, économiquement est indésirable (4):



La réaction (1) est d'un intérêt pour la production de méthanol à partir de  $\text{CO}_2$ . La réaction (2) est en concurrence avec celle-ci pour la conversion de  $\text{CO}_2$  qui produit du CO qui est un produit indésirable. Par conséquent, il est important d'étudier la conversion de  $\text{CO}_2$  en fonction du rapport des sélectivités relatives  $[\text{CH}_3\text{OH}]/[\text{CO}]$ . Pour des températures élevées c'est la réaction (2) qui est favorisée (endothermique), alors que pour des pressions élevées c'est la réaction (1) qui est favorisée.

L'utilisation d'une membrane en mesure d'éliminer le méthanol dès qu'il se forme, permettrait d'améliorer considérablement la conversion et la sélectivité, ainsi, réduire la production de CO et d'éviter l'étape de recyclage des réactifs non convertis.

Une étude thermodynamique de la réaction d'hydrogénation de  $\text{CO}_2$  a été menée afin de cerner les différents paramètres cinétiques et l'influence de ces derniers sur l'équilibre thermodynamique. En particulier, la réaction d'hydrogénation de  $\text{CO}_2$  peut être décrite par une suite de réaction impliquant la synthèse du méthanol (1), la réaction de gaz à l'eau et celle de décomposition du méthanol (3).

La formation de méthanol à partir de l'hydrogénation de  $\text{CO}_2$  est réglementée thermodynamiquement, de faibles conversion ont été obtenue dans les conditions optimales de réactions, d'autres voies thermodynamiquement favorable tels que la production de diméthyl éther (DME) à partir de  $\text{CO}_2/\text{H}_2$  ont été proposées [109]. En outre, la production de DME peut donner une nouvelle voie d'utilisation de  $\text{CO}_2$  et de synthèse de DME combustible propre pour les moteurs en remplaçant le diesel.

## V. LE CO<sub>2</sub> COMME AGENT OXYDANT DANS LA REACTION TOLUÈNE/CO<sub>2</sub>

### V.1 LES COMPOSÉS ORGANIQUES VOLATILS (COV)

La pollution atmosphérique ne cesse d'augmenter ; parmi les participants majeurs à cette pollution, on trouve les composés organiques volatils (COVs). Ces polluants sont émis notamment par divers types d'industries, et leur usage est nécessaire pour assurer le développement industriel. Un grand nombre d'études menées sur ces polluants montrent des effets néfastes sur l'environnement et sur la santé humaine. Conscients de l'existence de ce problème, divers états ont mis en place des directives, législations et réglementations dont l'objectif est de réduire l'émission des COVs, afin de diminuer leur impact sur la santé et l'environnement.

#### V.1.1 LE TOLUÈNE

Le toluène est un hydrocarbure aromatique, également appelé méthylbenzène ou phénylméthane étant un COV. Il est couramment utilisé en tant que réactif ou solvant, notamment dans le milieu industriel. Il dissout un grand nombre d'huiles, graisses, ou résines (naturelles ou de synthèse). Dans les conditions normales, c'est un liquide transparent à l'odeur caractéristique, rappelant celle du dissolvant pour peinture ou celle du benzène apparenté. Le toluène réagit comme un hydrocarbure aromatique normal par substitution électrophile aromatique. Le groupe méthyle le rend approximativement 25 fois plus réactif que le benzène dans ce genre de réactions. Par sulfonation, il donne l'acide paratoluènesulfonique, tandis que sa chloration par le chlore en présence de chlorure ferrique donne un mélange d'isomères ortho et para de chlorotoluène. La nitration par l'acide nitrique donne un mélange d'ortho- et de para-nitrotoluène. En chauffant, la réaction se poursuit pour donner le dinitrotoluène et finalement le trinitrotoluène (TNT) qui est explosif.

Le groupe méthyle est très sensible aux réactions d'oxydation. Le permanganate de potassium conduit à la formation de l'acide benzoïque, tandis que le chlorure de chromyle donne le benzaldéhyde (réaction d'Étard). Une halogénéation en conditions radicalaires donne les halogénures de benzyle. A titre d'exemple, avec la N-Bromosuccinimide (AIBN), on obtient le bromure de benzyle.

### V.1.2 ALCOOL BENZYLIQUE

L'alcool benzylique est employé dans certains secteurs industriels comme solvant (peintures, encres, vernis), plastifiant et matière première dans l'industrie des parfums. Il est utilisé en tant que conservateur dans certains produits cosmétiques et pharmaceutiques et en tant qu'additif dans l'industrie alimentaire. Dans le secteur médical, l'alcool benzylique est apprécié pour ses propriétés antiseptiques, anesthésiques et analgésiques. Il est associé au benzalkonium chlorure ou au chlorhexidine pour traiter des plaies.

L'alcool benzylique se présente sous la forme d'un liquide incolore qui dégage une odeur légèrement aromatique. Il s'agit d'un produit stable mais qui s'oxyde en présence d'oxygène. Le phénomène d'oxydation est favorisé par la lumière, la chaleur et l'humidité.

### V.1.3 LE BENZALDÉHYDE

Le benzaldéhyde est un liquide incolore à odeur d'amande amère, c'est l'aldéhydearomatique le plus simple. Le benzaldéhyde est utilisé dans l'industrie cosmétique, agroalimentaire comme arôme artificiel. Le benzaldéhyde peut être préparé par l'oxydation du toluène, notamment par réaction avec le chlorure de chromyle (réaction d'Étard) ou par hydrolyse du (dichlorométhyl)benzène, communément appelé « chlorure de benzylidène ».

## V.2 CATALYSEURS EMPLOYÉS DANS LA RÉACTION $CO_2$ /TOLUÈNE

### V.2.1 GÉNÉRALITÉS SUR LES HPA DE KEGGIN

En 1826, Berzelius [110] a synthétisé le 1<sup>er</sup> polyoxometallate (POM) de formule  $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ . C'est un précipité jaune obtenu par l'addition des molybdates d'ammonium à l'acide phosphorique. En 1862 Marignac [111] a observé deux formes d'isomères de  $[SiW_{12}O_{40}]^{3-}$ . Ce dernier a isolé l'acide tungsto-molybdique et à partir de 1929 Pauling [112] a remarqué l'apparitions des premiers concepts structuraux et la structure de 3D d'un hétéro polyacide est apparue avec un atome central de coordinance tétraédrique et les métaux de transition présentent une coordinance octaédrique. Keggin en 1933 et en 1934 [113] a résolu la structure de l'acide  $H_3PW_{12}O_{40}, 5H_2O$  par diffraction des rayons X (DRX)

qui porte d'ailleurs son nom jusqu'à présent, d'autres structures ont été mises en évidence telles que les structures de Dawson ( $X_2 M_{18} O_{62}$ )<sup>n-</sup>, d'Anderson ( $XM_6O_{24}$ )<sup>n-</sup> et de Silverton ( $XM_{12}O_{42}$ )<sup>n-</sup>.... Etc.

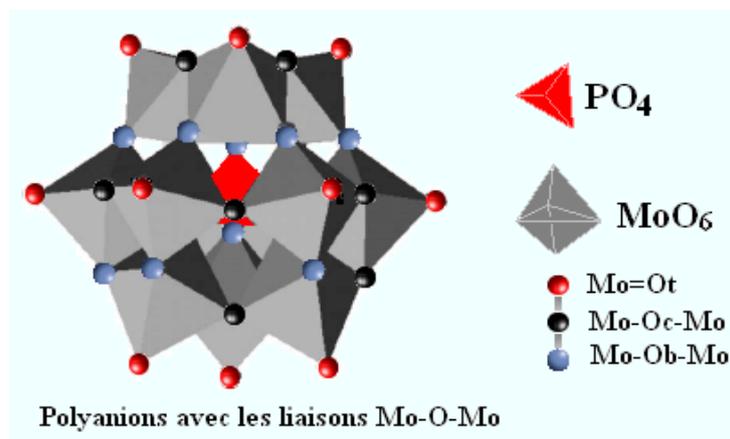
La structure la plus connue et la plus étudiée des HPA est bien celle de Keggin ayant pour formule générale  $[X^n M_{12}O_{40}]^{(8-n)}$  avec un rapport M/X=12 dans le cas de M=M<sup>VI</sup> ou W<sup>VI</sup>, les addendas(M) sont organisés autour de l'atome central (X) en formant des octaèdres MO<sub>6</sub> reliés entre eux par des arrêtes, des sommets ou par des faces.

- X= Si<sup>IV</sup>, Ge<sup>IV</sup>, P<sup>V</sup> et As<sup>V</sup> dans le cas où M= Mo<sup>VI</sup>.
- X= Si<sup>IV</sup>, Ge<sup>IV</sup>, P<sup>V</sup>, As<sup>V</sup>, B<sup>III</sup> ou un élément de la première série de métaux de transition pour M= W<sup>VI</sup>.

La structure de Keggin possède aussi quatre groupes d'octaèdres M<sub>3</sub>O<sub>13</sub> mettant en commun leurs arrêtes et partagent d'autres sommets avec les groupes voisins et avec l'hétéroatome au centre qui forme lui-même un tétraèdre.

Il existe 04 isomères α, β, γ et δ où les groupements M<sub>3</sub>O<sub>13</sub> ont subis une rotation de π/3. L'isomère α est le plus stable vu les raisons de répulsions électrostatiques, dans cette structure, on distingue 4 types d'oxygènes telles que :

- 4 oxygènes O<sub>a</sub> communs au tétraèdre central XO<sub>4</sub> ou les 4 atomes O<sub>a</sub> assurent la liaison entre l'atome central X et les 4 groupements M<sub>3</sub>O<sub>13</sub> qui contient 3 octaèdres MO<sub>6</sub> partageant les arrête.
- 12 oxygènes O<sub>b</sub> communs aux groupements M<sub>3</sub>O<sub>13</sub> et chaque groupement possède 6 atomes O<sub>b</sub> sur les sommets de chaque groupement et les 4 groupements sont reliés entre eux avec une liaison M-O<sub>b</sub>-M
- 12 oxygènes O<sub>c</sub> communs aux octaèdres partageant une arrête assurant la liaison M-O<sub>c</sub>-M du même groupement à l'intérieur d'un groupement M<sub>3</sub>O<sub>13</sub> possédant 3O<sub>c</sub>
- 12 oxygènes O<sub>t</sub> chacun est lié par une double liaison à un atome métallique M et trois parmi eux sont chargés négativement d'où la charge négative de hétéropolyanions de formule  $[PM_{12} O_{40}]^{3-}$ .



**Figure 16 :** Les différents types d'atomes d'oxygène dans la structure de Keggin.

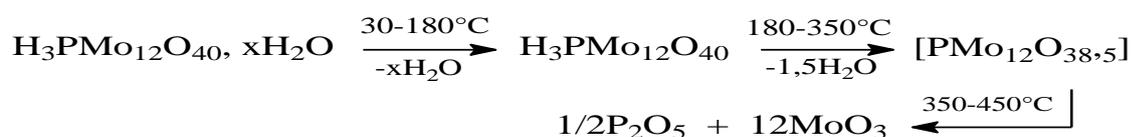
A partir de l'anion Keggin diverses structures lacunaires peuvent être obtenues en éliminant un ou plusieurs octaèdres [114]. L'anions mono-lacunaires  $[XW_{11}O_{39}]^{(n+4)-}$ , (XW11) résultent de la suppression d'un  $WO_4^{4+}$  (un W avec un oxygène terminal). Les polyanions di-lacunaires obtenus par la suppression de deux octaèdres  $W_2O_4^{4+}$  (deux W avec deux oxygènes terminaux) de même pour les poly-anions tri-lacunaires  $[XW_9O_{34}]^{(n+6)-}$  (XW<sub>9</sub>) proviennent de l'enlèvement de trois octaèdres (Fragment  $W_3O_6^{6+}$ ) de l'anion de Keggin. Le complexe métallique représenté par la formule  $[XW_{11}M(H_2O)O_{39}]^n$  (XW<sub>11</sub>M) dérive de l'anions mono-lacunaires XW<sub>11</sub> par l'occupation de la lacune par le métal M. Plusieurs travaux ont été publiés sur la synthèse des HPA de Keggin substitués  $XW_{11}M$ , où X=P, Si et B, et M = Fe<sup>III</sup> et Mn<sup>III</sup> [115]. Pour les polyoxotungstates, les structures de type  $\alpha$  ou  $\beta$ XW<sub>9</sub> s'appuient fortement sur hétéroatome X dans la formation de complexes métalliques. Ainsi, avec X=Si, on obtient un di-substitué et tri-substitué de type Keggin de formule  $\beta$ -[SiW<sub>10</sub>O<sub>36</sub>{M(H<sub>2</sub>O)}<sub>2</sub>]<sup>n</sup> et la formule  $\beta$ -[SiW<sub>9</sub>O<sub>34</sub>{M(H<sub>2</sub>O)}<sub>3</sub>]<sup>n</sup> respectivement, M=métal de transition[116]. Plusieurs phospho-tungstiques de type sandwich, ayant la formule générale  $\beta$ -[(PW<sub>9</sub>O<sub>34</sub>)<sub>2</sub>M<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>n</sup> avec M=métal de transition, sont facilement obtenu en solution aqueuse en faisant réagir des quantités appropriées de l'anion Keggin tri-lacunaire  $\beta$ -PW<sub>9</sub> avec des ions de métaux de transition. La structure moléculaire de ce type d'anion est basée sur la liaison de deux sous-unités tri-lacunaires de Keggin au moyen d'un  $\beta$ -PW<sub>9</sub> [117].

## V.2.2 PROPRIÉTÉS DES HÉTÉROPOLYANIONS (HPA)

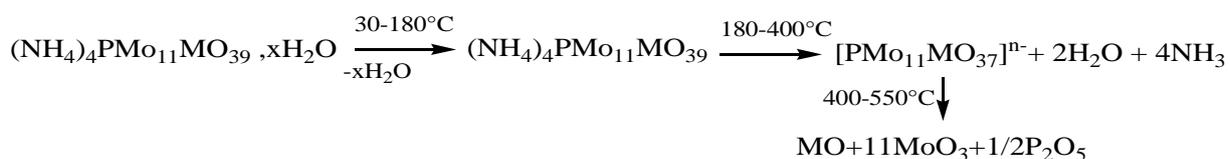
### V.2.2.1 PROPRIÉTÉS THERMIQUES

La stabilité thermique des hétéropolyanions dépend de leur composition chimique et de leur structure, cette stabilité est une donnée essentielle pour l'utilisation des HPA en catalyse hétérogène.

L'étude de déshydratation des HPA a rencontrée plusieurs domaines différents en fonction de la température, la stabilité thermique de  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $(\text{NH}_4)_{2,5}\text{Fe}_{0,1}\text{H}_{0,2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  et  $(\text{NH}_4)_4\text{PMo}_{11}\text{FeO}_{39}$  ont été examiner par l'ATG et l'ATD [118-119]. Sur la courbe ATG de l'acide à des températures inférieures à  $200^\circ\text{C}$  l'HPA perd 12 molécules d'eau d'hydratation, à des températures comprise entre  $200^\circ\text{C}$  et  $350^\circ\text{C}$  l'HPA perd son eau de constitution pour donner un acide anhydride et au-delà de  $350^\circ\text{C}$  l'acide se décompose en donnant lieu à formation d'un mélange d'oxydes ( $\text{P}_2\text{O}_5, \text{MoO}_3$ ). Les différentes pertes de masse se manifestent par des pics endothermiques sur la courbe ATD.



Des sels de type  $(\text{NH}_4)_4\text{HPMo}_{11}\text{MO}_{39}$  avec (M= métal de transition) ont été étudiés pour évaluer qualitativement les phénomènes thermodynamiques [120], trois pertes ont été observées et résumé dans le schéma suivant :



Les composés molybdiques sont considérés moins stables que les composés tungstiques, la stabilité thermique des composés acides possédant la structure de Keggin augmente selon l'ordre suivant :

$\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40} < \text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} < \text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} < \text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  [121,122] la structure de Keggin peut être maintenue ou régénérée sous l'atmosphère humide à haute température.

### V.2.2.2 PROPRIÉTÉS REDOX

Grace au degré d'oxydation élevé de l'atome addenda tel que le Molybdène<sup>VI</sup>, le tungstène<sup>VI</sup> et le vanadium<sup>VI</sup>, les HPA sont des oxydants forts et sont utilisés du fait de cette propriété. La réduction des HPA est facile et le pouvoir oxydant diminue dans l'ordre  $V^{VI} > Mo^{VI} > W^V$ .

Le potentiel de réduction diminue avec l'augmentation de charge négative à la surface de l'anion comme suite :  $PW_{12}^{3-} > PMo_{12}^{3-} > SiW_{12}^{4-} \approx GeW_{12}^{4-} > SiMo_{12}^{4-} \approx GeMo_{12}^{4-}$

A l'état solide les HPA contenant l'addenda Molybdène et Vanadium sont plus oxydants que ceux qui contiennent le tungstène et la nature des contre ions peut changer cette propriété [123]. Le pouvoir redox est bien observé dans le cas des HPA substitués [124,125] de formule  $H_nPW_{11}MO_{40}$  (M = Mo, V, W).

### V.2.2.3 PROPRIÉTÉS ACIDES

L'état d'un hétéropolyacide en solution dépend de son acidité et de sa composition, mais aussi de la concentration et de la nature du solvant. Pour les solutions diluées, il faut tenir compte de la possibilité de décomposition de l'hétéropolyacide.

Les hétéropolyacides (HPA) sont des acides forts de Brønsted. Ils sont employés largement en tant que catalyseurs acide dans la catalyse homogène et hétérogène [126,127]. Dans les composés hétéro-polyacides l'acidité de Bronsted est liée à la mobilité des protons, ces derniers occupent les sites négatifs existants sur les HPA et une force d'acidité est apparue lors de la formation de liaison au niveau de l'oxygène terminal  $O_t$  entre les charges négatives à la surface de l'anion de Keggin et les protons mobiles.

De nombreux auteurs ont étudiés l'acidité de l'hétéro polyacide et leur classement est d'ordre d'acidité décroissant :  $PW_{12}^{3-} > PMo_{12}^{3-} > SiW_{12}^{4-} \approx GeW_{12}^{4-} > SiMo_{12}^{4-} \approx GeMo_{12}^{4-}$

L'acidité diminue lors de la substitution du molybdène (addenda) avec le vanadium (V<sup>V</sup>) à cause des charges négatives de l'anion et la plus forte baisse d'acidité est observée pour la plus basse électronégativité des contre ions.

Une augmentation d'acidité est observée dans la formation des sels de  $Bi^{3+}$  et de  $Fe^{3+}$  et l'origine de cette acidité est expliquée par :

- hydrolyse partielle pendant la synthèse,
- les protons d'acidité ne sont pas substitués par les cations métalliques,

- dissociation de l'eau de coordination du cation métallique,
- l'acidité de Lewis des cations métalliques.

Les cations métalliques sont considérés comme acides de Lewis vu la présence de la lacune électronique et plus le cation est électropositif plus l'acidité augmente.

#### V.2.2.4 STABILITÉ EN SOLUTION DES HPA DE KEGGIN

Le pH et la concentration des différents constituants d'une solution contenant les HPA influent sur la nature de ce dernier, dans un solvant polaire les hétéro-polyacides et leurs sels formés avec les petits cations ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  ....), possèdent une solubilité élevée. Les HPA sont stables à un pH acide et ils sont instables à un pH élevé dans des solutions aqueuses et dans une solution organique, la stabilité des HPA est renforcée, lorsque le contre ion est un alky-ammonium.

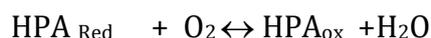
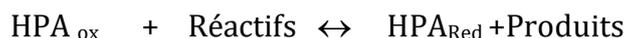
#### V.2.2.5 PROPRIÉTÉS CATALYTIQUES DES HPA DE KEGGIN

Les propriétés acido-basiques et oxydo-réductrices des HPA leur permet d'intervenir dans des réactions acides et des réactions redox dans la catalyse homogènes et hétérogènes.

Les acides  $\text{H}_n\text{XM}_{12}\text{O}_{40}$  de type de Keggin sont utilisés dans des réactions acides notamment dans :

- réactions de déshydratation des alcools,
- réactions d'estérification des acides,
- réactions d'alkylation et d'isomérisation des hydrocarbures,
- réactions d'hydratation du propène en propan-2-ole,
- réactions d'hydratation de n-butène et de l'iso-butène.

L'application des HPA en catalyse redox fait appel au mécanisme de Mars et Van-Krivilin :



Dans la première étape la réduction du catalyseur dépend à la fois du type de réaction et du réactif, en premier lieu dans le mécanisme réversible les oxygènes du catalyseur sont directement mis en contribution pour la formation du produit et dans le second cas ils ne

sont pas consommés. Durant la réduction les espèces redox sont les électrons et les protons.

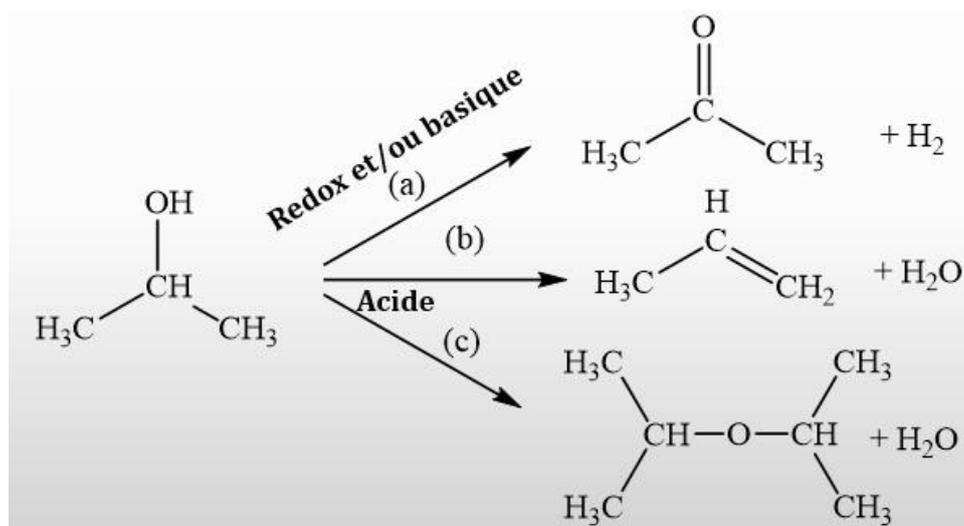
De différents paramètres peuvent influencer sur les HPA, dans le cas des hétéropolysels à base du molybdène l'activité catalytique augmente avec l'électronégativité des cations, elle varie aussi avec le degré de substitution des protons.

L'activité catalytique varie aussi avec les différents paramètres réactionnels tels que la pression, la température,...etc

#### **V.2.2.6 UTILISATION DES HPA DANS UNE RÉACTION DE DÉCOMPOSITION DE L'ISOPROPANOL**

Les propriétés catalytiques, acido-basiques et/ou redox des HPA ont été évaluées dans la réaction de conversion des différents alcools, ces études ont montrées que la réactivité des alcools est sensible aux conditions opératoires telles que le traitement thermique et la pression partielles des réactifs et aussi des surfaces des catalyseurs.

L'isopropanol est l'alcool le plus utilisé [128-129] et selon la nature du catalyseur l'isopropanol peut subir une réaction de déshydratation et/ou déshydrogénation. Les différentes applications catalytiques des HPA nécessitent l'intervention des propriétés acide de Bronsted et de Lewis, et les réactions d'oxydation des alcanes en alcène, aldéhyde, alcool et acide font intervenir les propriétés acido-basique et les propriétés redox des catalyseurs, Ces propriétés existent en même temps dans les HPA de structure de Keggin vu les hydrogènes qui sont les sites acides de Bronsted et les métaux de transition et les anions oxygène qui sont des bases. Les groupements hydroxyles peuvent être soit acides soit basiques Le caractère acide des cations dépend de leur charge et de leur rayon, alors que la basicité de l'anion dépend du caractère basique de la liaison M-O. La décomposition de l'isopropanol se fait en trois mécanismes réactionnels :



La première réaction est la déshydrogénation de l'isopropanol en acétone, le second est celle de formation d'éther di-isopropylique et du propène par élimination d'une molécule d' $\text{H}_2\text{O}$  dans les deux cas.

## VI. CONCLUSION

L'intérêt de notre étude porte principalement sur l'utilisation de dioxyde de carbone comme source de carbone pour développer des produits ayant un intérêt économique, mais avec un meilleur bilan en carbone, pouvoir mettre au point de nouveaux produits. Le déploiement des voies de valorisation du  $\text{CO}_2$  dépend des conditions économiques et de marché existant et prévisible, ainsi que du contexte réglementaire et incitatif qui peut être mis en place. La plupart de ces voies étant actuellement au stade pilote ou démonstrateur, des mesures incitatives (obligation d'incorporation, mécanisme de  $\text{CO}_2$ , etc.) sont en effet nécessaires à leur développement.

Une nouvelle génération de catalyseurs hétéro-polyanioniques possédant divers propriétés (Acido-Basique, thermique et rédox...) capables d'activer la liaison C-H des hydrocarbures à de basses températures dans le but de former des composés bases de l'industrie chimique (Alcools et aldéhydes). Une réaction est étudiée lors de ce travail, sous un courant de dioxyde de carbone dans le but de réaliser une réaction d'oxydation partielle de toluène.

## Références

1. « Trends in Atmospheric Carbon Dioxide: Recent Monthly Average Mauna Loa CO<sub>2</sub> » [archive], sur NOAA Earth System Research Laboratory (consulté le 11 octobre 2016).
2. Données du NOAA et du Mauna Loa Observatory (MLO)
3. Etheridge, D. M. (1998). Historical CO<sub>2</sub> record derived from a spline fit (20 year cutoff) of the Law Dome DE08 and DE08-2 ice cores. CDIAC. [http://cdiac.esd.ornl.gov/ftp/trends/CO2/lawdome\\_smoothed.yr20](http://cdiac.esd.ornl.gov/ftp/trends/CO2/lawdome_smoothed.yr20).
4. The Climate Change 2001: Working Group I: The Scientific Basis – Chapter 3. The Carbon Cycle and Atmospheric Carbon Dioxide », Executive Summary
5. E., *Atmospheric carbon last year reached levels not seen in 800,000 years* [archive], *Science News*, 2 août 2018
6. Kiehl, J. T., & Trenberth, K. E. (1997). Earth's annual global mean energy budget. *Bulletin of the American Meteorological Society*, 78(2), 197-208.
7. Dr. Pieter Tans, NOAA/ESRL and Dr. Ralph Keeling, Scripps Institution of Oceanography.
8. ADEME, "Climat, Air et énergie", 2015, 1-214.
9. GIEC changement climatique, 2013
10. Club CO<sub>2</sub>, Captage, Stockage et Valorisation du CO<sub>2</sub>, <http://www.captage-stockage-valorisation-co2.fr/> (Consulté en octobre 2014).
11. , IEA, Mineralisation - Carbonation and enhanced Weathering 2013/TR6 (2013)
12. McCutcheon, J., Power, I. M., Shuster, J., Harrison, A. L., Dipple, G., & Southam, G. (2019). Carbon sequestration in biogenic magnesite and other magnesium carbonate minerals. *Environmental science & technology*.
13. Dindi, A., Quang, D. V., Vega, L. F., Nashef, E., & Abu-Zahra, M. R. (2019). Applications of fly ash for CO<sub>2</sub> capture, utilization, and storage. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 29, 82-102.
14. Porosoff, M. D., Yan, B., & Chen, J. G. (2016). Catalytic reduction of CO<sub>2</sub> by H<sub>2</sub> for synthesis of CO, methanol and hydrocarbons: challenges and opportunities. *Energy & Environmental Science*, 9(1), 62-73.
15. Das Neves Gomes, C., Jacquet, O., Villiers, C., Thuéry, P., Ephritikhine, M., & Cantat, T. (2012). A diagonal approach to chemical recycling of carbon dioxide: organocatalytic transformation for the reductive functionalization of CO<sub>2</sub>. *Angewandte Chemie*, 124(1), 191-194.
16. Wang, W. H., Himeda, Y., Muckerman, J. T., Manbeck, G. F., & Fujita, E. (2015). CO<sub>2</sub> hydrogenation to formate and methanol as an alternative to photo- and electrochemical CO<sub>2</sub> reduction. *Chemical reviews*, 115(23), 12936-12973.
17. Zangeneh, F. T., Sahebdehfar, S., & Ravanchi, M. T. (2011). Conversion of carbon dioxide to valuable petrochemicals: an approach to clean development mechanism. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 20(3), 219-231.
18. Maier, L., Schädel, B., Delgado, K. H., Tischer, S., & Deutschmann, O. (2011). Steam reforming of methane over nickel: development of a multi-step surface reaction mechanism. *Topics in catalysis*, 54(13-15), 845.
19. Goeppert, A., Czaun, M., Jones, J. P., Prakash, G. S., & Olah, G. A. (2014). Recycling of carbon dioxide to methanol and derived products—closing the loop. *Chemical Society Reviews*, 43(23), 7995-8048.

20. Olah, G. A., Prakash, G. S., & Goepfert, A. (2011). Anthropogenic chemical carbon cycle for a sustainable future. *Journal of the American Chemical Society*, 133(33), 12881-12898.
21. Aresta, M., Dibenedetto, A., & Angelini, A. (2013). The changing paradigm in CO<sub>2</sub> utilization. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 3, 65-73.
22. Wang, W., Wang, S., Ma, X., & Gong, J. (2011). Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide. *Chemical Society Reviews*, 40(7), 3703-3727.
23. Visconti, C. G., Martinelli, M., Falbo, L., Infantes-Molina, A., Lietti, L., Forzatti, P., ... & Brignoli, F. (2017). CO<sub>2</sub> hydrogenation to lower olefins on a high surface area K-promoted bulk Fe-catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 200, 530-542.
24. Gao, P., Li, S., Bu, X., Dang, S., Liu, Z., Wang, H., & Wei, W. (2017). Direct conversion of CO<sub>2</sub> into liquid fuels with high selectivity over a bifunctional catalyst. *Nature chemistry*, 9(10), 1019.
25. Song, H., Zhang, N., Zhong, C., Liu, Z., Xiao, M., & Gai, H. (2017). Hydrogenation of CO<sub>2</sub> into formic acid using a palladium catalyst on chitin. *New Journal of Chemistry*, 41(17), 9170-9177.
26. Larmier, K., Liao, W. C., Tada, S., Lam, E., Verel, R., Bansode, A., ... & Copéret, C. (2017). CO<sub>2</sub>-to-Methanol Hydrogenation on Zirconia-Supported Copper Nanoparticles: Reaction Intermediates and the Role of the Metal-Support Interface. *Angewandte Chemie International Edition*, 56(9), 2318-2323.
27. Jiang, X., Koizumi, N., Guo, X., & Song, C. (2015). Bimetallic Pd-Cu catalysts for selective CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol. *Applied Catalysis B: Environmental*, 170, 173-185.
28. Bai, S., Shao, Q., Wang, P., Dai, Q., Wang, X., & Huang, X. (2017). Highly active and selective hydrogenation of CO<sub>2</sub> to ethanol by ordered Pd-Cu nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, 139(20), 6827-6830.
29. Li, W., Wang, H., Jiang, X., Zhu, J., Liu, Z., Guo, X., & Song, C. (2018). A short review of recent advances in CO<sub>2</sub> hydrogenation to hydrocarbons over heterogeneous catalysts. *RSC Advances*, 8(14), 7651-7669.
30. Hashimoto, K., Yamasaki, M., Meguro, S., Sasaki, T., Katagiri, H., Izumiya, K., & Asami, K. (2002). Materials for global carbon dioxide recycling. *Corrosion science*, 44(2), 371-386.
31. Mutz, B., Carvalho, H. W., Mangold, S., Kleist, W., & Grunwaldt, J. D. (2015). Methanation of CO<sub>2</sub>: Structural response of a Ni-based catalyst under fluctuating reaction conditions unraveled by operando spectroscopy. *Journal of catalysis*, 327, 48-53.
32. Rossetti, I., Biffi, C., Bianchi, C. L., Nichele, V., Signoreto, M., Menegazzo, F., ... & Di Michele, A. (2012). Ni/SiO<sub>2</sub> and Ni/ZrO<sub>2</sub> catalysts for the steam reforming of ethanol. *Applied Catalysis B: Environmental*, 117, 384-396.
33. Klier, K., Chatikavanij, V., Herman, R. G., & Simmons, G. W. (1982). Catalytic synthesis of methanol from CO/H<sub>2</sub>: IV. The effects of carbon dioxide. *Journal of Catalysis*, 74(2), 343-360.
34. Villa, P., Forzatti, P., Buzzi-Ferraris, G., Garone, G., & Pasquon, I. (1985). Synthesis of alcohols from carbon oxides and hydrogen. 1. Kinetics of the low-pressure methanol synthesis. *Industrial & engineering chemistry process design and development*, 24(1), 12-19.
35. Chichen, G. C., Denny, P. J., & Parker, D. G. (1984). Activity of Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> methanol synthesis catalyst. *ACS Division of Fuel Chemistry*, 29(5), 178-190.
36. Kagan, Y. B., & Rozovskii, A. Y. (1975). G. I. Lin, EV Slivinskii, S. M. Loktev, LG Liberov and AN Baskirov. *Kinet. Katal*, 16, 809
37. Jennings, J. R., Lambert, R. M., Nix, R. M., Owen, G., & Parker, D. G. (1989). Novel methanol synthesis catalysts derived from intermetallic precursors: CO<sub>2</sub> poisoning and molecular mechanism of the synthesis reaction. *Applied catalysis*, 50(1), 157-170.

38. Liu, G., Willcox, D., Garland, M., & Kung, H. H. (**1985**). The role of CO<sub>2</sub> in methanol synthesis on Cu-Zn oxide: An isotope labeling study. *Journal of Catalysis*, 96(1), 251-260.
39. Denise, B., Cherifi, O., Bettahar, M. M., & Sneed, R. P. A. (**1989**). Supported copper catalysts prepared from copper (II) formate: hydrogenation of carbon dioxide containing feedstocks. *Applied catalysis*, 48(2), 365-372.
40. Bart, J. C. J., & Sneed, R. P. A. (**1987**). Copper-zinc oxide-alumina methanol catalysts revisited. *Catalysis Today*, 2(1), 1-124.
41. Liu, Y., Zhang, Y., Wang, T., & Tsubaki, N. (**2007**). Efficient conversion of carbon dioxide to methanol using copper catalyst by a new low-temperature hydrogenation process. *Chemistry letters*, 36(9), 1182-1183.
42. Witton, T., Permsirivanich, T., Donphai, W., Jaree, A., & Chareonpanich, M. (**2013**). CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol over Cu/ZnO nanocatalysts prepared via a chitosan-assisted coprecipitation method. *Fuel processing technology*, 116, 72-78.
43. Karelovic, A., & Ruiz, P. (**2015**). The role of copper particle size in low-pressure methanol synthesis via CO<sub>2</sub> hydrogenation over Cu/ZnO catalysts. *Catalysis Science & Technology*, 5(2), 869-881.
44. Bahmani, M., Farahani, B. V., & Sahebdehfar, S. (**2016**). Preparation of high performance nano-sized Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> methanol synthesis catalyst via aluminum hydrous oxide sol. *Applied Catalysis A: General*, 520, 178-187.
45. Ren, X., Zelenay, P., Thomas, S., Davey, J., & Gottesfeld, S. (**2000**). Recent advances in direct methanol fuel cells at Los Alamos National Laboratory. *Journal of Power Sources*, 86(1-2), 111-116.
46. Kamarudin, S. K., Achmad, F., & Daud, W. R. W. (**2009**). Overview on the application of direct methanol fuel cell (DMFC) for portable electronic devices. *International Journal of hydrogen energy*, 34(16), 6902-6916.
47. Zaidi, H. A., & Pant, K. K. (**2004**). Catalytic conversion of methanol to gasoline range hydrocarbons. *Catalysis Today*, 96(3), 155-160.
48. Keil, F. J. (**1999**). Methanol-to-hydrocarbons: process technology. *Microporous and Mesoporous Materials*, 29(1-2), 49-66.
49. Wang, W., Jiang, Y., & Hunger, M. (**2006**). Mechanistic investigations of the methanol-to-olefin (MTO) process on acidic zeolite catalysts by in situ solid-state NMR spectroscopy. *Catalysis Today*, 113(1-2), 102-114.
50. Wachs, I. E., & Madix, R. J. (**1978**). The selective oxidation of CH<sub>3</sub>OH to H<sub>2</sub>CO on a copper (110) catalyst. *Journal of Catalysis*, 53(2), 208-227.
51. Goepfert, A., Czaun, M., Jones, J. P., Prakash, G. S., & Olah, G. A. (**2014**). Recycling of carbon dioxide to methanol and derived products closing the loop. *Chemical Society Reviews*, 43(23), 7995-8048.
52. Saito, M. (**1998**). R&D activities in Japan on methanol synthesis from CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>. *Catalysis Surveys from Asia*, 2(2), 175-184.
53. Himelfarb, P. B., Simmons, G. W., Klier, K., & Herman, R. G. (**1985**). Precursors of the copper-zinc oxide methanol synthesis catalysts. *Journal of Catalysis*, 93(2), 442-450.

54. Wang, W., Wang, S., Ma, X., & Gong, J. (2011). Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide. *Chemical Society Reviews*, 40(7), 3703-3727.
55. Arena, F., Barbera, K., Italiano, G., Bonura, G., Spadaro, L., & Frusteri, F. (2007). Synthesis, characterization and activity pattern of Cu-ZnO/ZrO<sub>2</sub> catalysts in the hydrogenation of carbon dioxide to methanol. *Journal of Catalysis*, 249(2), 185-194.
56. Arena, F., Italiano, G., Barbera, K., Bonura, G., Spadaro, L., & Frusteri, F. (2009). Basic evidences for methanol-synthesis catalyst design. *Catalysis Today*, 143(1-2), 80-85.
57. Fujita, S.I., Usui, M., Ito, H. and Takezawa, N., (1995). Mechanisms of methanol synthesis from carbon dioxide and from carbon monoxide at atmospheric pressure over Cu/ZnO. *Journal of Catalysis*, 157 (2), 403-413.
58. Nakamura, J., Uchijima, T., Kanai, Y., & Fujitani, T. (1996). The role of ZnO in Cu/ZnO methanol synthesis catalysts. *Catalysis Today*, 28(3), 223-230.
59. Spencer, M. S. (1998). Role of ZnO in methanol synthesis on copper catalysts. *Catalysis letters*, 50(1-2), 37-40.
60. Fujitani, T., Nakamura, I., Uchijima, T., & Nakamura, J. (1997). The kinetics and mechanism of methanol synthesis by hydrogenation of CO<sub>2</sub> over Zn-deposited Cu (111) surface. *Surface science*, 383(2-3), 285-298.
61. Hadden, R.A., Sakakini, B., Tabatabaei, J. and Waugh, K.C., (1997). Adsorption and reaction induced morphological changes of the copper surface of a methanol synthesis catalyst. *Catalysis Letters*, 44(3), 145-151.
62. Ovesen, C.V., Clausen, B.S., Schiøtz, J., Stoltze, P., Topsøe, H. and Nørskov, J.K., (1997). Kinetic implications of dynamical changes in catalyst morphology during methanol synthesis over Cu/ZnO catalysts. *Journal of Catalysis*, 168(2), 133-142.
63. Choi, Y., Futagami, K., Fujitani, T., & Nakamura, J. (2001). The role of ZnO in Cu/ZnO methanol synthesis catalysts-morphology effect or active site model?. *Applied Catalysis A: General*, 208(1-2), 163-167.
64. Nakamura, J., Choi, Y. and Fujitani, T., (2003). On the issue of the active site and the role of ZnO in Cu/ZnO methanol synthesis catalysts. *Topics in catalysis*, 22(3), 277-285.
65. Lei, H., Nie, R., Wu, G. and Hou, Z., (2015). Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to CH<sub>3</sub>OH over Cu/ZnO catalysts with different ZnO morphology. *Fuel*, 154, 161-166.
66. Behrens, M., Studt, F., Kasatkin, I., Kühn, S., Hävecker, M., Abild-Pedersen, F., & Tovar, M. (2012). The active site of methanol synthesis over Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> industrial catalysts. *Science*, 336(6083), 893-897.
67. Karelovic, A. and Ruiz, P., (2015). The role of copper particle size in low pressure methanol synthesis via CO<sub>2</sub> hydrogenation over Cu/ZnO catalysts. *Catalysis Science & Technology*, 5(2), 869-881.
68. Kuld, S., Conradsen, C., Moses, P. G., Chorkendorff, I., & Sehested, J. (2014). Quantification of Zinc Atoms in a Surface Alloy on Copper in an Industrial-Type Methanol Synthesis Catalyst. *Angewandte Chemie International Edition*, 53(23), 5941-5945.
69. Chiang, C. L., Lin, K. S., & Chuang, H. W. (2018). Direct synthesis of formic acid via CO<sub>2</sub> hydrogenation over Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *Journal of cleaner production*, 172, 1957-1977.
70. Nitta, Y., Fujimatsu, T., Okamoto, Y., & Imanaka, T. (1993). Effect of starting salt on catalytic behaviour of Cu-ZrO<sub>2</sub> catalysts in methanol synthesis from carbon dioxide. *Catalysis letters*, 17(1-2), 157-165.

71. Słoczyński, J., Grabowski, R., Kozłowska, A., Olszewski, P., Stoch, J., Skrzypek, J., & Lachowska, M. (2004). Catalytic activity of the M/ (3ZnO-ZrO<sub>2</sub>) system (M= Cu, Ag, Au) in the hydrogenation of CO<sub>2</sub> to methanol. *Applied Catalysis A: General*, 278(1), 11-23.
72. Słoczyński, J., Grabowski, R., Kozłowska, A., Olszewski, P., Lachowska, M., Skrzypek, J., & Stoch, J. (2003). Effect of Mg and Mn oxide additions on structural and adsorptive properties of Cu/ZnO/ZrO<sub>2</sub> catalysts for the methanol synthesis from CO<sub>2</sub>. *Applied Catalysis A: General*, 249(1), 129-138.
73. Raudaskoski, R., Niemelä, M. V., & Keiski, R. L. (2007). The effect of ageing time on co-precipitated Cu/ZnO/ZrO<sub>2</sub> catalysts used in methanol synthesis from CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>. *Topics in Catalysis*, 45(1-4), 57-60.
74. Qi, G. X., Fei, J. H., Zheng, X. M., & Hou, Z. Y. (2001). Effect of titanium on methanol synthesis from CO<sub>2</sub> hydrogenation over Cu/gamma-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Chinese Chemical Letters*, 12(6), 537-540.
75. Köppel, R. A., Stöcker, C., & Baiker, A. (1998). Copper-and silver-zirconia aerogels: preparation, structural properties and catalytic behavior in methanol synthesis from carbon dioxide. *Journal of Catalysis*, 179(2), 515-527.
76. Carnes, C. L., & Klabunde, K. J. (2003). The catalytic methanol synthesis over nanoparticle metal oxide catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 194(1-2), 227-236.
77. Dong, X., Li, F., Zhao, N., Xiao, F., Wang, J., & Tan, Y. (2016). CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol over Cu/ZnO/ZrO<sub>2</sub> catalysts prepared by precipitation-reduction method. *Applied Catalysis B: Environmental*, 191, 8-17.
78. Li, L., Mao, D., Yu, J., & Guo, X. (2015). Highly selective hydrogenation of CO<sub>2</sub> to methanol over CuO-ZnO-ZrO<sub>2</sub> catalysts prepared by a surfactant-assisted co-precipitation method. *Journal of Power Sources*, 279, 394-404.
79. Lei, H., Hou, Z., & Xie, J. (2016). Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to CH<sub>3</sub>OH over CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared via a solvent-free routine. *Fuel*, 164, 191-198.
80. Angelo, L., Girleanu, M., Ersen, O., Serra, C., Parkhomenko, K., & Roger, A. C. (2016). Catalyst synthesis by continuous coprecipitation under micro-fluidic conditions: Application to the preparation of catalysts for methanol synthesis from CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>. *Catalysis Today*, 270, 59-67.
81. Díez-Ramírez, J., Dorado, F., de la Osa, A. R., Valverde, J. L., & Sánchez, P. (2017). Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to methanol at atmospheric pressure over Cu/ZnO catalysts: influence of the calcination, reduction, and metal loading. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56(8), 1979-1987.
82. Liaw, B. J., & Chen, Y. Z. (2001). Liquid-phase synthesis of methanol from CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> over ultrafine CuB catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 206(2), 245-256.
83. Saito, M. and Murata, K., (2004). Development of high performance Cu/ZnO-based catalysts for methanol synthesis and the water-gas shift reaction. *Catalysis Surveys from Asia*, 8(4), pp.285-294.
84. Nitta, Y., Suwata, O., Ikeda, Y., Okamoto, Y. and Imanaka, T., (1994). Copper-zirconia catalysts for methanol synthesis from carbon dioxide: Effect of ZnO addition to Cu-ZrO<sub>2</sub> catalysts. *Catalysis letters*, 26(3), pp.345-354.

85. Behrens, M., Kißner, S., Girsgdies, F., Kasatkin, I., Hermerschmidt, F., Mette, K., ... & Schlögl, R. (2011). Knowledge-based development of a nitrate-free synthesis route for Cu/ZnO methanol synthesis catalysts via formate precursors. *Chemical Communications*, 47(6), 1701-1703.
86. Arena, F., Mezzatesta, G., Zafarana, G., Trunfio, G., Frusteri, F., & Spadaro, L. (2013). Effects of oxide carriers on surface functionality and process performance of the Cu-ZnO system in the synthesis of methanol via CO<sub>2</sub> hydrogenation. *Journal of catalysis*, 300, 141-151.
87. Arena, F., Mezzatesta, G., Zafarana, G., Trunfio, G., Frusteri, F., & Spadaro, L. (2013). How oxide carriers control the catalytic functionality of the Cu-ZnO system in the hydrogenation of CO<sub>2</sub> to methanol. *Catalysis today*, 210, 39-46.
88. Bonura, G., Arena, F., Mezzatesta, G., Cannilla, C., Spadaro, L., & Frusteri, F. (2011). Role of the ceria promoter and carrier on the functionality of Cu-based catalysts in the CO<sub>2</sub>-to-methanol hydrogenation reaction. *Catalysis Today*, 171(1), 251-256.
89. Xiao, J., Mao, D., Guo, X., & Yu, J. (2015). Methanol synthesis from CO<sub>2</sub> hydrogenation over CuO-ZnO-TiO<sub>2</sub> catalysts: the influence of TiO<sub>2</sub> content. *Energy Technology*, 3(1), 32-39.
90. Toyir, J., de la Piscina, P. R., Fierro, J. L. G., & Homs, N. (2001). Highly effective conversion of CO<sub>2</sub> to methanol over supported and promoted copper-based catalysts: influence of support and promoter. *Applied Catalysis B: Environmental*, 29(3), 207-215.
91. Toyir, J., de la Piscina, P. R., Fierro, J. L. G., & Homs, N. (2001). Catalytic performance for CO<sub>2</sub> conversion to methanol of gallium-promoted copper-based catalysts: influence of metallic precursors. *Applied Catalysis B: Environmental*, 34(4), 255-266.
92. Ladera, R., Pérez-Alonso, F. J., González-Carballo, J. M., Ojeda, M., Rojas, S., & Fierro, J. L. G. (2013). Catalytic valorization of CO<sub>2</sub> via methanol synthesis with Ga-promoted Cu-ZnO-ZrO<sub>2</sub> catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 142, 241-248.
93. Bonura, G., Cordaro, M., Cannilla, C., Arena, F., & Frusteri, F. (2014). The changing nature of the active site of Cu-Zn-Zr catalysts for the CO<sub>2</sub> hydrogenation reaction to methanol. *Applied Catalysis B: Environmental*, 152, 152-161.
94. Jadhav, S. G., Vaidya, P. D., Bhanage, B. M., & Joshi, J. B. (2014). Catalytic carbon dioxide hydrogenation to methanol: a review of recent studies. *Chemical Engineering Research and Design*, 92(11), 2557-2567.
95. Bando, K. K., Sayama, K., Kusama, H., Okabe, K., & Arakawa, H. (1997). In-situ FT-IR study on CO<sub>2</sub> hydrogenation over Cu catalysts supported on SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and TiO<sub>2</sub>. *Applied Catalysis A: General*, 165(1-2), 391-409.
96. Fan, L., & Fujimoto, K. (1994). Promotive SMSI effect for hydrogenation of carbon dioxide to methanol on a Pd/CeO<sub>2</sub> catalyst. *Journal of Catalysis*, 150(1), 217-220.
97. Liang, X. L., Dong, X., Lin, G. D., & Zhang, H. B. (2009). Carbon nanotube-supported Pd-ZnO catalyst for hydrogenation of CO<sub>2</sub> to methanol. *Applied Catalysis B: Environmental*, 88(3-4), 315-322.
98. Shao, C., Fan, L., Fujimoto, K., & Iwasawa, Y. (1995). Selective methanol synthesis from CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> on new SiO<sub>2</sub>-supported PtW and PtCr bimetallic catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 128(1), L1-L6.

99. Levy, R. B., & Boudart, M. (1973). Platinum-like behavior of tungsten carbide in surface catalysis. *science*, 181(4099), 547-549.
100. Oyama, S. T. (1992). Preparation and catalytic properties of transition metal carbides and nitrides. *Catalysis today*, 15(2), 179-200.
101. Dubois, J. L., Sayama, K., & Arakawa, H. (1992). CO<sub>2</sub> hydrogenation over carbide catalysts. *Chemistry letters*, 21(1), 5-8.
102. Fujitani, T., & Nakamura, J. (2000). The chemical modification seen in the Cu/ZnO methanol synthesis catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 191(1-2), 111-129.
103. Hu, Z. M., Takahashi, K., & Nakatsuji, H. (1999). Mechanism of the hydrogenation of CO<sub>2</sub> to methanol on a Cu (100) surface: dipped adcluster model study. *Surface science*, 442(1), 90-106.
104. Xu, Z., Qian, Z., Mao, L., Tanabe, K., & Hattori, H. (1991). Methanol Synthesis from CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> over CuO-ZnO Catalysts Combined with Metal Oxides under 13 atm Pressure. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 64(5), 1658-1663.
105. Arena, F., Italiano, G., Barbera, K., Bordiga, S., Bonura, G., Spadaro, L., & Frusteri, F. (2008). Solid-state interactions, adsorption sites and functionality of Cu-ZnO/ZrO<sub>2</sub> catalysts in the CO<sub>2</sub> hydrogenation to CH<sub>3</sub>OH. *Applied Catalysis A: General*, 350(1), 16-23.
106. Fisher, I. A., & Bell, A. T. (1998). In situ infrared study of methanol synthesis from H<sub>2</sub>/CO over Cu/SiO<sub>2</sub> and Cu/ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>. *Journal of Catalysis*, 178(1), 153-173.
107. Waugh, K. C. (1992). Methanol synthesis. *Catalysis Today*, 15(1), 51-75.
108. Sakurai, H., & Haruta, M. (1995). Carbon dioxide and carbon monoxide hydrogenation over gold supported on titanium, iron, and zinc oxides. *Applied Catalysis A: General*, 127(1-2), 93-105.
109. Witoon, T., Permsirivanich, T., Kanjanasontorn, N., Akkaraphataworn, C., Seubsai, A., Faungnawakij, K., ... & Limtrakul, J. (2015). Direct synthesis of dimethyl ether from CO<sub>2</sub> hydrogenation over Cu-ZnO-ZrO<sub>2</sub>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-ZrO<sub>2</sub> hybrid catalysts: effects of sulfur-to-zirconia ratios. *Catalysis Science & Technology*, 5(4), 2347-2357.
110. J.J. Berzelius, *Prog. Ann* 82 (1826) ,369-392
111. C. Merignac, *C.R .Acad .Sci* (1962) 55 888 -892.
112. L. Pauliug, The molecular structure of tungstic acid and related compounds *J. An. chen .Soc* .(1929), 51, (10), 2868-2880
113. Keggin, J. F. (1933). Structure of the crystals of 12-phosphotungstic acid. *Nature*, 132(3331), 351.
114. GAMELAS, J., CAVALEIRO, A., SANTOS, I., & BALULA, M. S. (2003). Os polioxometalatos. Do anão de kegginn às nanocápsulas. *Boletim da Sociedade Portuguesa de Química*, 90, 45-51.
115. Herve, G., & Teze, A. (1977). Study of. alpha.-and. beta.-enneatungstosilicates and-germanates. *Inorganic Chemistry*, 16(8), 2115-2117.
116. Liu, J., Ortéga, F., Sethuraman, P., Katsoulis, D. E., Costello, C. E., & Pope, M. T. (1992). Trimetallo derivatives of lacunary 9-tungstosilicate heteropolyanions. Part 1. Synthesis and characterization. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (12), 1901-1906.

117. Santos, I. C., Gamelas, J. A., Balula, M. S. S., Simões, M. M., Neves, M. G. P., Cavaleiro, J. A., & Cavaleiro, A. M. (2007). Sandwich-type tungstophosphates in the catalytic oxidation of cycloalkanes with hydrogen peroxide. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 262(1-2), 41-47.
118. Abdellah Eid, Ouarda Benlounes, Hikmat S. Hilal, Chérifa Rabia, Smain Hocine (2013). Dehydrocyclization of n-Hexane over Heteropolyoxometalates Catalysts *Advances in Chemical Engineering and Science*, 3, 82-92.
119. R. Fike, H. G. Jerschke, G. Olmann; (1986). Electron spin resonance studies of free and supported 12-heteropoly acids. Part 3. The stability of unsupported  $H_{3+n}(PV_nMo_{12-n}O_{40}) \cdot xH_2O$  in air and in a vacuum. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 82, 3479-3490.
120. Fournier, M., Feumi-Jantou, C., Rabia, C., Hervé, G., & Launay, S. (1992). Polyoxometalates catalyst materials: X-ray thermal stability study of phosphorus-containing heteropolyacids  $H_{3+x}PM_{12-x}V_xO_{40} \cdot 13-14H_2O$  (M= Mo, W; x= 0-1). *Journal of Materials Chemistry*, 2(9), 971-978.
121. Ritschl, F and Fricke, R. (1987). Electron spin resonance studies of free and supported 12-heteropoly acids. Part 5. Elucidation of structures of hydrated and of dehydrated heteropoly acids by quantum chemical calculations of electron spin resonance parameters. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*(83), 1041-1053
122. Kozhevnikov, I. V. E. (1987). Advances in catalysis by heteropolyacids. *Russian Chemical Reviews*, 56(9), 811.
123. Misono, M. (1987). Acidic and catalytic properties of heteropoly compound. *Materials chemistry and physics*, 17(1-2), 103-120
124. Chen, J. J. J., & Barteau, M. A. (2016). Electrochemical Properties of Keggin-Structure Polyoxometalates in Acetonitrile: Effects of Counteranion, Heteroatom, and Framework Metal Exchange. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55(37), 9857-9864.
125. Rodriguez-Rivera, G. J., Kim, W. B., Evans, S. T., Voithl, T., & Dumesic, J. A. (2005). Hydrogenation of benzene using aqueous solution of polyoxometalates reduced by CO over gold catalysts. *Journal of the American Chemical Society*, 127(31), 10790-10791.
126. Mizuno, N., Tateishi, M., & Iwamoto, M. (1994). Enhancement of catalytic activity of  $Cs_2.5Ni_{0.08}H_{0.34}PMo_{12}O_{40}$  by  $V^{5+}$ -substitution for oxidation of isobutane into methacrylic acid. *Applied Catalysis A: General*, 118(1), L1-L4.
127. Cavani, F., Mezzogori, R., Pigamo, A., Trifirò, F., & Etienne, E. (2001). Main aspects of the selective oxidation of isobutane to methacrylic acid catalyzed by Keggin-type polyoxometalates. *catalysis Today*, 71(1-2), 97-110.
128. Gervasini, A., Fenyvesi, J., & Auroux, A. (1997). Study of the acidic character of modified metal oxide surfaces using the test of isopropanol decomposition. *Catalysis Letters*, 43(3-4), 219-228.
129. Ai, M., & Ikawa, T. (1975). The acid-base properties of  $MoO_3-Bi_2O_3-P_2O_5$  catalysts and their correlation with catalytic activity and selectivity. *Journal of Catalysis*, 40(2), 203-211.



# **CHAPITRE 2 : UTILISATION DE CO<sub>2</sub> COMME SOURCE DE CARBONE**

*Ce chapitre est consacré à l'utilisation de CO<sub>2</sub> comme source de carbone, plus précisément la transformation du dioxyde de carbone en carburant (méthanol) sur des catalyseurs à base de cuivre et de zinc, préparés par deux méthodes de synthèses différentes "Co-précipitation et par voie Polyol". Les deux séries de catalyseurs ayant servi tout au long de ce travail ont été caractérisés par différentes techniques physico-chimiques, telles que l'analyse thermogravimétrie (ATG), la fluorescence X (XRF), la microscopie électronique à balayage couplée à la microanalyse X (MEB-EDX) la diffraction des rayons X (DRX), l'adsorption-désorption d'azote et la spectroscopie photoélectrique X (XPS). Ils ont été testés dans la réaction d'hydrogénation catalytique de CO<sub>2</sub>. Les résultats de la réactivité catalytique obtenus sont également présentés*

## I. INTRODUCTION

L'utilisation de CO<sub>2</sub> comme source de carbone, n'est pas une idée nouvelle. Le procédé d'hydrogénation catalytique du CO<sub>2</sub> est devenu un sujet de recherche à part entière depuis les années 1980. Cette technique permettrait de réduire le CO<sub>2</sub> afin de le transformer en molécules utilisables comme nouvelles sources d'énergies et comme un moyen très efficace pour stocker l'énergie produite par les énergies renouvelables, notamment par son hydrogénation en méthane et en méthanol.

La plupart de ces techniques de réduction du CO<sub>2</sub>, utilisent des catalyseurs à base de métaux rares comme le platine, le palladium, etc. Ces recherches ont avancé positivement ces dernières années permettant d'être confiant sur la future industrialisation d'un tel procédé. En effet, l'hydrogénation catalytique du CO<sub>2</sub> en composés à haut valeur ajouté, comme le méthanol (MeOH) et le DME (diméthyléther) [1-6], est souvent effectué sur des catalyseurs à base de cuivre. La synthèse industrielle du méthanol est obtenue par l'hydrogénation catalytique du gaz de synthèse (H<sub>2</sub>/CO/CO<sub>2</sub>) sur un catalyseur de type CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Malheureusement, le catalyseur industriel Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ne s'est pas révélé actif et sélectif pour l'hydrogénation du CO<sub>2</sub> selon des recherches déjà publiées, l'utilisation de ces catalyseurs industriels entraîne une très faible conversion du CO<sub>2</sub>. Ce problème peut être surmonté en développant un catalyseur approprié, qui peut convertir efficacement le dioxyde de carbone en méthanol [7-10]. Même si les matériaux à base de cuivre se sont révélés être des catalyseurs prometteurs pour l'hydrogénation du CO<sub>2</sub>, des recherches supplémentaires sont toutefois nécessaires pour développer de nouveaux catalyseurs (ou modifier les catalyseurs existants) capables de donner une conversion élevée du CO<sub>2</sub> et une meilleure sélectivité au MeOH [11-16].

Afin d'améliorer les performances catalytiques pour la synthèse du méthanol à partir du gaz d'alimentation H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>, les catalyseurs CuO/ZnO ont été largement modifiés avec différents promoteurs tels que (Zr, Si, La, La, Ti, Cr, Cr, Ga, Ce, Fe, Nb, Pd...) [17-22]. L'effet du support a fait l'objet de plusieurs études approfondies, il a été prouvé que le type du support affecte à la fois la conversion du CO<sub>2</sub> et la sélectivité du méthanol. En général, les supports d'oxydes basiques tels que La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et ThO<sub>2</sub> [23-24] favorisent la formation de méthanol.

Les méthodes de synthèse ont aussi une très grande influence sur la production du méthanol à partir de l'hydrogénation de CO<sub>2</sub> [25-27]. Les méthodes les plus fréquemment utilisées sont la co-précipitation [28-32], l'imprégnation [33-35] et la méthode pseudo sol-gel [35-36]. Ces méthodes ont été développées pour préparer des catalyseurs à base d'oxyde de cuivre. Plusieurs types de modifications sur la méthode classique (co-précipitation) ont été rapportées, Witoon et al [11] ont également étudiés la possibilité de substituer l'agent précipitant (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) par un agent réducteur Chitosan (C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>5</sub>)<sub>n</sub> [11] et d'autres auteurs comme Guo, Xiaoming, et al. [12] ont introduit les tétrahydroborate de sodium NaBH<sub>4</sub>. La co-précipitation est aussi modifiée, par ajout d'un agent surfactant [13] ou par une méthode qui s'appelle combustion de routine sans solvant [37], ainsi par une co-précipitation micro-fluidique [38]. Toutes ces nouvelles méthodes de synthèse permettent d'obtenir une bonne et meilleure homogénéité des phases présentes dans le catalyseur. D'autres méthodes, telles que l'imprégnation et le sol-gel, peuvent également produire des catalyseurs à grande surface spécifique et à forte dispersion de CuO [39]. Pour toutes ces raisons dans notre travail et spécialement dans le chapitre 2 de ma thèse la méthode co-précipitation est adoptée, dans cette première partie une série des catalyseurs CuO-ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (CZ/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), CuO-ZnO/SiO<sub>2</sub> (CZ/SiO<sub>2</sub>), CuO-ZnO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (CZ10La/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), CuO-ZnO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si<sub>2</sub>O (CZ10La/SiO<sub>2</sub>) et CuO-ZnO-CeO<sub>2</sub>/Si<sub>2</sub>O (CZ10La/SiO<sub>2</sub>) ont été préparés par co-précipitation classique. Une solution aqueuse de nitrate métallique et une solution aqueuse des carbonates de sodium (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) ont été ajoutées simultanément sous agitation vigoureuse. La précipitation a été effectuée à 80°C et à un pH constant de voisinage de 7. Après calcination à 450°C, les catalyseurs ont été caractérisés par analyse Thermogravimétrique (ATG), la fluorescence X (XRF), la microscopie électronique à balayage couplée à la microanalyse X (MEB-EDX), l'adsorption-désorption d'azote (BET-BJH), la diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie photoélectrique X (XPS). Les catalyseurs ont été testés dans la réaction l'hydrogénation catalytique du CO<sub>2</sub> à pression atmosphérique dans la plage de température (190-310°C) pour la synthèse du méthanol en condition simple avec rapport (CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> = 1/9), puis le catalyseur a été testé dans la plage supérieure (310-500°C) pour la synthèse des composés hydrocarbures en condition identique (pression atmosphérique et rapport (CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> = 1/9). L'introduction du cérium et du lanthane dans les catalyseurs CuO-ZnO/SiO<sub>2</sub> influence positivement l'adsorption du CO<sub>2</sub> et la production de méthanol. Les composés de lanthanide ont une haute activité d'hydrogénation catalytique du CO<sub>2</sub> en méthanol.

Pour obtenir des conversions de CO<sub>2</sub> élevées, et une sélectivité élevée en méthanol, dans des conditions aussi simples, tous les catalyseurs synthétisés, doivent engendrer tous les paramètres qui favoriseront la production du méthanol, puisque, notre synthèse est basée sur la liste suivante CuO-ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO-ZnO/SiO<sub>2</sub>, CuO-ZnO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO-ZnO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>, CuO-ZnO-CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>. Ils sont testés à de basses températures (T= 190-310°C) pour synthèse du méthanol, après quoi le meilleur catalyseur CuO-ZnO-CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> est testé à haute température (T= 310-550°C) pour la synthèse des alcanes.

Dans une seconde partie, une nouvelle méthode de synthèse est aussi adoptée, une méthode dite "polyol" a été utilisée pour obtenir des matériaux catalytiques améliorés pour la réaction d'hydrogénation du CO<sub>2</sub> en méthanol. Des catalyseurs de type CuO-ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtenus par cette synthèse ont été utilisés avec succès dans la RWGS (Reverse Water Gas Shift Reaction) [40], dans la synthèse de méthanol à basse température assistée par alcool à partir de gaz de synthèse [41] et dans le reformage du méthanol [42].

La synthèse polyol représente une bonne alternative aux méthodes de synthèse classiques et présente de nombreux avantages, tels que la possibilité de moduler précisément le rapport stoechiométrique, le mélange homogène des différents composants, le faible coût et le temps de réaction court. La synthèse des polyols s'avère donc être une technique intéressante pour la synthèse des poudres de nano-oxydes.

Dans cette deuxième partie du chapitre 2, des catalyseurs binaires et ternaires à base de cuivre et de zinc (CuO-CeO<sub>2</sub>, ZnO-CeO<sub>2</sub>, CuO-ZnO-CeO<sub>2</sub> et CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ont été utilisés pour l'hydrogénation du CO<sub>2</sub> en méthanol à pression atmosphérique et caractérisés par les mêmes techniques que celles déjà citées dans la méthode précédente (co-précipitation). L'influence de la dispersion des métaux, de la formation de spinelles et des propriétés de surface sur les performances catalytiques ont été étudiées. Les catalyseurs, préparés par la méthode polyol en utilisant du polyéthylène glycol en tant que solvant, présentent des propriétés améliorées en termes de dispersion des oxydes métalliques, de morphologie (forme de type éponge pour les catalyseurs contenant CeO<sub>2</sub>) et de variétés d'espèces métalliques et d'oxydes métalliques à la surface. De plus, les catalyseurs CuO-ZnO-CeO<sub>2</sub> et CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> présentent une activité et une sélectivité supérieures à celles de catalyseurs préparés par des procédés plus conventionnels, pour la synthèse du méthanol par hydrogénation de CO<sub>2</sub>.

## II. SYNTHÈSES ET CARACTÉRISATIONS DES CATALYSEURS OXYDES

### II.1 IMPORTANCE DE LA MÉTHODE DE SYNTHÈSE

La catalyse par les oxydes mixtes est un domaine important pour le développement des catalyseurs hétérogènes utilisés dans diverses applications. Les oxydes de métaux de transition et en particulier les oxydes mixtes suscitent depuis longtemps un grand intérêt technologique et industriel. Grâce à leurs propriétés diversifiées et aussi à leurs stabilités thermiques, ces oxydes mixtes peuvent être utilisés soit comme supports soit directement comme catalyseurs. L'étude bibliographique a clairement mis en évidence l'importance majeure jouée par le catalyseur mixte à base de cuivre et de zinc, par les interactions entre ces deux éléments ainsi que la dispersion des phases sur la réaction de synthèse du méthanol à partir du mélange réactionnel CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>, dans notre travail deux séries de catalyseurs seront synthétisés par deux méthodes co-précipitation et polyolique, les précurseurs seront ensuite calcinés et caractérisés par différentes techniques.

Un catalyseur supporté se présente sous la forme d'un solide finement divisé. Il comporte une matrice (ou support) inorganique servant d'ossature qui contient la phase active. Plus précisément, il est constitué de grains d'un support pouvant avoir une taille d'une centaine de micromètres jusqu'à quelques millimètres, ayant généralement une grande surface spécifique et renfermant des éléments métalliques oxydés ou non. Il s'agit donc d'un assemblage d'au moins deux matériaux solides non miscibles mais ayant une forte capacité d'adhésion et formant un matériau composite. C'est la phase active qui va catalyser une réaction chimique.

L'association des deux composantes d'un catalyseur supporté (phase active et le support), dont les qualités respectives se complètent, permet d'obtenir un matériau aux performances améliorées et l'utilisation d'un support pour la phase active entraîne plusieurs avantages. En effet, en fixant la substance active au sein du support, l'agglomération des espèces métalliques est réduite. De plus, il est beaucoup plus facile de récupérer un catalyseur à la fin d'une réaction catalytique lorsqu'il est supporté. Les catalyseurs supportés sont très utilisés à l'échelle industrielle, dans différents domaines tels que : la pétrochimie, le raffinage, la chimie verte (dépollution) et la chimie fine.

Le choix d'un catalyseur pour une transformation catalytique donnée s'appuie en priorité sur la connaissance de trois propriétés fondamentales : l'activité, la stabilité et la sélectivité.

Il est également conditionné par d'autres propriétés qui sont liées à sa mise en œuvre à l'échelle industrielle et qui dépendent du support utilisé :

- La morphologie (forme et dimension des grains),
- La résistance mécanique (résistance à l'attrition, dureté),
- La porosité (grande surface spécifique, volume poreux, distribution en tailles des pores),
- Les caractéristiques thermiques (une bonne conductivité thermique permettra de limiter les gradients de température à l'intérieur des grains et dans un éventuel lit fixe de catalyseur).

D'autres critères essentiels doivent aussi être pris en compte tels que : le prix de revient et la reproductibilité. Les supports de catalyseurs les plus usités sont la silice, l'alumine, les zéolithes et les charbons actifs.

## II.2 SYNTHÈSE DES CATALYSEURS OXYDES

### II.2.1 LA MÉTHODE CO-PRÉCIPITATION

Ce procédé consiste à précipiter d'une manière simultanée deux précurseurs métalliques (Cu et Zn) et l'oxyde Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> qui servira à produire le support. Notons que, dans le procédé de co-précipitation, il est important de maintenir le pH de la solution constant afin de favoriser des précipitations simultanées des éléments actifs tout en évitant des précipitations indépendantes ou consécutives. Cela peut être réalisé en mélangeant de façon continue les deux solutions contenant l'une le support et l'autre le précurseur métallique plutôt que d'ajouter une solution à l'autre. L'utilisation de précipités intermédiaires sous forme d'hydroxydes ou de carbonates est pourtant préférée car ce sont des sels peu solubles, facilement décomposables et engendrant peu de problèmes de sécurité. Après la synthèse, la filtration et le lavage sont des opérations qui permettent la séparation des solides à partir d'une solution mère. Une fois que la poudre est obtenue l'étape de séchage est indispensable, qui permet d'éliminer le solvant, le plus souvent l'eau des pores du solide. Cette étape est très facile dans le cas d'une précipitation et plus

compliquée avec un gel et surtout avec un flocculat car il présente une forte teneur en eau (supérieure à 90% dans certains cas).

### II.2.1.1 SYNTHÈSE DES CATALYSEURS OXYDES SUPPORTÉS

Les oxydes binaires et ternaires ont été préparés par la méthode de co-précipitation [43-48].

- **OXYDES TERNAIRE CuO-ZnO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>**

Le catalyseur CuO-ZnO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> noté par la suite CZ10La/SiO<sub>2</sub> a été synthétisé à partir d'une solution aqueuses (1M) de nitrates de cuivre hemipent-hydratées Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2,5H<sub>2</sub>O, nitrates de zinc hexa-hydratées Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O et nitrates de lanthane La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O hexa-hydratées avec un rapport atomique (Cu/Zn/La) = (50/40/10).

La précipitation est obtenue en versant goutte à goutte une solution de carbonate de sodium Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1M) dans la solution aqueuse contenant le mélange de nitrates, cette dernière chauffée à 85°C sous une très forte agitation pour éviter l'agglomération. Au cours de la co-précipitation le pH de la solution a augmenté d'un pH = 2.6 jusqu' à un pH = 7. La silice commerciale (SiO<sub>2</sub>) utilisée comme support est ajoutée à la fin de la précipitation sous une très forte agitation pendant deux heures. Le précipité ainsi obtenu a été récupéré après filtration, lavé plusieurs fois à l'eau bi-distillée et séché dans l'étuve pendant 24 heures à 100°C. Le solide est ensuite broyé puis soumis à la calcination sous air à température programmée, la montée en température était de 10°C/min jusqu'à 450°C. Celle-ci est maintenue constante pendant 5h.

La même méthode est suivie pour la synthèse des autres oxydes à base de cuivre et de zinc supporté sur la silice et l'alumine (CuO-ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO-ZnO/SiO<sub>2</sub>, CuO-ZnO-CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>, CuO-ZnO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nommés respectivement CZ/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CZ/SiO<sub>2</sub>, CZ10Ce/SiO<sub>2</sub> et CZ10La/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Le schéma 1 résume les étapes importantes de la synthèse des catalyseurs par Co-précipitation.

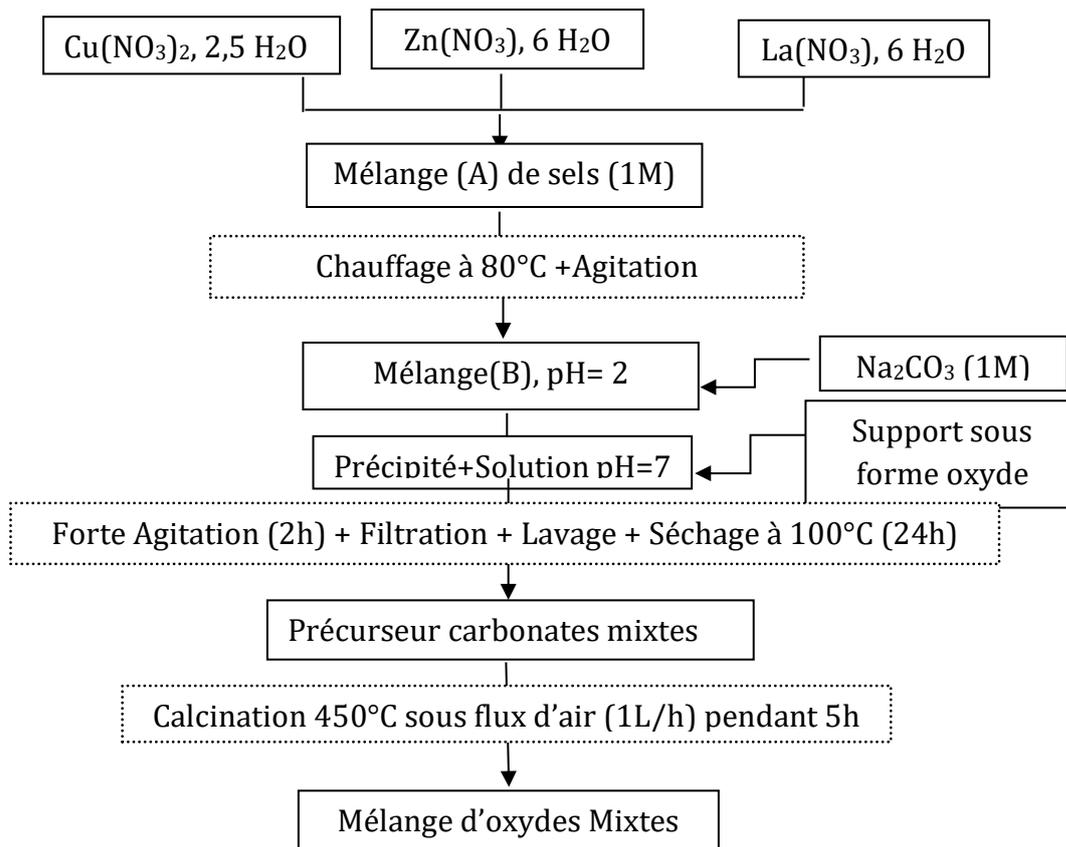


Schéma 1 : Etapes de synthèse par Co-précipitation.

## II.2.2 LA MÉTHODE SYNTHÈSE PAR VOIE POLYOL

La méthode polyol est inspirée par les deux références suivantes [41,42], le polyéthylène glycol est utilisé dans plusieurs études comme solvant et a fait preuve d'un bon solvant qui permet d'obtenir des matériaux catalytiques ayant une bonne dispersion de la phase active dont la taille des cristallites est d'ordre nanométrique. Pour la réaction d'hydrogénation du CO<sub>2</sub>, nous avons opté aussi pour la synthèse des catalyseurs à base de cuivre et de zinc sous forme de nanoparticules d'oxydes métalliques. En générale, l'obtention des métaux ultrafins en milieu liquide peut être réalisée en phase aqueuse ou organique faisant intervenir les principaux réactifs du schéma réactionnel suivant :

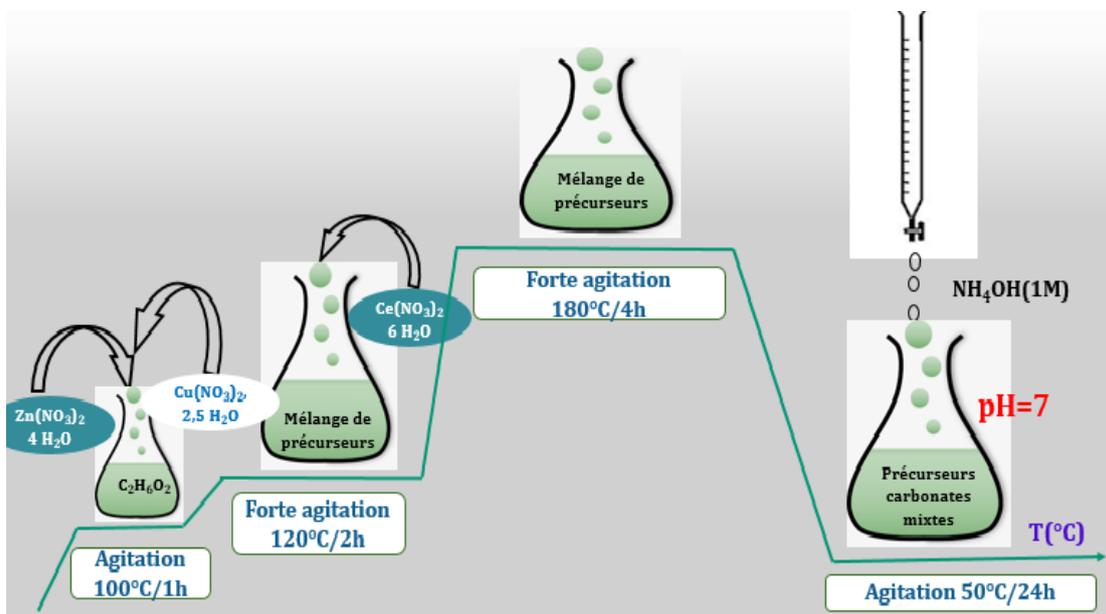


Les nanoparticules d'oxyde de cuivre et d'oxyde de zinc ont été préparées par le procédé polyol à partir des nitrates de cuivre (II) demi-pent-hydrate Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 2,5(H<sub>2</sub>O) et des

nitrate de zinc(II) hexa hydrate  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ , avec l'éthylène glycol ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ ) comme solvant.

Cette méthode consiste en une précipitation directe des particules métalliques ou des hydroxydes correspondants par un polyalcool. Les synthèses ont été réalisées dans une gamme de température généralement située entre 150 à 250 °C.

La particularité de ce processus réside d'une part dans le rôle joué par le milieu à la fois solvant et contrôleur de taille et par le facteur température à laquelle la réaction de synthèse a lieu. La synthèse par voie polyol est schématisé comme suite :



**Schéma 2 :** Paliers des températures respectées durant les étapes de synthèse Polyol

### II.2.2.1 SYNTHÈSE DES CATALYSEURS NANO-OXYDES PAR VOIE POLYOL

- **NANOPARTICULES BINAIRES  $\text{CuO-CeO}_2$**

- Formation de l'hydroxyde

Dans un ballon bi-col est introduite une masse de 9,296 g de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5(\text{H}_2\text{O})$  préalablement dissoute dans de l'éthylène glycol puis chauffée à  $70^\circ\text{C}$  pour une durée d'une demi-heure sous une agitation continue, la solution est ensuite portée à  $120^\circ\text{C}$  pendant 1 heure avec l'ajout de 1 ml d'eau distillée dès que la température atteint  $100^\circ\text{C}$ , à la fin, la solution est portée à  $180^\circ\text{C}$  pendant 4 heures.

➤ Ajout de la deuxième phase

Après l'étape de synthèse des hydroxydes, une masse de 17,36 g de Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 6(H<sub>2</sub>O) (Nitrate de cérium(III) hexa hydraté) est introduite en solution sous forte agitation pendant une heure.

- **NANOPARTICULES BINAIRES ZnO-CeO<sub>2</sub>**

Le même procédé de synthèse avec des paramètres similaire est appliqué à une masse de 11,88 g de Zn(NO<sub>3</sub>), 6(H<sub>2</sub>O).

- **NANOPARTICULES TERNAIRES CuO-ZnO-CeO<sub>2</sub>**

Dans un ballon bi-col est introduite une masse de 4,684 g de Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 2,5(H<sub>2</sub>O) et de 5,941g de Zn(NO<sub>3</sub>), 6(H<sub>2</sub>O) préalablement dissoutes dans de l'éthylène glycol puis chauffée à 70°C pour une durée d'une demi-heure sous agitation, la solution est ensuite portée à 120°C pendant 1heure, à la fin, la solution est portée à 180°C pendant 4 heures.

Après l'étape de synthèse des hydroxydes, une masse de Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 6(H<sub>2</sub>O) (Nitrate de cérium (III) hexa hydraté) est introduite en solution sous forte agitation pendant une heure.

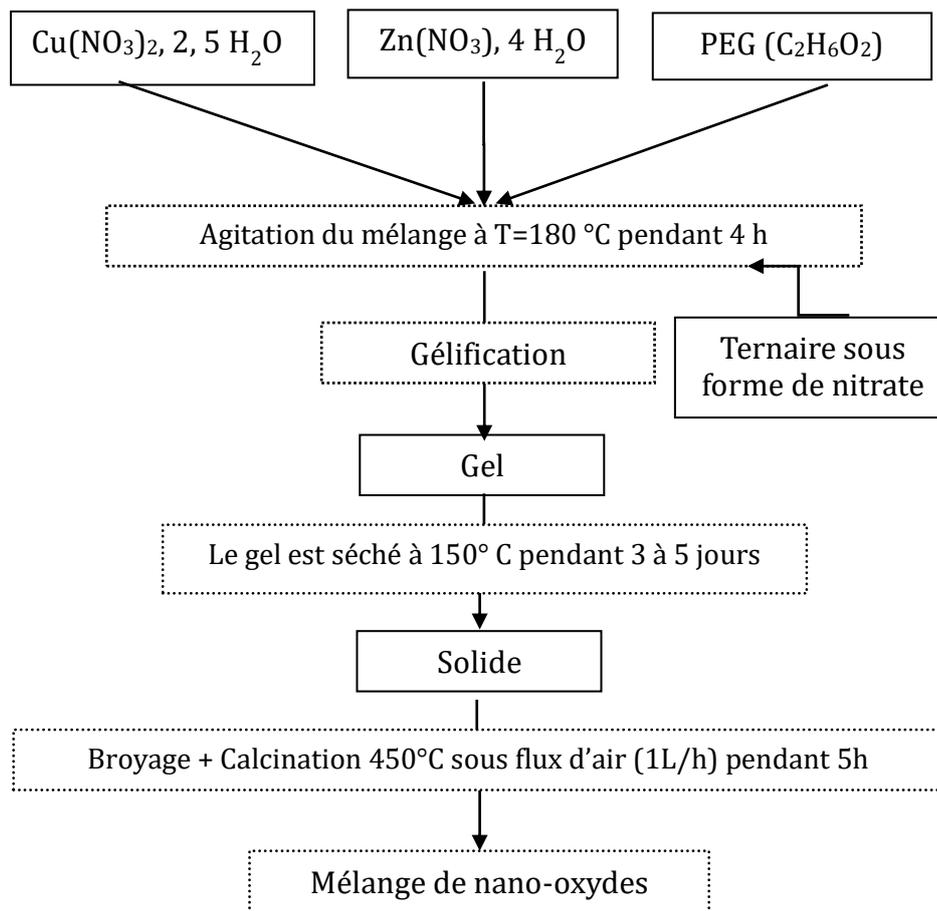
La solution est ensuite mise dans l'étuve pour séchage de 120°C, la masse formée est broyée puis mise dans un four à 450 °C pendant 5 heures, sous air, pour calcination.

- **NANOPARTICULES TERNAIRES CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Un mélange de 4,684 g de Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 2,5(H<sub>2</sub>O) et de 5,941g de Zn(NO<sub>3</sub>), 6(H<sub>2</sub>O) lui est appliqué le même protocole expérimental, excepté l'étape d'ajout de support (étape 2) où l'aluminium substitue le cérium avec une quantité de (15,005 g de Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 9H<sub>2</sub>O).

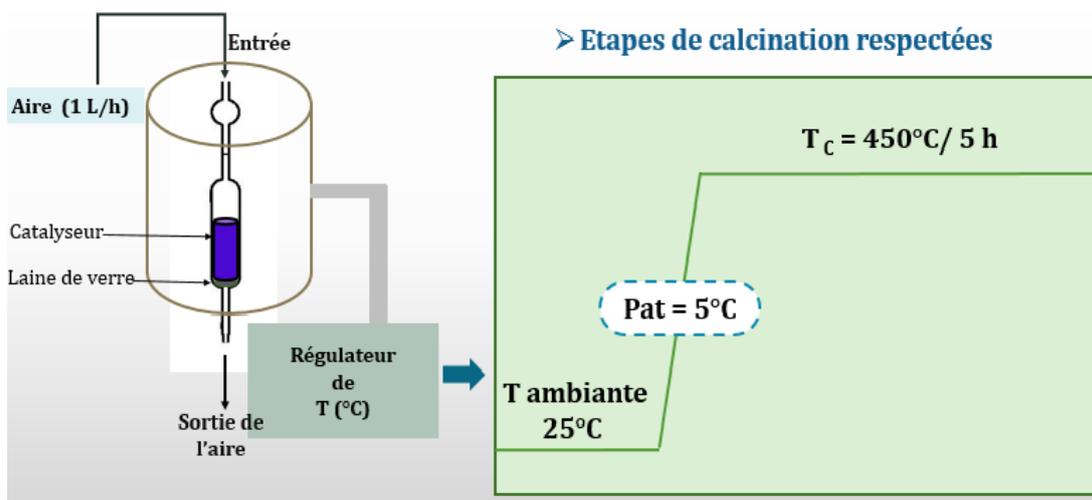
➤ Traitement thermique et formation des oxydes

La solution visqueuse, lourde et gélifiée est ensuite mise dans l'étuve pour séchage à environ 150 à 180°C pendant 3 à 5 jours. La masse formée est broyée puis mise dans un four à 450 °C pendant 5 heures, sous un débit d'air de 1 L/h. D'une manière générale les étapes de synthèse sont schématisées dans le [schéma 3](#).



**Schéma 3 :** Etapes de synthèse des nano-oxydes par voie polyol

Le l'ensemble des précipités obtenus par les deux méthodes (co-précipitation et polyol) sont séchés est ensuite calcinés sous air dans un four cylindrique NABERTHERM avec la programmation de température présentée sur le schéma 4 (T<sub>c</sub>=Température de calcination) :



**Schéma 4 :** Calcination des catalyseurs oxydes métalliques

## II.3 CARACTÉRISATION PHYSICO-CHIMIQUES DES CATALYSEURS

### II.3.1 ANALYSE THERMOGRAVIMÉTRIQUE (ATG)

L'analyse thermique vient après l'étape de calcination pour vérifier la stabilité thermique de l'échantillon en fonction du temps jusqu'à la température de 500°C. L'analyse thermogravimétrique (ATG) est effectuée à l'aide d'un appareil TGA/DSC 1 LF 1100 STAR System METTER TOLEDO. Dans notre cas, les expériences de ATG sont réalisées à l'aide d'une balance (Q500, TA instrument). Lors d'une mesure ATG, les variations de masse du matériau en fonction de la température, ou du temps, sous atmosphère contrôlée sont enregistrées. Le principe de ce mode à haute résolution consiste en une élévation de température de 5°C/min jusqu'à atteindre 500°C sous flux d'air 100 ml/min.

#### II.3.1.1 ANALYSE THERMOGRAVIMÉTRIQUE DES CATALYSEURS CO-PRÉCIPITÉS

Le thermo-gramme de la silice commerciale (SiO<sub>2</sub>) présente une perte de masse en fonction de la température durant le temps du traitement thermique, la perte de masse est de l'ordre de 6%, elle correspond à la perte d'eau physi-sorbée à la surface, par contre, la perte de masse observée dans le cas de l'alumine est négligeable, elle est stable pendant toute la durée de l'analyse à 500 °C (Figure 1).

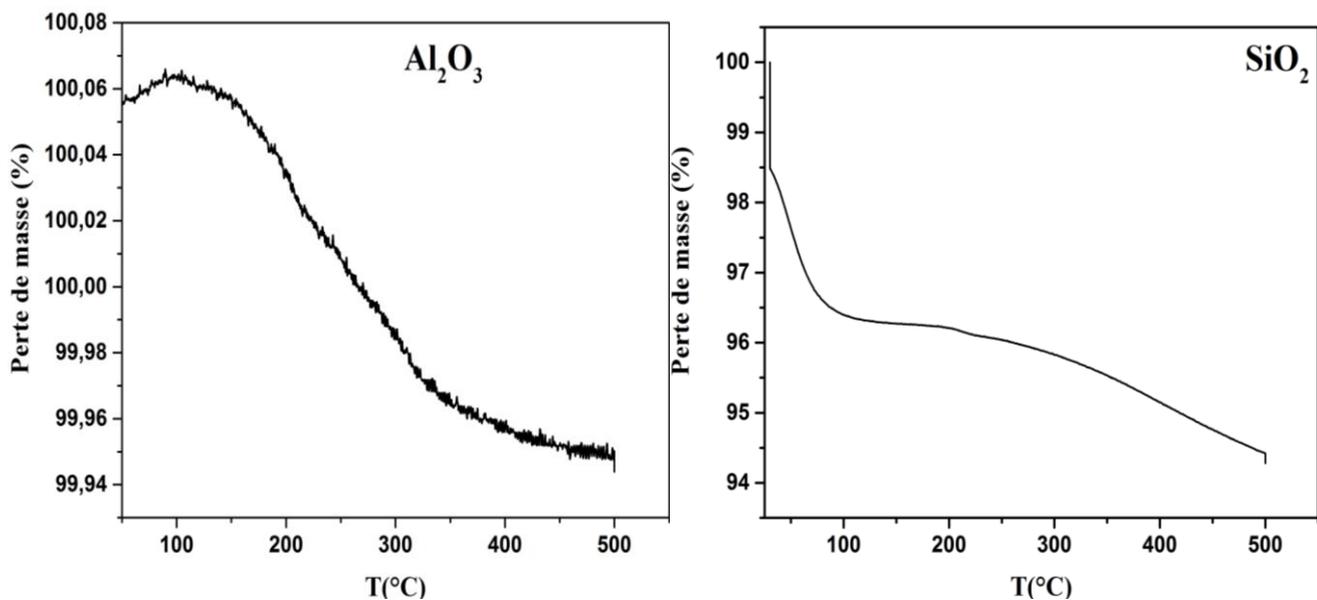
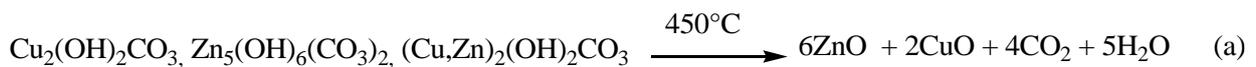


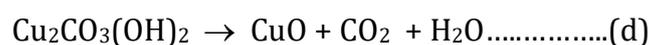
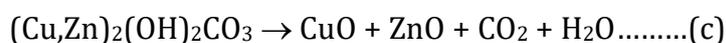
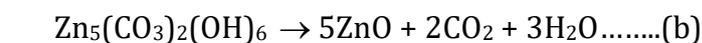
Figure 1 : ATG des supports commerciaux ( Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et SiO<sub>2</sub>).

Les oxydes métalliques à base de cuivre et de zinc préparés par co-précipitation, contiennent différentes espèces avant calcination mais ces dernières se décomposent ou se transforment durant l'étape de calcination, elle s'effectue sous flux d'air (1L/h) à 450°C durant 5 h selon le schéma 2. Cette décomposition est confirmée par l'analyse thermogravimétrie (ATG), selon la figure 2. L'analyse thermogravimétrie des précurseurs non calcinés présente généralement trois paliers attribués au départ de l'eau physisorbée, des nitrates, des carbonates et des groupes hydroxylés appelée aussi eau de constitution [49-51] selon la réaction (a) :

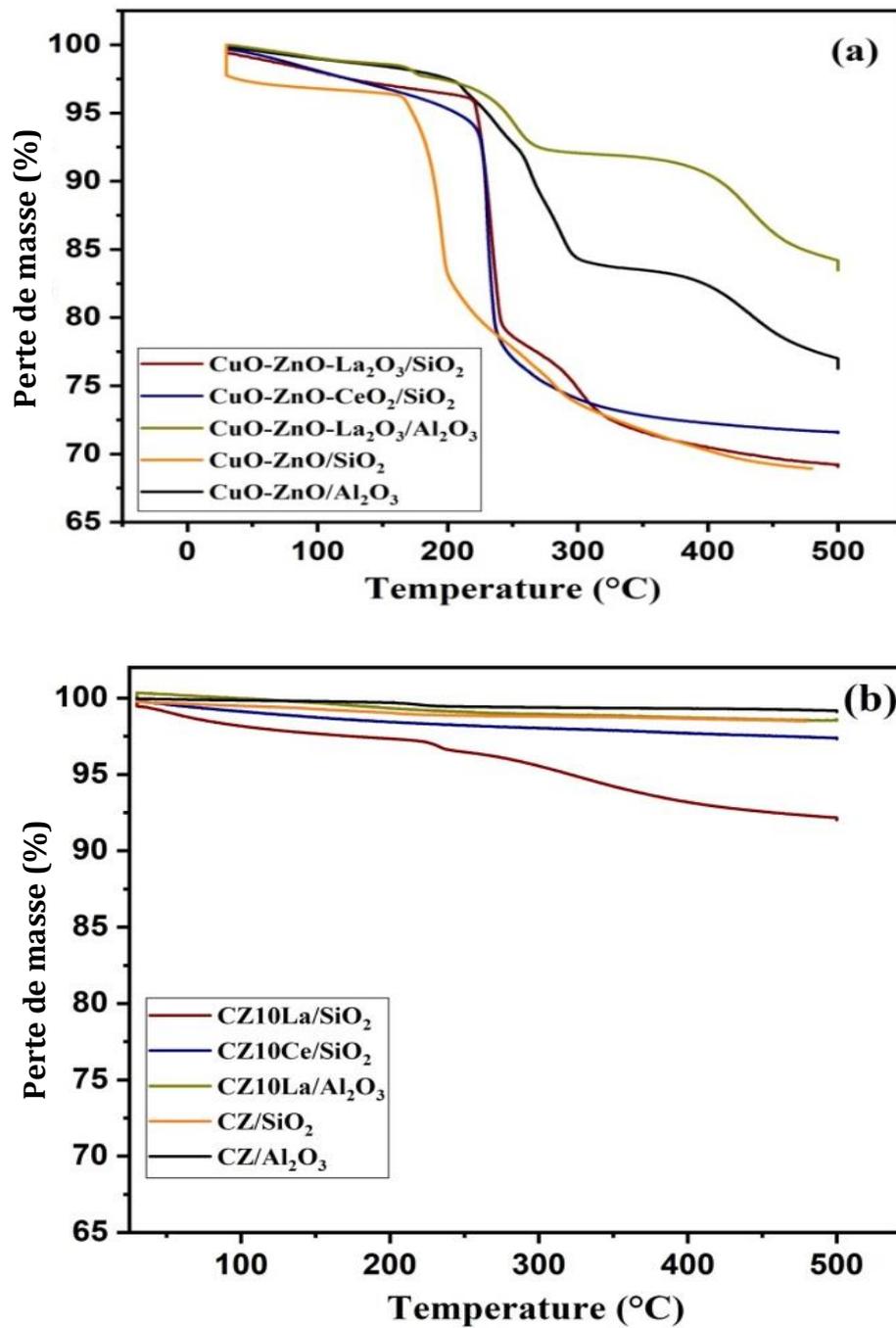


Les précurseurs ont été chauffés sous air, la première perte de masse observée entre 20°C et 160°C peut correspondre au départ des molécules d'eau adsorbées à la surface du catalyseur, appelée souvent eau physisorbée [51-53]. En outre, le palier présent entre 160-250°C devrait être attribué à la décomposition de l'hydroxyde de nitrate, qui est en accord avec la littérature qui montre que l'hydroxyde de nitrate de cuivre s'est décomposé à 160-235°C [54]. En fin, le produit final, métal carbonates se décompose pour donner l'oxyde finale M=O qui est le catalyseur. Les produits évacués durant la calcination sont HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, NO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>.

Les précurseurs catalytiques synthétisés par co-précipitation ont été identifiés comme hydrozincite (Zn<sub>5</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>), hydrotalcites (Cu,Zn)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et malachite (Cu<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>). Ces composés se décomposent sous air à 350°C pour former des oxydes métalliques CuO et ZnO comme a été signalé au cour des travaux antérieures d'Herman et al.1979 [55] :



A l'issue de l'analyse thermogravimétrique (ATG), La masse de l'échantillon diminue continuellement lorsque la température augmente jusqu' à 500°C. La figures 2 montre la courbe issue de cette analyse (ATG) sous air des précurseurs synthétisés à partir des nitrates et des carbonates (CuO-ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO-ZnO/SiO<sub>2</sub>, CuO-ZnO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> CuO-ZnO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et CuO-ZnO-CeO<sub>2</sub>/ SiO<sub>2</sub>).



**Figure 2 :** Courbes ATG des catalyseurs co-précipités : (a) avant calcination (b) après calcination à 500 °C.

La masse de l'échantillon diminue continuellement lorsque la température augmente, les courbes d'ATG montrent deux événements principaux dans le cas du précurseur obtenu par co-précipitation (Figure 2). Une première variation de masse de faible intensité (~4%) est observée entre 25 à 160 °C. Elle est attribuée à la perte d'eau adsorbée à la surface des

précurseurs. La deuxième étape, pour des températures supérieures à 160° C, correspond à la perte de masse la plus importante (25%), elle est associée à la décomposition des groupes hydroxyles sous forme d'eau de constitution et à la décomposition des espèces carbonatées présente dans le précurseur. On peut donc en déduire que cette dernière étape correspond à la formation des oxydes CuO et ZnO confirmé par l'analyse diffraction des rayons X.

### II.3.1.2 ANALYSE THERMOGRAVIMÉTRIQUE DES CATALYSEURS POLYOLS

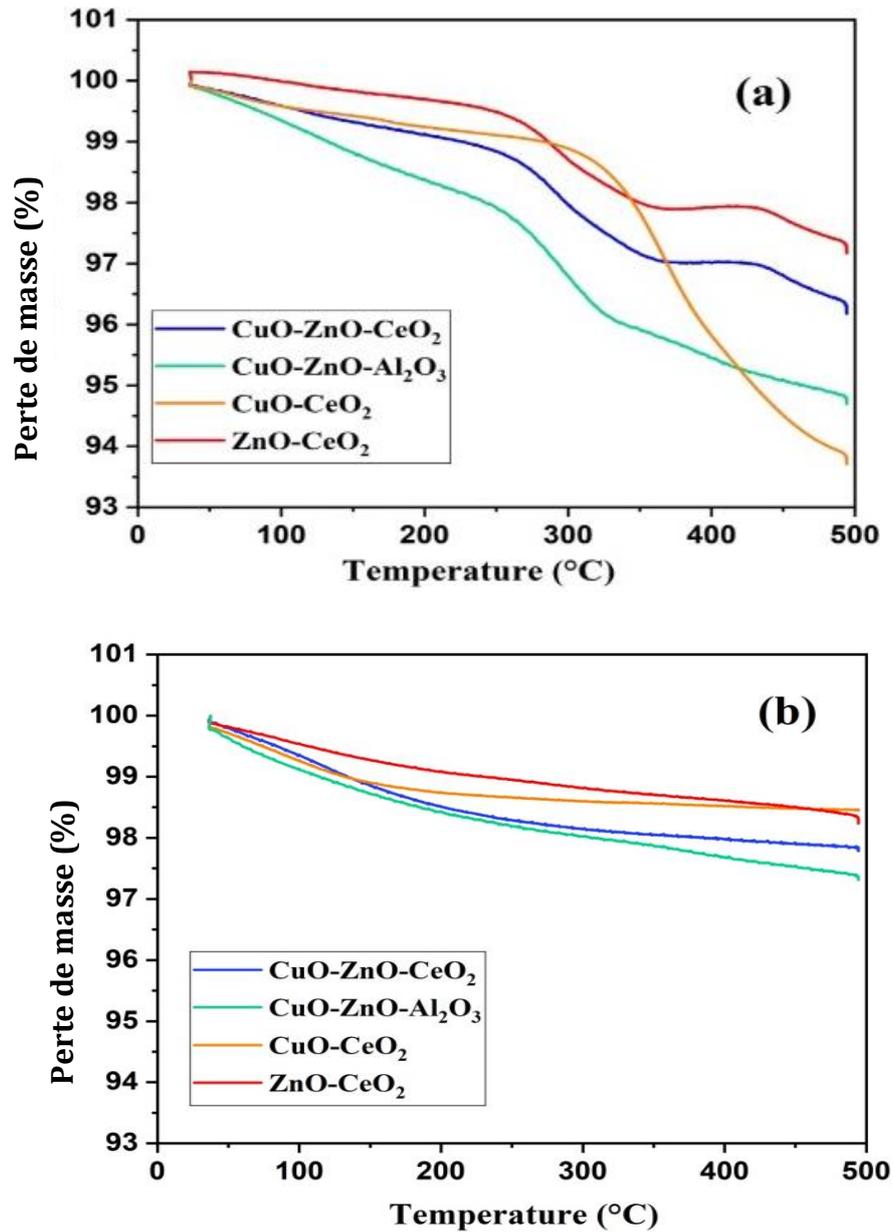
Les précurseurs obtenus par la méthode polyol ont été aussi suivis par une calcination sous air jusqu'à 450°C pendant 5 h, pour une synthèse des nanoparticules mésoporeuses. Les thermogrammes de l'analyse ATG de ces précurseurs ont une allure presque identique à ceux obtenus par la méthode de co-précipitation à l'exception que la quantité de perte de masse qui est très inférieure à celle observées avec les composés co-précipités, cela est due à la température élevée utilisée lors de la synthèse polyol.

Les précurseurs obtenus par la méthode polyol ont été aussi suivies par une calcination sous air à 450°C pendant 5 h, pour une synthèse des nanoparticules mésoporeuses, le processus de calcination suivie par l'analyse thermogravimétrie est similaire à celui de co-précipitation, la différence réside au niveau de la nature du solvant, au lieu d'utiliser l'eau, dans ce deuxième protocole de synthèse, c'est le polyéthylène glycol qui est utilisé.

La [figure 3](#) montre les thermo-grammes (ATG) sous air des précurseurs (ZnO-CeO<sub>2</sub> et CuO-CeO<sub>2</sub>, CuO-ZnO-CeO<sub>2</sub> et CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) synthétisés à partir des nitrates de cuivre, zinc et cérium et l'agent réducteurs NH<sub>4</sub>OH. On constate que la masse de l'échantillon diminue continuellement lorsque la température augmente, les courbes d'ATG montrent deux évènements principaux dans le cas du précurseur obtenu par la méthode polyolique ([Figure 3](#)). Une première variation de masse de faible intensité (~2%) est observée au voisinage de 100 °C. Elle peut être attribuée à la perte d'eau adsorbée à la surface des précurseurs. Cette faible perte de masse avant calcination s'explique par la haute température de synthèse utilisée (180°C) pendant 4 heures ainsi que le chauffage au environ de 200°C

Au cours de la deuxième étape de 120 à 260 °C, une perte de masse de l'ordre de 6%, est observée, peut être associée à la perte d'espèces carbonatées présente dans le précurseur. La troisième étape, pour des températures supérieures à 226 ° C, correspond à la perte de

masse la plus importante. Elle est associée à la décomposition des groupes hydroxyles sous forme d'eau de constitution on peut donc en déduire que cette dernière étape correspond à la formation de  $\text{CuO}$  et  $\text{ZnO}$  confirmé par l'analyse par diffraction des rayons X.



**Figure 3 :** Courbes ATG des catalyseurs polyols : (a) avant calcination (b) après calcination à 500°C.

### II.3.2 ANALYSES ÉLÉMENTAIRES : LA FLUORESCENCE X (XRF)

La fluorescence X est une technique d'analyse élémentaire non-destructive de

l'échantillon analysé, elle est utilisée pour déterminer la composition chimique des catalyseurs. L'analyse chimique élémentaire des échantillons a été réalisée à l'aide d'un spectromètre dispersif en longueur d'onde (WDS/WDXRF), Philips Magi X. Les échantillons à analyser sont mis sous forme de pastilles de 13mm de diamètre après compression de la poudre à l'aide d'une presse sous une pression de 13 Torr pendant 2 min.

La majorité des catalyseurs à base de cuivre repose sur l'importance du couple CuO/ZnO considéré comme la base d'un catalyseur d'hydrogénation du CO<sub>2</sub>. L'analyse par spectrométrie de fluorescence X est réalisée sur l'ensemble des catalyseurs pour déterminer la concentration de chaque élément. La première analyse de fluorescence X est effectuée sur les supports commerciaux pour confirmer leur pureté. Les résultats montrent que l'alumine est pure à 99%, par contre la silice contient 6% d'impureté en carbone, le [tableau1](#) englobe tous les résultats de la fluorescence (X).

Les deux catalyseurs CuO-ZnO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> et CuO-ZnO-CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> contiennent environ 4% en carbone, cela est expliqué par la température de calcination qui n'atteint pas la température de décomposition totale des carbonates, elles peuvent rester jusqu'à 700°C [56].

**Tableau 1** : Composition chimique des catalyseurs oxydes avec l'analyse Fluorescence X

Catalyseurs	Concentration (%)					
	CuO	ZnO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CeO <sub>2</sub>
CZ10La/SiO <sub>2</sub>	62,05	6,37	14,31	--	12,38	--
CZ10Ce//SiO <sub>2</sub>	43,15	21,52	10,58	--	--	20,21
CZ10La/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	44,59	26,63	--	8,35	18,11	--
CZ/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Coprécipité)	52,47	33,55	--	13,03	--	--
CuO-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Polyol)	34,59	18,28	--	45,36	--	--
CuO-ZnO-CeO <sub>2</sub>	16,10	10,70	--	--	--	67,81
CuO-CeO <sub>2</sub>	30,69	--	--	--	--	65,38
ZnO-CeO <sub>2</sub>	--	20,74	--	--	--	74,75
SiO <sub>2</sub> (commerciale)	--	--	93	--	--	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (commerciale)	--	--	--	99	--	--

### II.3.3 MICROSCOPIE ELECTRONIQUE À BALAYAGE (MEB)

La microscopie électronique à balayage nous permet de visualiser la texture microscopique des matériaux, la forme, les dimensions des phases solides et l'homogénéité des composés étudiés grâce à sa capacité d'observer les objectifs avec des agrandissements très importants jusqu'à 5000X de la surface du catalyseur de différents états. Cela permet la détection des défauts en surface d'échantillon.

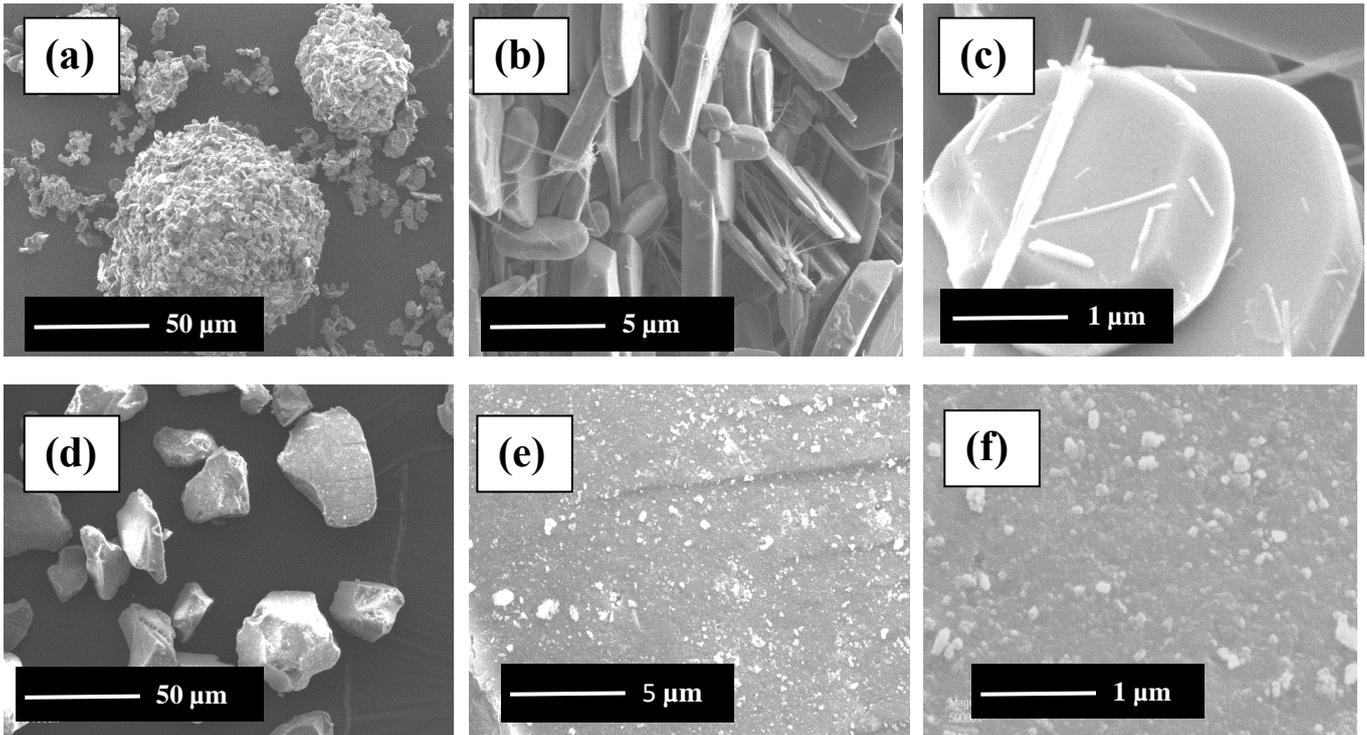
La spectrométrie à dispersion d'énergie (EDX) couplée au MEB a été utilisée pour détecter la présence et la distribution des composants de surface des échantillons. Les clichés MEB sont réalisés avec un microscope PHILIPS XL30 couplé à un spectromètre à dispersion d'énergie EDX, muni d'un canon à effet de champ, en appliquant une tension d'accélération des électrons de kV.

Certains échantillons ont été préparés en déposant la poudre sur un port échantillon en aluminium recouvert d'une pastille en graphite autocollante double face. Ils sont ensuite métallisés sous vide par pulvérisation cathodique d'une couche de carbone d'une dizaine de nanomètre d'épaisseur, cette étape est effectuée sous une pression de  $3 \cdot 10^{-2}$  m bar. Un film en carbone chauffé ensuite brûlé suivi de purge sous un courant d'argon durant cette opération de métallisation, à la fin, tous les grains des échantillons analysés sont noircis, à la fin l'échantillon est bien prêt pour l'analyse MEB-EDX

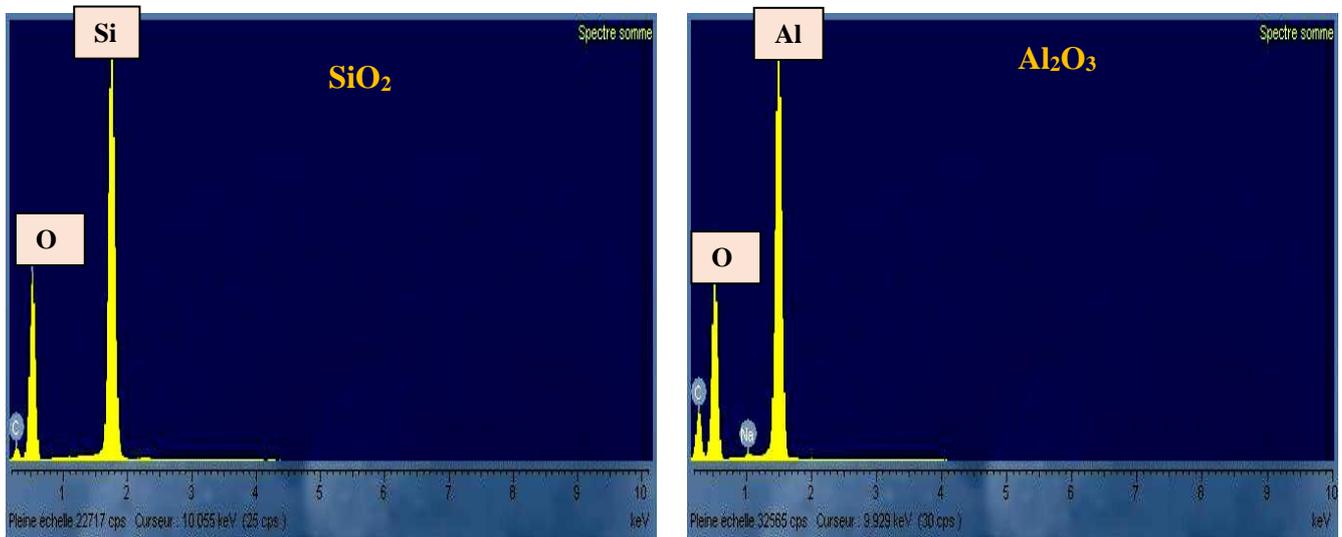
#### II.3.3.1 ANALYSES MEB-EDX DES CATALYSEURS CO-PRÉCIPITÉS

- **LA SILICE ET L'ALUMINE COMMERCIALE (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)**

A 50 μm on observe des boules de mêmes structures en alumine commerciale (Figure 4), une homogénéité totale est observée à la surface de l'alumine, à partir de 5 μm les boules d'alumines sont constituées de plaquettes lamellaires et rondes. L'EDX est fixé dans une zone qui engendre les deux types de particules, plaquette et impuretés sous forme de cheveux qui sont des impuretés de sodium, quant à la surface d'aluminium commerciale est lisse et pure, selon les spectres EDX représentés sur la figure 5. La silice commerciale est sous forme de cristaux blanc et gris, dispersés à la surface (Figure 4 (d-f)). A 5 μm une homogénéité est observée à la surface et à 1 μm on observe une agglomération des petits grains gris et quelques grains blancs. Le spectre EDX, de la figure 6 montre que la silice ne contient aucune impureté, la surface est bien propre.



**Figure 4 :** Microscopie électronique à balayage de l'alumine et la silice commerciale  
(a-c) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (d-f) SiO<sub>2</sub>



**Figure 5 :** Spectre EDX de la silice et de l'alumine commerciale (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et SiO<sub>2</sub>).

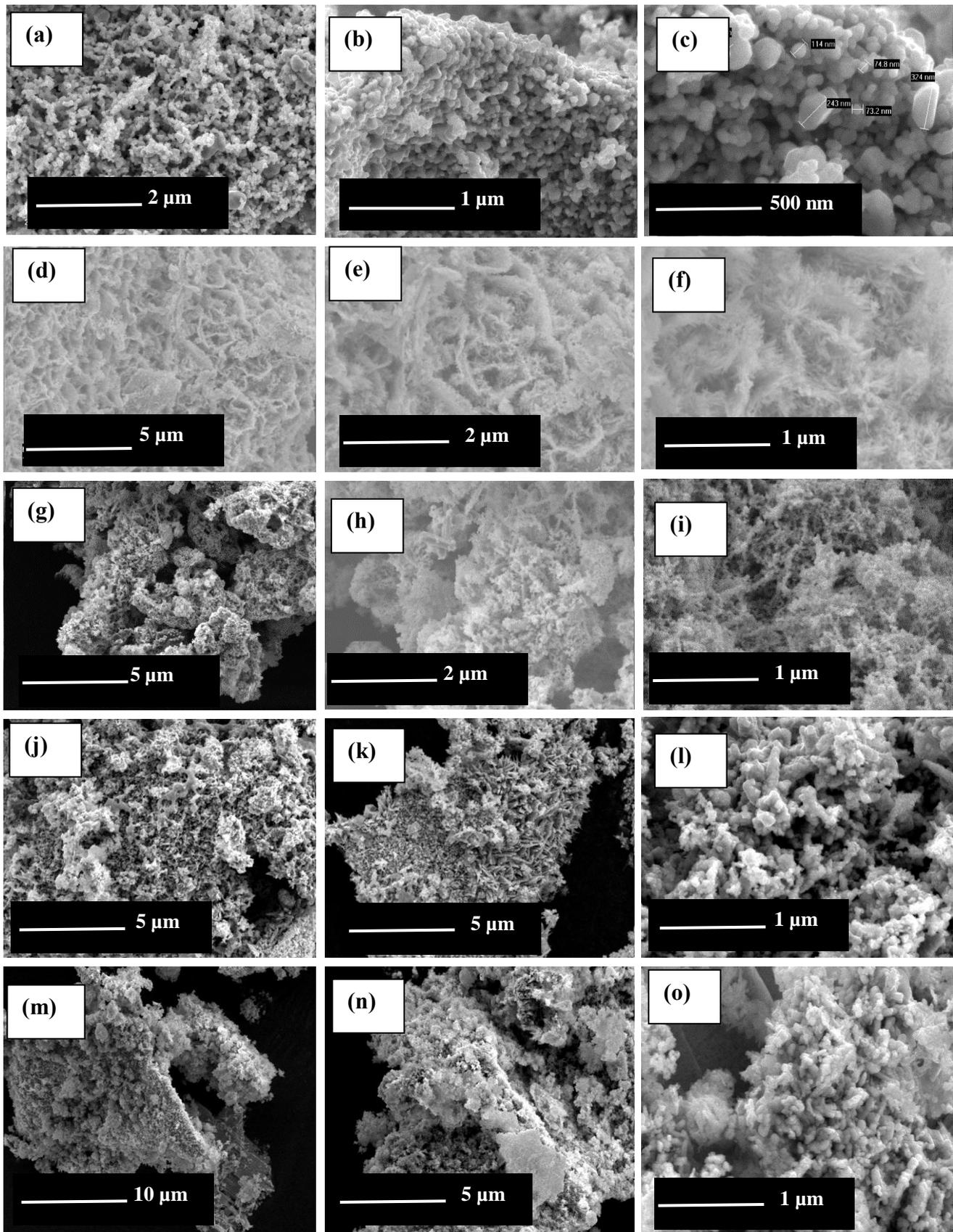
### II.3.3.2 MORPHOLOGIE DES MATÉRIAUX SYNTHÉTISÉS PAR CO-PRÉCIPITATION

Les images MEB représentées dans la [figure 6](#), engendre toutes les morphologies hétérogènes observées à la surface de l'ensemble des catalyseurs préparés par la méthode de co-précipitation. Les clichés obtenus par la microscopie électronique à balayage ([Figure 6\(a-c\)](#)) montrent que les pores sont inter-particulaires sous forme des petits grains sphériques et d'autre cristallisés avec des angles. La porosité dans les catalyseurs CuO-ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (co-précipité) est homogène, cette dernière est créé par l'espace entre les particules qui n'ont pas la même forme, la taille moyenne des cristaux sur la surface est mesurée à l'échelle nanométrique (de 500 nm), la taille des grains varient entre 40 nm et 300 nm. Cependant le catalyseur CuO-ZnO/SiO<sub>2</sub> montre une morphologie homogène à la surface à différents agrandissements (5,2 et 1 µm), une structure rugueuse avec un aspect spongieux est observée ([figure 6 \(d-f\)](#)).

Le catalyseur CuO-ZnO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> ([figures 6 \(j-l\)](#)) présente des surfaces couvertes avec de couches sous forme d'agrégats. La texture de CuO-ZnO-CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> ([Figures 6 \(m-o\)](#)) est en générale homogène et sous forme d'agrégats séparés par des pores.

L'analyse EDX engendre la distribution générale des phases à la surface des matériaux sous forme de cartes et de spectre EDX, une très bonne dispersion en cuivre suivie par celle de zinc dans le cas du catalyseur CuO-ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ([Figure 7](#)). Presque une même morphologie granulaire est obtenue avec le catalyseur CuO-ZnO/SiO<sub>2</sub> ([Figure 8](#)).

Les cartes EDX dans les [figures 9, 10 et 11](#) représente les résultats d'analyse élémentaires EDX des systèmes ternaires supportés CuO-ZnO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CuO-ZnO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> et CuO-ZnO-CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> respectivement montrent une très bonne dispersion en oxyde de cuivre. Sachant que le catalyseur est riche en cuivre (45% quantité théorique et 44,49 % selon l'analyse XRF ([tableau 1](#)), ceux qui montre une bonne co-précipitation du cuivre lors de la préparation. L'oxyde de lanthane ainsi que la silice sont aussi bien dispersés par contre l'oxyde de zinc est moins dispersé vu la petite quantité en ZnO observée par la fluorescence et aussi les phases en quantité minime détectées par la diffraction des rayons X. Une partie de CuO-ZnO-CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> est analysé par EDX ([figures 11](#)), les cartes EDX dans la même figure montrent une bonne dispersion en CeO<sub>2</sub> et en CuO par contre le ZnO est en très petite quantité selon les pics sur le spectre EDX ([Figure 10](#)), il est moins dispersé sur la surface du catalyseur CuO-ZnO-CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>



**Figure 6 :** Microscopie électronique à balayage des catalyseurs co-précipités (a-c) CZ/ $Al_2O_3$   
 (d-f) CZ/ $SiO_2$ , (j-i) CZ10La/  $Al_2O_3$  (g-l) CZ10La/ $SiO_2$ , (m-o) CZ10Ce/ $SiO_2$

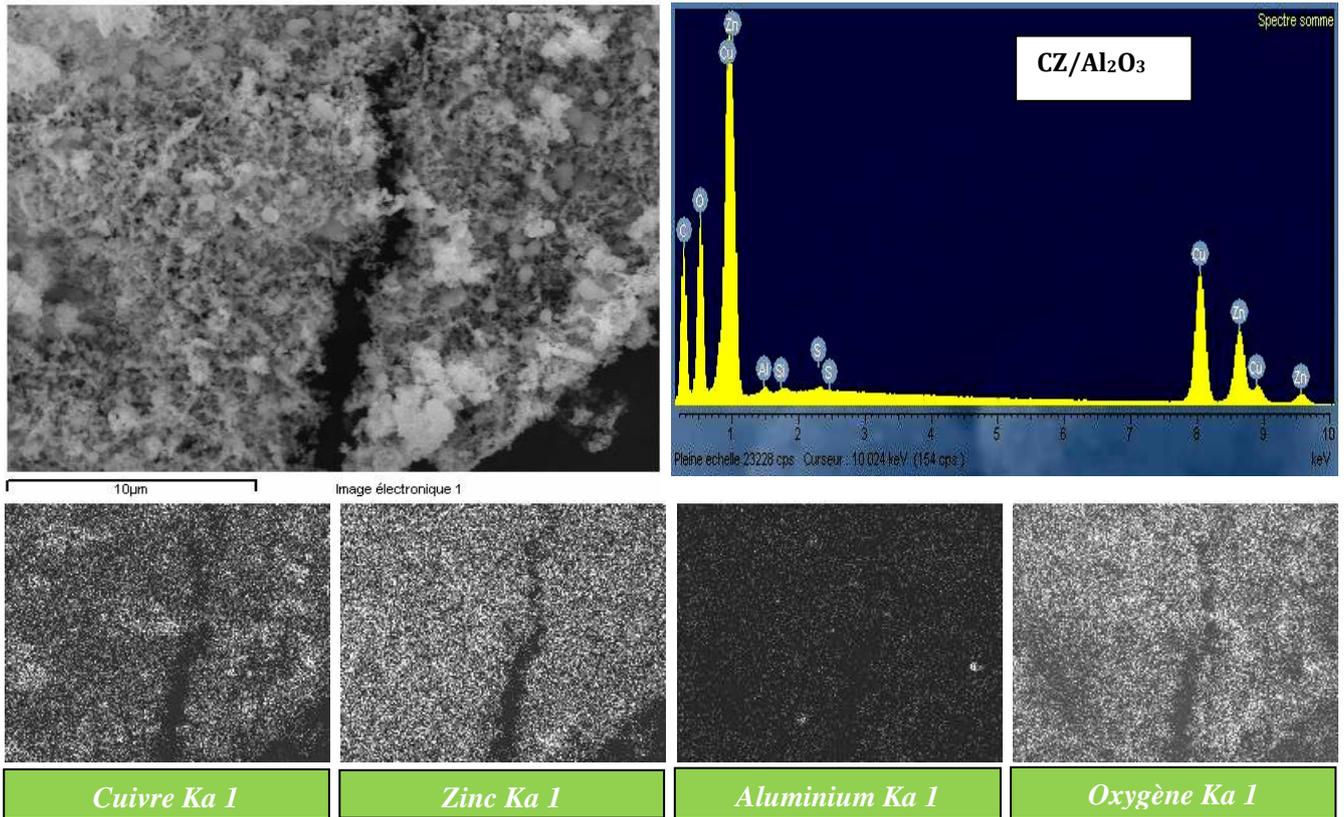


Figure 7 : Spectre et Cartes EDX de CuO-ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

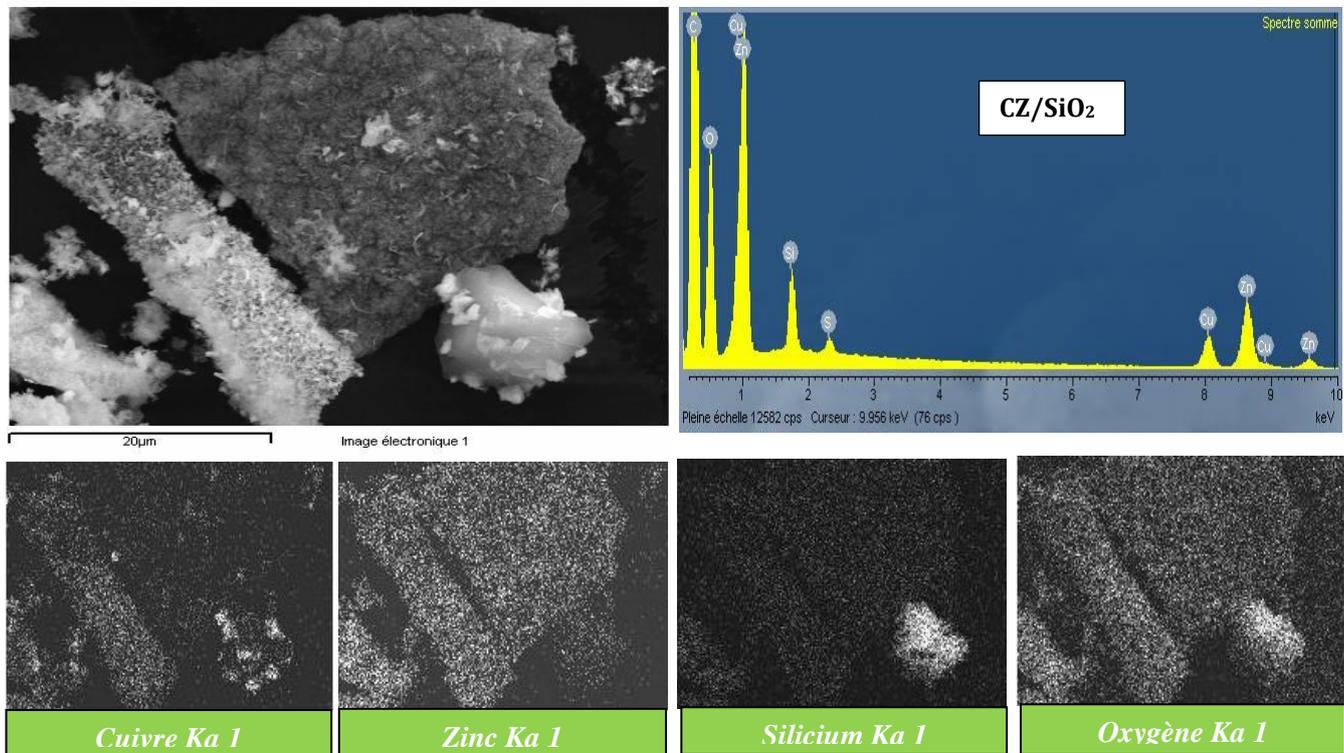


Figure 8 : Spectre et Cartes EDX de CuO-ZnO/SiO<sub>2</sub>

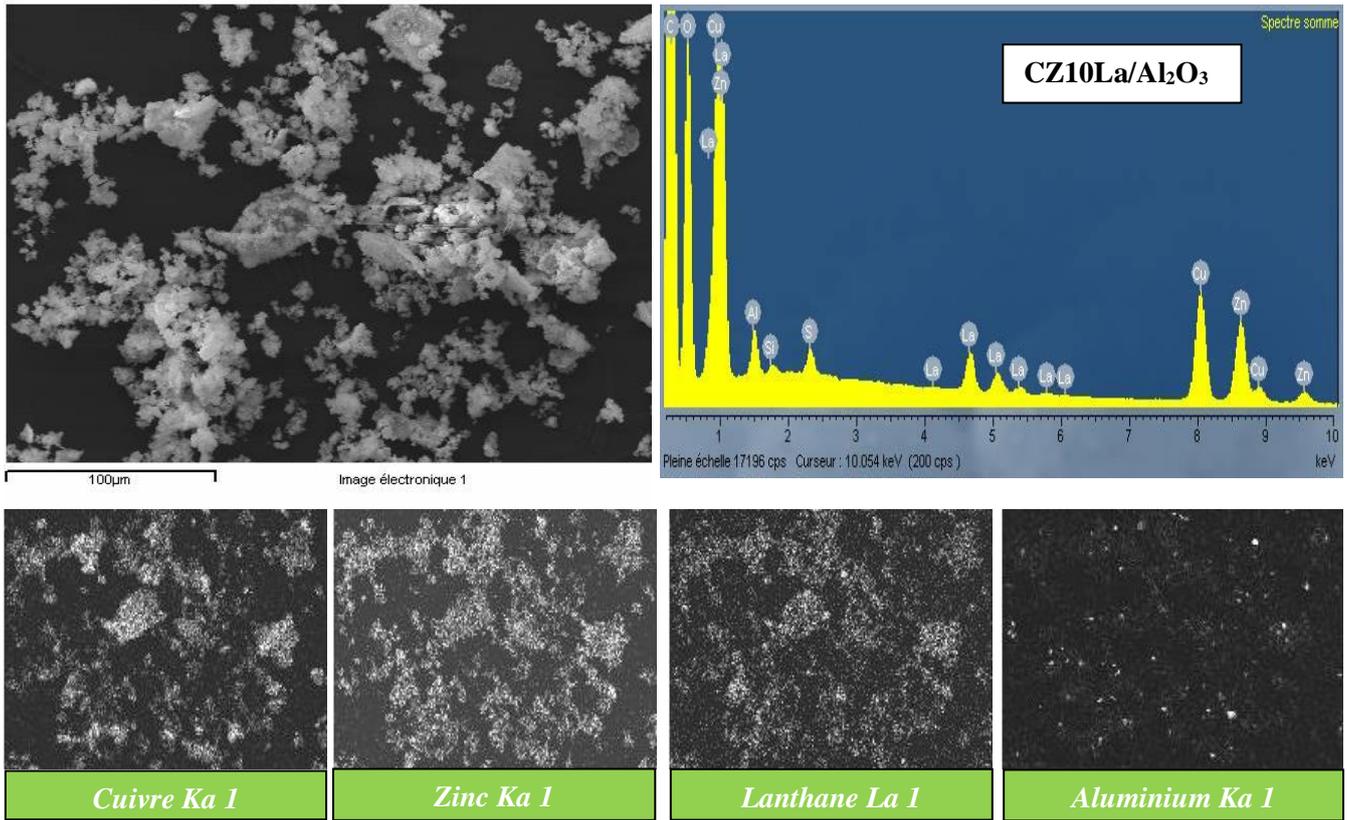


Figure 9 : Spectre et Cartes EDX de CuO-ZnO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

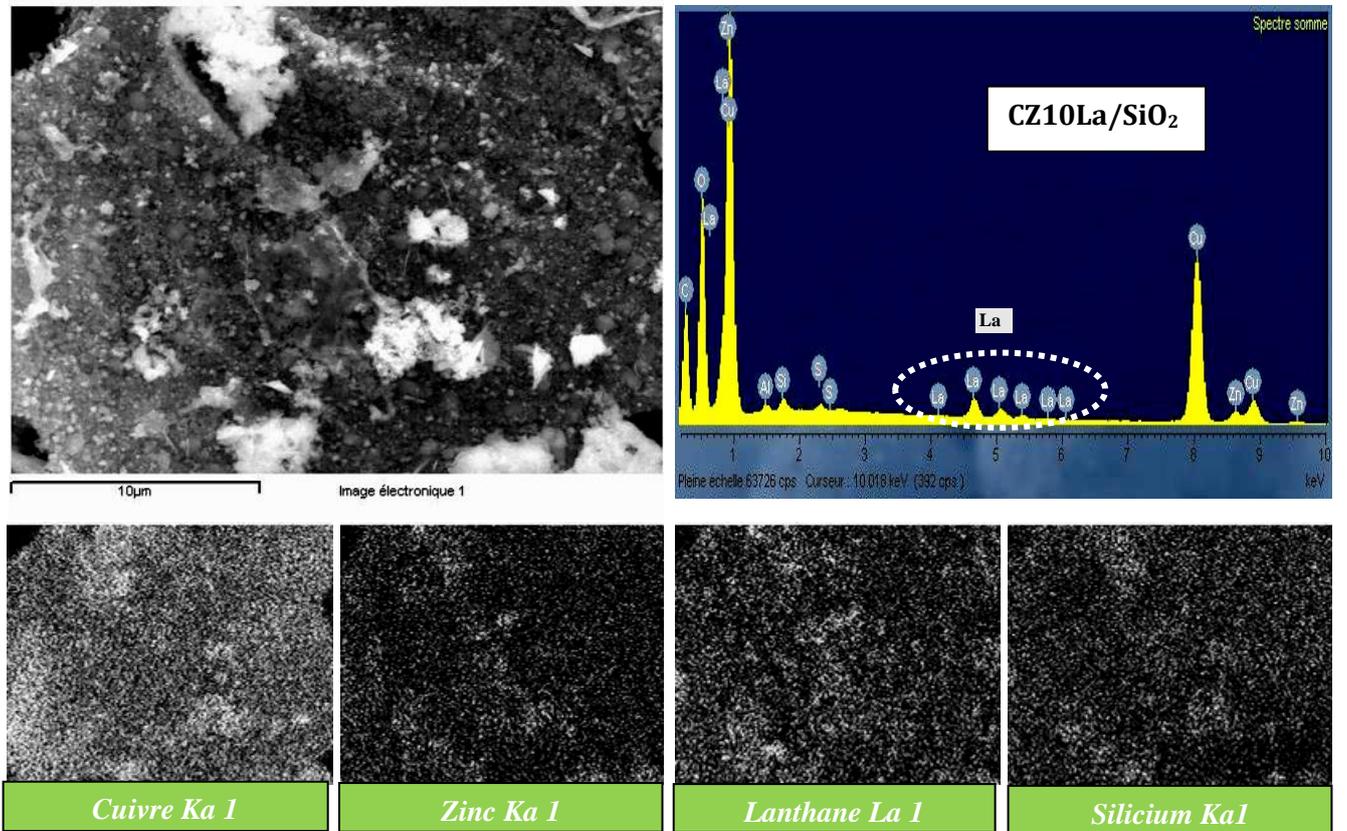


Figure 10 : Spectre et Cartes EDX de CuO-ZnO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>

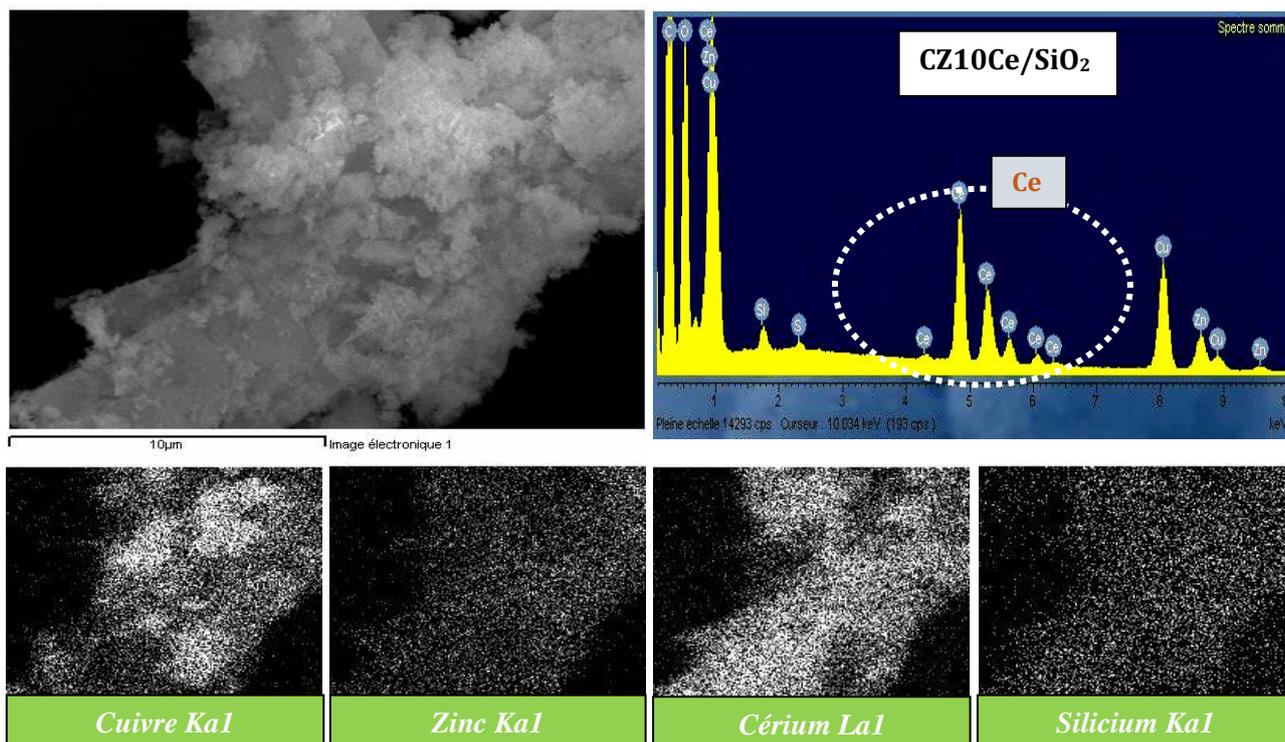


Figure 11 : Spectre et Cartes EDX de  $CuO-ZnO-CeO_2/SiO_2$

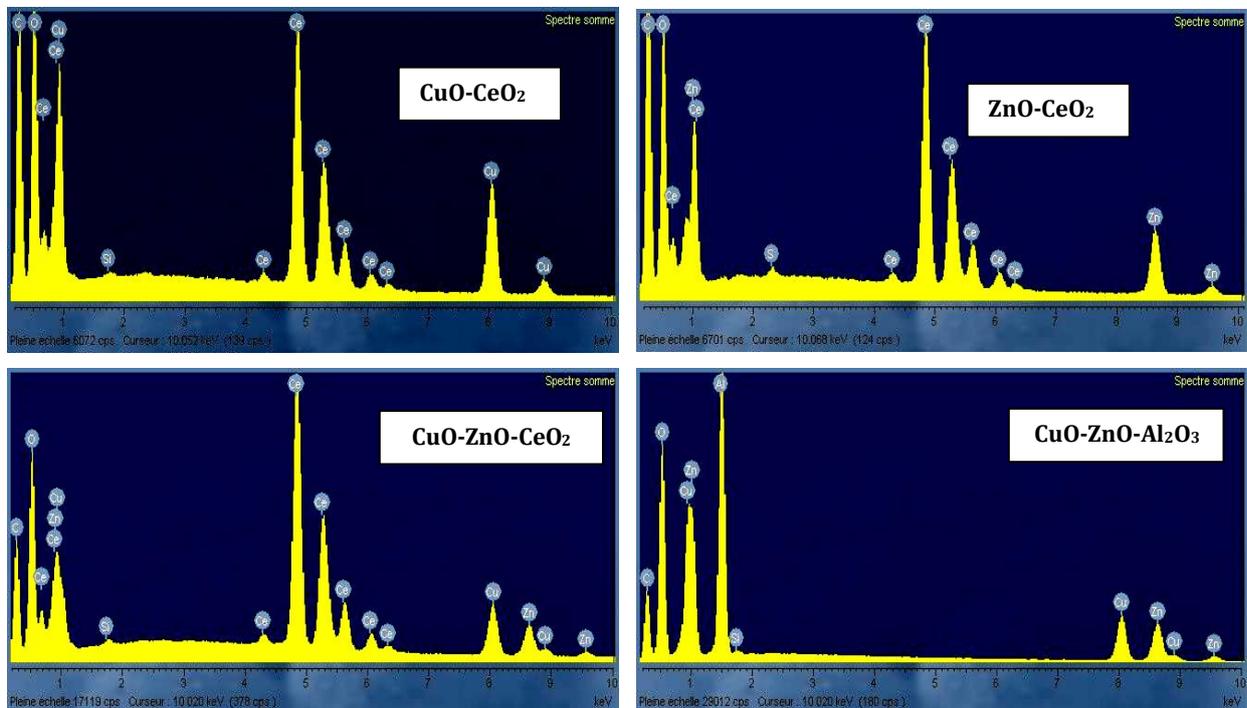
### II.3.3.3 ANALYSE MEB-EDX DES CATALYSEURS POLYOLS

La morphologie des différents échantillons calcinés ( $CuO-CeO_2$ ,  $ZnO-CeO_2$ ,  $CuO-ZnO-CeO_2$ ,  $CuO-ZnO-Al_2O_3$ ) a été étudiée par microscopie électronique à balayage, et les images acquises sont présentées dans la figure 12. Les catalyseurs contenant du  $CeO_2$  présentent une morphologie spongieuse, comme le montre la figure 12 (a-i) pour les échantillons,  $CuO-CeO_2$  (a-c),  $ZnO-CeO_2$  (d-f) et  $CuO-ZnO-CeO_2$  (g-i). Les trois échantillons contenant de la cérine sont caractérisés par la présence de cavités rondes et de pores de différentes dimensions bien répartis dans la structure de l'échantillon. Le catalyseur ternaire contenant de l'alumine  $CuO-ZnO-Al_2O_3$  présente une morphologie hétérogène (figure 12) (j-l), avec des feuilles collées en plaques minces, bien développées dans l'intervalle de 1 à 5  $\mu m$  dimensions. La présence de macropores est confirmée par ces images et elle est liée à la formation de bulles de gaz lors de l'étape de préparation, due à la décomposition des précurseurs d'oxyde métallique.

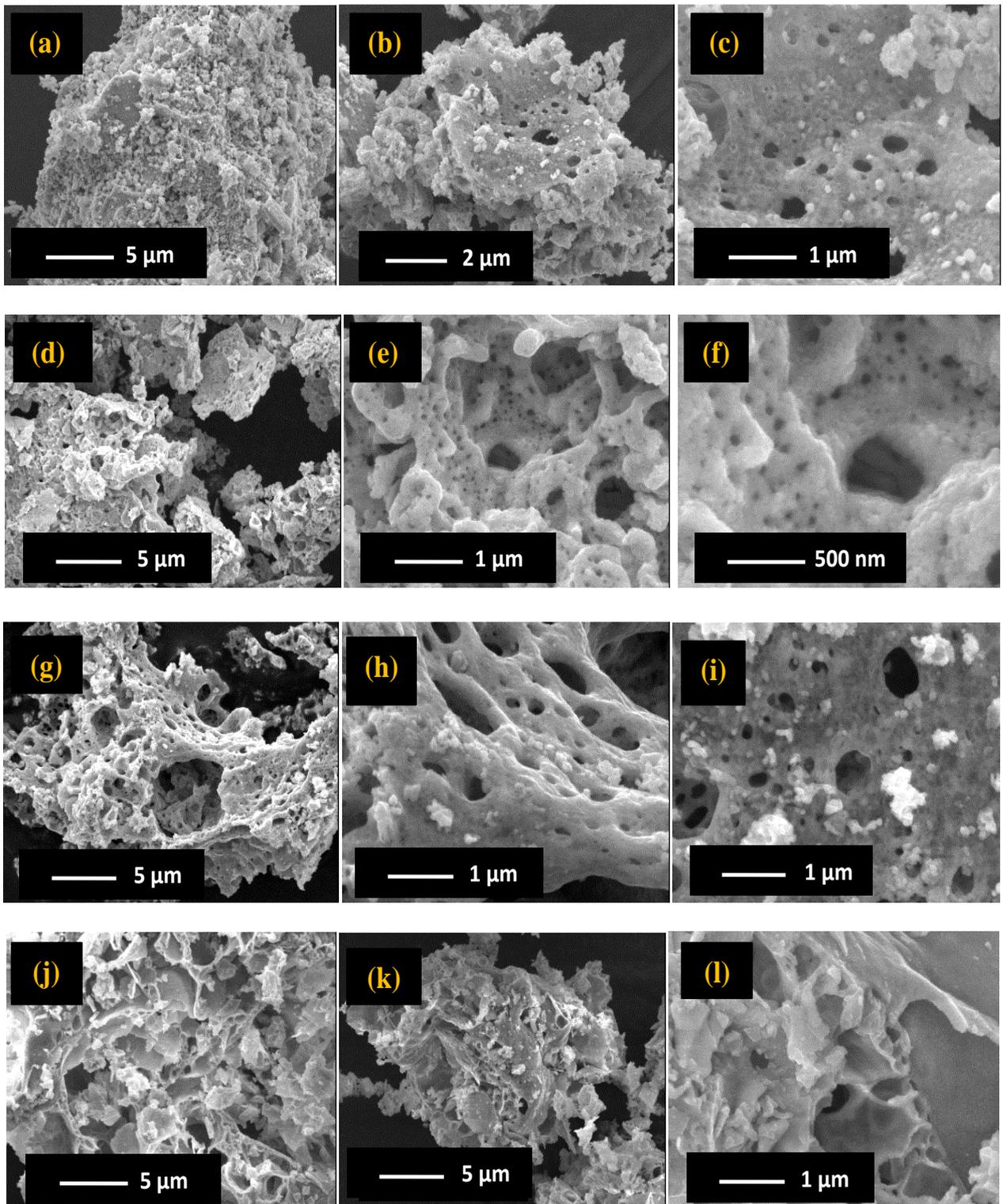
La morphologie du catalyseur mésoporeux  $CuO-ZnO-CeO_2$  calciné à  $450^\circ C$  est illustrée par les micrographies MEB de figure 12(g-i), la taille et l'aspect des particules suggèrent la formation des surfaces spongieuses trouées à (5  $\mu m$ ) et les photos prises à (1  $\mu m$ ) montrent une macroporosité sur le  $CuO-ZnO-CeO_2$ , ces macropores observées sont confirmées par

la méthode BJH dans l'analyse manométrie (adsorption-désorption de  $\text{N}_2$ ). Pour voir la dispersion des phases dans le matériau catalytique l'analyse EDX est suivie juste après l'analyse MEB, pour le  $\text{CuO-ZnO-CeO}_2$  une majeure dispersion est attribuée à la phase  $\text{CeO}_2$  avec une grande composition en cérium sur le spectre EDX (figure 13 et 2.14), ce qui correspond à 65% en masse avec l'analyse élémentaire Fluorescence X (voir tableau 2.1). Les autres éléments cuivre et zinc sont aussi bien dispersés à la surface du catalyseur.

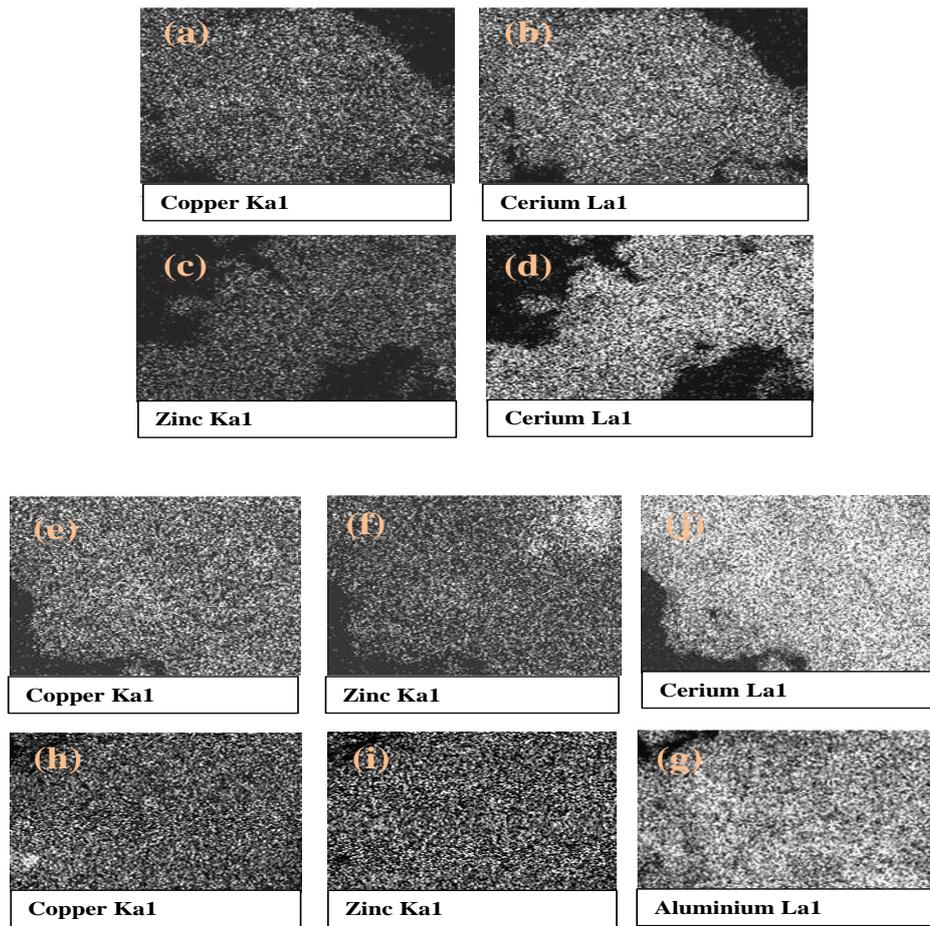
A 5  $\mu\text{m}$  une morphologie homogène est aussi observée avec la microscopie électronique à balayage à la surface du matériau binaire  $\text{CuO-CeO}_2$  figure 13 (a-c), à 1 $\mu\text{m}$  et à 500 nm la surface est très poreuse le diamètre des pores varie entre 30 et 200 nm, les surfaces sont aussi couvertes par des petits grains blancs qui s'agglomèrent pour atteindre une taille moyenne qui varie entre 80-800 nm. Les clichés MEB de  $\text{ZnO-CeO}_2$  montrent une morphologie très homogène à 5  $\mu\text{m}$ , les surfaces sont lisses et perforées (surface très poreuse) à l'échelle nanométrique (500 nm) le diamètre des pores varie entre 30 et 70 nm, des pores qui mesure 650 nm ont été observés. La zone détectée par l'EDX montre que le matériau contient une grande quantité en cérium caractérisé par les pics EDX figure 12. Une bonne dispersion des phases actives est obtenue grâce à la méthode de synthèse suivie (Polyol), la cartographie EDX confirme bien cette importante information.



**Figure 12** : Spectre EDX de tous les catalyseurs polyols calcinés.



**Figure 13 :** Morphologie de sous microscopie électronique à balayage de (a-c)  $CuO-CeO_2$  (d-f)  $ZnO-CeO_2$  (g-i)  $CuO-ZnO-CeO_2$  et (j-l)  $CuO-ZnO-Al_2O_3$



**Figure 14 :** Cartes EDX montrant la distribution des éléments dans l'ensemble des catalyseurs calcinés (a-d)  $CuO-CeO_2$ , (c-d)  $ZnO-CeO_2$  (e-j)  $CuO-ZnO-CeO_2$  et (h-g)  $CuO-ZnO-Al_2O_3$

### II.3.4 MESURE DE SURFACE SPÉCIFIQUE ET POROSITÉ

Les propriétés texturales des catalyseurs sont des données importantes pour la compréhension de leur comportement catalytique. En effet, la surface spécifique, la taille des particules et la porosité du solide ont une influence directe sur le nombre de sites actifs.

Les différents paramètres caractérisant un corps poreux sont :

- La surface spécifique, ou surface accessible par unité de masse, qui est la somme des surfaces externes (géométriques) et internes (surface développée par les parois des pores) des grains.
- Le volume poreux spécifique qui est l'espace vide accessible par unité de masse et qui provient des porosités inter et intra-granulaires.

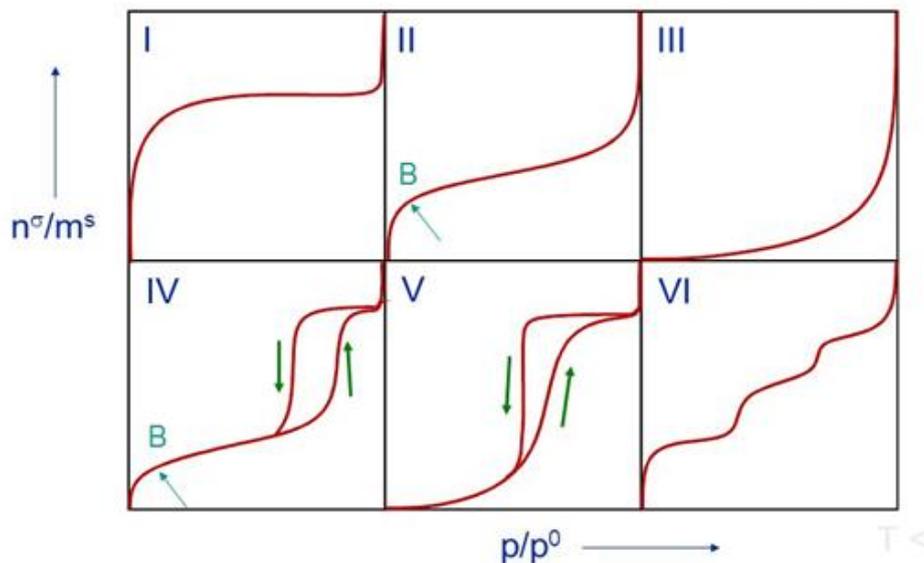
- La distribution des tailles des pores. Elle est représentée par la répartition du volume ou de la surface poreuse en fonction de la taille des pores. Cette distribution dépend fortement de la forme réelle des pores.

Il est possible de déterminer ces divers paramètres caractérisant un corps poreux à partir des isothermes d'adsorption et de désorption d'azote sur la surface du solide à étudier. La connaissance de ces propriétés s'avère particulièrement importante en catalyse hétérogène puisque l'activité catalytique dépend principalement de la surface active disponible et que le nombre, la forme et les dimensions des pores influencent l'accessibilité de la surface aux réactifs, la sélectivité des produits de la réaction, l'empoisonnement et la stabilité du catalyseur.

La caractérisation des matériaux poreux par adsorption d'un gaz permet d'obtenir des informations sur la texture des matériaux étudiés. Des mesures expérimentales sont donc nécessaires permettant de déterminer la surface spécifique et le volume poreux via d'isothermes d'adsorption. La capacité d'adsorption d'un matériau est limitée par la surface qu'il développe, cette surface développée est augmentée par la présence des pores. Avant chaque analyse, la surface des échantillons doit être nettoyée des impuretés physisorbées en effectuant une désorption. Cette étape est généralement réalisée dans la cellule de mesure sous vide à une température donnée. La température dite "de dégazage" est propre à chaque échantillon. Les isothermes d'adsorption de N<sub>2</sub> à 77K (température normale de liquéfaction de N<sub>2</sub>) ont été enregistrés au moyen d'un appareil d'adsorption manométrique L'ASAP 2420, qui est un appareil de mesure de surface spécifique et de porosité (distribution de taille des pores, volume poreux) équipé de 6 postes de mesure [phase d'adsorption de la molécule sonde (N<sub>2</sub>). Il permet l'obtention des mesures expérimentales de façon totalement automatique en utilisant une méthode manométrique statique. Les mesures d'adsorption commencent par un prétraitement de l'échantillon, qui consiste en une mise sous vide et un chauffage de l'échantillon directement dans la cellule de mesure. L'échantillon est alors dégazé durant 10h à une température de 300°C pour éliminer l'humidité à la surface, sous une pression résiduelle inférieure à 1Pa. La masse de l'échantillon est choisie en fonction du solide à analyser : dans notre cas la masse avoisine généralement les 200 mg après le dégazage.

### II.3.4.1 CLASSIFICATION DES ISOTHERMES D'ADSORPTION ET DES HYSTÉRÉSIS D'ADSORPTION DANS LA THÉORIE

Selon l'UPAC [57], Il a été proposé de regrouper les isothermes de physisorption en 6 catégories, les six isothermes de physisorption et les hystérésis généralement rencontrées sont présentés dans la figure 15.



**Figure 15 :** Catégories d'isothermes et d'hystérésis selon l'IUPAC [57].

Type I : Adsorbant microporeux ayant une petite surface externe

Type II : Adsorbant non poreux ou macroporeux

Type III : Adsorbant non poreux présentant une interaction faible avec l'adsorbant

Type IV : Adsorbant mésoporeux

Type V : Adsorbant mésoporeux présentant une interaction faible avec l'adsorbant

Type VI : Adsorbant présentant une adsorption multicouche par paliers

L'isotherme d'adsorption de type I est obtenue avec des adsorbants ayant uniquement des micropores qui se remplissent rapidement pour atteindre un plateau. C'est le cas du charbon actif et de certains oxydes poreux. L'isotherme d'adsorption de type II est obtenue avec des adsorbants non poreux ou macroporeux à la surface desquels la couche adsorbée s'épaissit progressivement. Le point B indique dans ce cas l'achèvement de la première couche et le début de la multicouche. L'isotherme d'adsorption de type III ne présente pas de point B, c'est un cas rare d'isotherme retrouvé dans le cas de l'adsorption de l'azote sur le polyéthylène. Les interactions adsorbant/adsorbant jouent un rôle essentiel.

L'isotherme d'adsorption de type IV présente une boucle hystérésis associée à la condensation capillaire dans les méso-pores. L'allure de l'hystérésis varie en fonction de la forme des pores. À forte pression relative, l'adsorption est limitée. Le début de l'isotherme a la même allure que l'isotherme d'adsorption de type II pour les pressions relatives les plus basses (inférieures à 0,42 dans le cas de l'adsorption de l'azote à 77 K). La désorption de l'azote condensé par capillarité dans les méso-pores n'est pas réversible [58]. Les isothermes d'adsorption de types III et V diffèrent des isothermes d'adsorption de types II et IV. Ce changement de courbure du début de l'isotherme d'adsorption, interprété par le fait que les interactions adsorbant/adsorbat sont faibles, est observé par exemple dans le cas de l'adsorption de vapeur d'eau sur une surface hydrophobe. Enfin, l'isotherme d'adsorption à marches de type VI est caractérisée par une adsorption multicouche par étapes sur une surface uniforme non poreuse. Ce type d'isotherme est retrouvé pour l'adsorption de l'argon ou du krypton sur le noir de carbone graphite à 77 K [58].

Les hystérésis apparaissant dans le cas des isothermes de physisorption multicouches sont généralement associées à la condensation capillaire dans les structures méso-poreuses. Il existe plusieurs formes possibles pour les boucles d'hystérésis. La figure 16 ci-dessous illustre deux types extrêmes, H 1 et H4. Pour le type H 1 (Figure 16), les deux branches sont presque verticales et parallèles sur un domaine important de pression relative, tandis que le type H4 montre deux branches qui restent horizontales et parallèles. Les types H2 et H3 peuvent être considérés comme intermédiaires aux types H1 et H4. Le domaine de pression relative couvert par le cycle d'hystérésis dépend de la nature de l'adsorbat et presque pas de l'adsorbant.

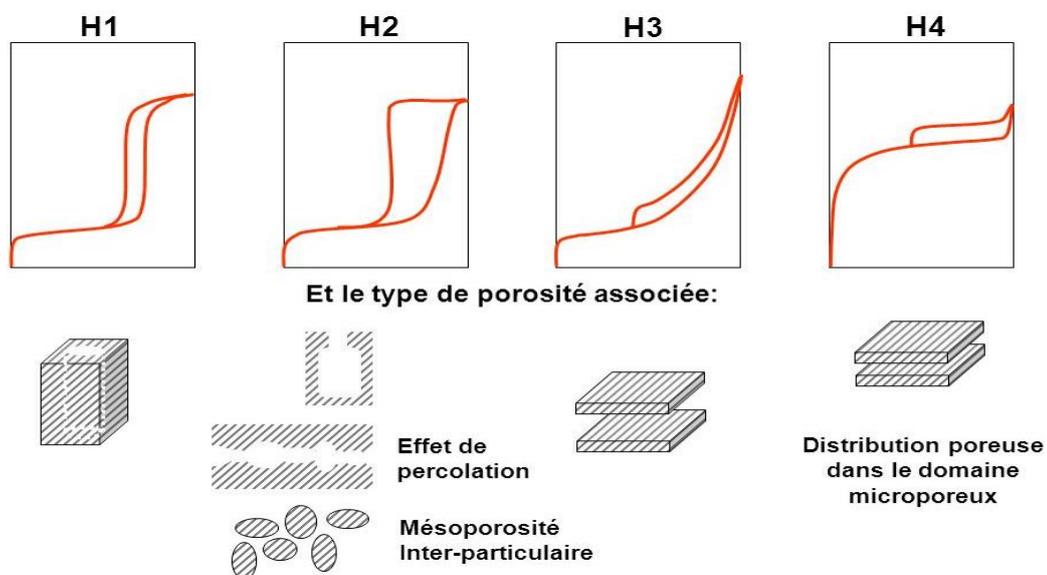


Figure 16 : Les différents types d'hystérésis selon l'IUPAC [57]

La zone observée à des valeurs de pression relative entre 0 et 0,05 correspond à l'adsorption dans les micropores (lorsque le matériau contient des micropores) et permet de déterminer le volume microporeux. La zone située à des valeurs de pression relative entre 0,05 et 0,3, correspond aux phases d'adsorption monocouches/multicouche. La surface spécifique est déterminée à partir des données de cet intervalle. Située entre 0,3 et 0,8 ; la zone de condensation capillaire permet de déterminer la taille des pores.

Les mesures d'adsorption commencent par un prétraitement de l'échantillon, qui consiste en une mise sous vide et un chauffage de l'échantillon effectué directement dans la cellule de mesure. L'échantillon est alors dégazé durant 10h à une température de 300°C pour éliminer l'humidité à la surface, sous une pression résiduelle inférieure à 1 Pa. La masse de l'échantillon est choisie en fonction du solide à analyser : Pour notre cas elle avoisine généralement les 200 mg après dégazage. Les surfaces spécifiques et les caractéristiques des pores de l'ensemble des catalyseurs (Surface spécifique BET, la surface des pores ainsi que leurs diamètres) sont représentées dans le [tableau 2](#).

Remarque : CuO-ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (co-précipité), CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Polyol)

**Tableau 2** : Résultats BET des catalyseurs à base de cuivre et de zinc

Catalyseur	S <sub>BET</sub> <sup>a</sup> (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	D <sub>pore</sub> <sup>b</sup> (nm)	V <sub>pore</sub> <sup>c</sup> (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )
SiO <sub>2</sub> (commerciale)	405,9	459,71	0,99
CZ10La/SiO <sub>2</sub>	51,0	11,82	0,12
CZ10Ce/SiO <sub>2</sub>	60,6	19,12	0,23
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (commerciale)	180,1	28,48	0,01
CZ10La/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,5	46,73	0,08
CZ/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (cop)	37,1	14,26	0,05
CuO-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (polyol)	30,1	28,61	0,04
CuO-ZnO-CeO <sub>2</sub>	37,9	21,52	0,12
CuO-CeO <sub>2</sub>	31,8	17,06	0,07
ZnO-CeO <sub>2</sub>	18,0	20,31	0,03

Les surfaces spécifiques sont obtenues grâce à la théorie Brunauer, Emmett et Teller (BET). Les surfaces spécifiques obtenues sur les catalyseurs préparés au laboratoire par la méthode de co-précipitation (CuO-ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, S<sub>BET</sub> = 37 m<sup>2</sup>/g) ou par voie de polyol (CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> S<sub>BET</sub> = 30 m<sup>2</sup>/g) sont du même ordre de grandeur. L'ajout du promoteur lanthane au catalyseur CuO-ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> diminue la surface spécifique du catalyseur CuO-ZnO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (S<sub>BET</sub> = 17 m<sup>2</sup>/g). Le catalyseur CuO-ZnO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supporté sur la silice (SiO<sub>2</sub> S<sub>BET</sub> = 405 m<sup>2</sup>/g) présente une surface spécifique élevée (S<sub>BET</sub> = 51 m<sup>2</sup>/g) par rapport au

catalyseur Cu-Zn-La ( $S_{\text{BET}} = 17 \text{ m}^2/\text{g}$ ) supporté sur l'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$   $S_{\text{BET}} = 180 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Ce résultat montre que l'ajout du promoteur et la texture du support influe considérablement sur la surface spécifique des catalyseurs.

La taille, la forme, la composition du catalyseur et l'état de surface des grains sont identifiés dans la littérature comme les plus importants facteurs qui peuvent avoir une influence sur les valeurs mesurées de  $S_{\text{BET}}$ . Si les grains sont sphériques et possèdent tous le même rayon ( $r$ ), ils ont tous la même masse volumique ou densité ( $\rho$ ). La surface spécifique aura pour équation :

$$S_{S(\text{sphériques})} = \frac{A_s}{M} = \frac{A_s}{V * \rho} = \frac{4\pi r^2}{\frac{4}{3}\pi r^3 * \rho} = \frac{3}{\rho * r}$$

Où :  $S_s$  ou  $S_{\text{BET}}$  est la surface spécifique ;  $A_s$  ; la surface totale ;  $M$ , l'unité de masse ;  $V$ , le volume ;  $\rho$ , la densité ;  $r$ , le rayon de particule. On a donc pour la surface spécifique :

$$S_{s(\text{sphériques})} = \frac{3}{\rho * r}$$

Par conséquent, cette dernière équation montre que la surface spécifique ( $S_s$ ) dépend de la dimension de la particule, elle est inversement proportionnelle à la taille de la particule. De plus, plus le rayon ( $r$ ) est grand plus la surface spécifique ( $S_{\text{BET}}$ ) est faible. Les oxydes binaires préparés au laboratoire ZnO-CeO<sub>2</sub> et CuO-CeO<sub>2</sub> illustrent mieux ce comportement. Le système binaire ZnO-CeO<sub>2</sub> dont la taille des particules de ZnO est de l'ordre 20-30 nm présente une surface spécifique ( $S_{\text{BET}} = 18 \text{ m}^2/\text{g}$ ) inférieure à celle du binaire CuO-CeO<sub>2</sub> ( $S_{\text{BET}} = 31 \text{ m}^2/\text{g}$ ) qui possède des particules CuO de faible taille (10-20 nm) comme le confirme les résultats de diffraction des rayons X qui seront données par la suite. La combinaison des phases CuO et ZnO en présence de CeO<sub>2</sub> (taille constante = 5nm) conduit à un système ternaire Cu-Zn-CeO<sub>2</sub> dont la surface spécifique supérieure (37,96 m<sup>2</sup>/g) à celle des binaires correspondants. Ce dernier se voit son air spécifique augmenté lorsqu'il est supporté sur la silice (Cu-Zn-Ce/SiO<sub>2</sub>,  $S_{\text{BET}} = 60,61 \text{ m}^2/\text{g}$ ).

### II.3.4.2 ISOTHERME D'ADSORPTION DES CATALYSEURS CO-PRÉCIPITÉS

L'isotherme d'adsorption-désorption est de type (IV) [59-60] ; la figure 17, est caractérisée par un faible palier de saturation qui révèle l'existence d'une méso-porosité pour le catalyseur CuO-ZnO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>, ce résultat est confirmé par la méthode BJH où le diamètre des pores se situe dans un domaine de 20 à 50 nm [49].

La boucle d'hystérésis est de type H1 et H2 [52, 61-63] présente des branches d'adsorption et de désorption parallèles et presque verticales. Ce résultat montre que le catalyseur a une texture rigide et distribution très étroite des méso-pores, avec des pores en forme de bouteille ou cylindriques. Le diamètre des pores est d'environ 11,82 nm pour le CuO-ZnO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>.

Les isothermes d'adsorption et de désorption obtenues pour les de deux matériaux CuO-ZnO/SiO<sub>2</sub> et CuO-ZnO-CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> sont du même type. Ce sont des isothermes composites (Type I+ Type IV), dans ce cas on peut dire que le CuO-ZnO/SiO<sub>2</sub> et CuO-ZnO-CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> contiennent à la fois des micropores et des macropores ou des méso-pores. Grâce à la courbe BJH [figure 17 \(b-e\)](#), la distribution de taille des pores est située dans la zone mésoporeuse située entre 5 nm et 45 nm, la boucle d'hystérésis est du type H3 [61-62]. Les hystérèses sont alors fortement dépendantes des conditions expérimentales, notamment du seuil de saturation. D'autre part, souvent elles ne correspondent pas à une porosité rigide : on obtient par exemple ce type d'hystérèse pour des agrégats, des particules en forme de plaquettes ou de feuillets gonflant sous l'effet de la condensation capillaire.

L'isotherme d'adsorption-désorption de CuO-ZnO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est de type (II) [64] selon la présence de la portion palier horizontale, traduisant la saturation de N<sub>2</sub> à 77K, dans ce cas l'adsorption-désorption est très fortes cela suggère la présence des macropores avec une excellente uniformité, malgré l'augmentation de la pression, l'adsorbant CuO-ZnO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> possède des méso-pores [65], selon la distribution de taille des pores qui est entre 10 et 50 nm [figure 17.c](#). La boucle d'hystérésis est de type H3, elle est observée dans le cas où l'adsorbant qui a une forme d'agrégats, attribuée à une condensation capillaire dans une texture non rigide et d'une porosité non uniforme. Les deux précurseurs catalytiques présentent la même forme d'isotherme de type (IV) [64] ([Figure 17](#)).

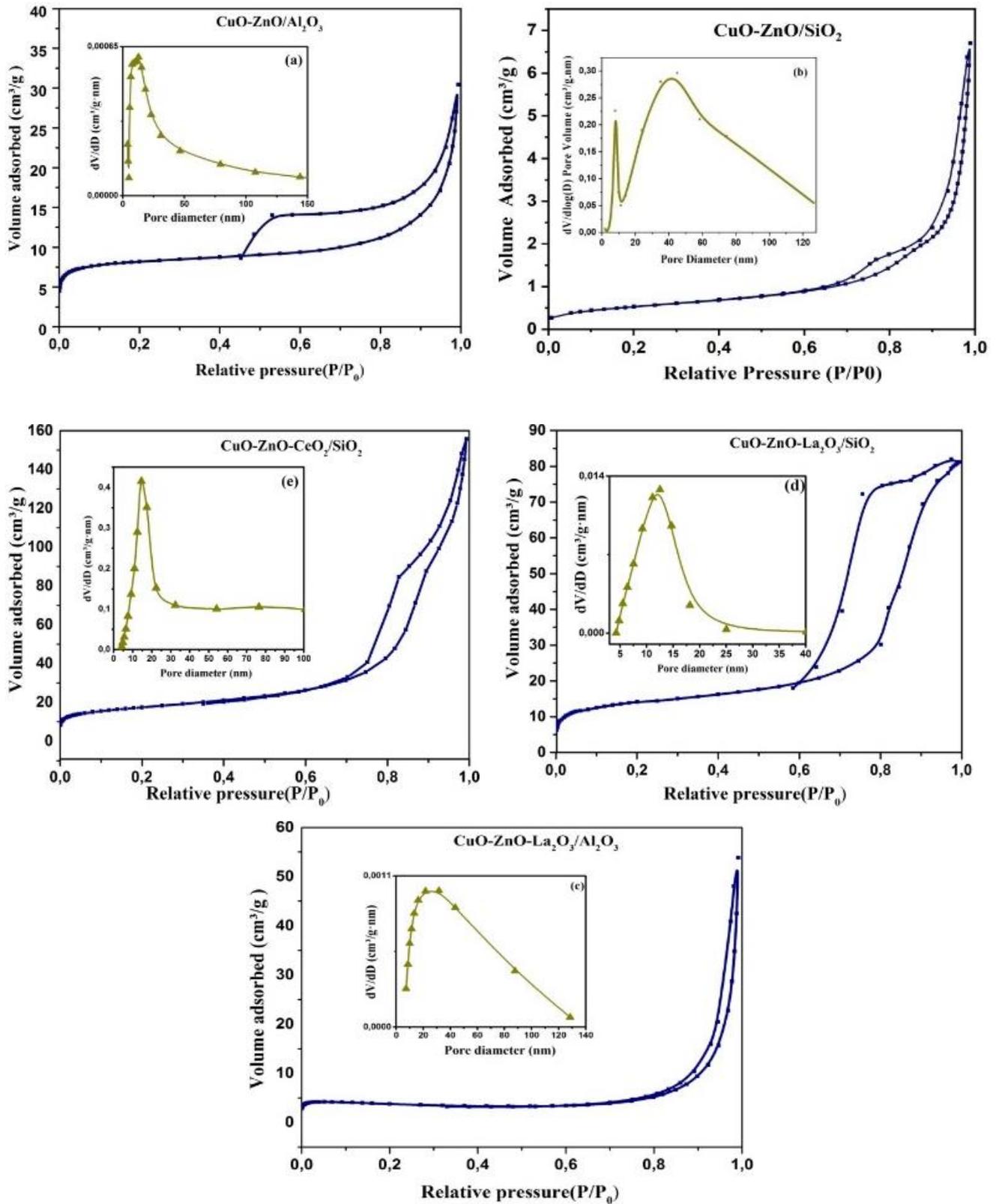


Figure 17 : Isothermes d'adsorption-désorption de N<sub>2</sub> et distribution des pores par la méthode BJH des catalyseurs co-précipités.

### II.3.4.3 ISOTHERMES D'ADSORPTION-DÉSORPTION DE LA SÉRIE DE CATALYSEURS POLYOLS

Les isothermes d'adsorption-désorption de l'azote des différents échantillons préparés par la méthode de polyols (acquis à -196 °C) sont représentés sur la [figure 18](#). L'isotherme d'adsorption montre une augmentation continue de la quantité d'azote adsorbé sur toute la plage P/P0, avec une augmentation relativement forte à  $P/P0 \geq 0,85$ . Pour tous les catalyseurs, les isothermes d'adsorption de N<sub>2</sub> ([Figure 18](#)) sont de type (II) [64], ce qui est habituellement observé pour les matériaux avec des macropores ou une mésoporosité interparticulaire [52]. Une boucle d'hystérésis de type H4 a été observée pour l'échantillon CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et de type H3 pour les solides ZnO-CeO<sub>2</sub>, CuO-CeO<sub>2</sub> et CuO-ZnO-CeO<sub>2</sub> [16]. Les deux types d'hystérésis sont typiques des composés lamellaires ou des pores en forme de fente [66]. Tous les matériaux présentent des volumes poreux relativement faibles. Comme prévu pour ce type de préparation qui produit des oxydes en quantité. La [figure 19](#) représente la distribution de la taille des pores des catalyseurs. Tous les catalyseurs présentent une certaine mésoporosité centrée dans le domaine 17-23 nm. La présence de macropores (jusqu'à 150 nm) peut être observée pour les trois échantillons contenant du CeO<sub>2</sub>, tandis que des pores de grande taille sont attendus pour l'échantillon CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

La présence d'oxyde de cuivre semble améliorer la surface spécifique des catalyseurs (de l'ordre de 30 à 38 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>), comme le montre le tableau 3. Le catalyseur ayant la plus faible surface spécifique (18 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) est le ZnO-CeO<sub>2</sub>. Ce comportement est probablement lié à l'amélioration du volume des pores que l'on peut obtenir en présence du précurseur du cuivre, qui finit par donner une surface interne plus importante. En effet, le ZnO-CeO<sub>2</sub> présente le volume poreux inférieur et l'hystérésis entre les isothermes d'adsorption et de désorption est presque nulle. Comme le montre la [figure 18](#), les isothermes d'adsorption sont de type II, ce qui indique généralement la présence des macropores. Dans le cas du solide CuO-CeO<sub>2</sub> ([figure 19](#)), il existe uniquement des mésopores ayant un diamètre qui varie entre 10 et 20 nm, par contre dans le cas de ZnO-CeO<sub>2</sub> la taille des pores est entre 5 et 80 nm ce qui s'explique par la présence des mésopores ainsi que des macropores sachant que la présence du zinc apporte des modifications sur la forme du matériau dont la forme est sphérique.

Une fois que le cuivre est introduit dans le réseau de  $\text{ZnO-CeO}_2$ , comme dans le cas de  $\text{CuO-ZnO-CeO}_2$ , un remplissage des grands pores s'effectue d'où la diminution de la taille des macropores, selon certains auteurs [65, 67-68], l'ajout de Zn dans un catalyseur ayant de Cu provoque une bonne dispersion se traduisant par une augmentation de la surface spécifique, une macroporosité et aussi apparue et la taille des particules devient plus grandes.

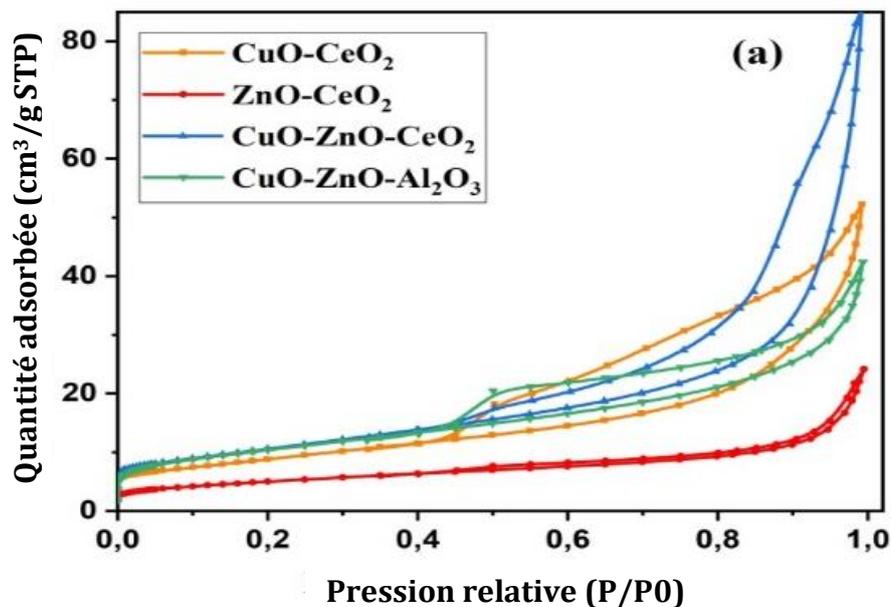


Figure 18 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote sur les catalyseurs polyols.

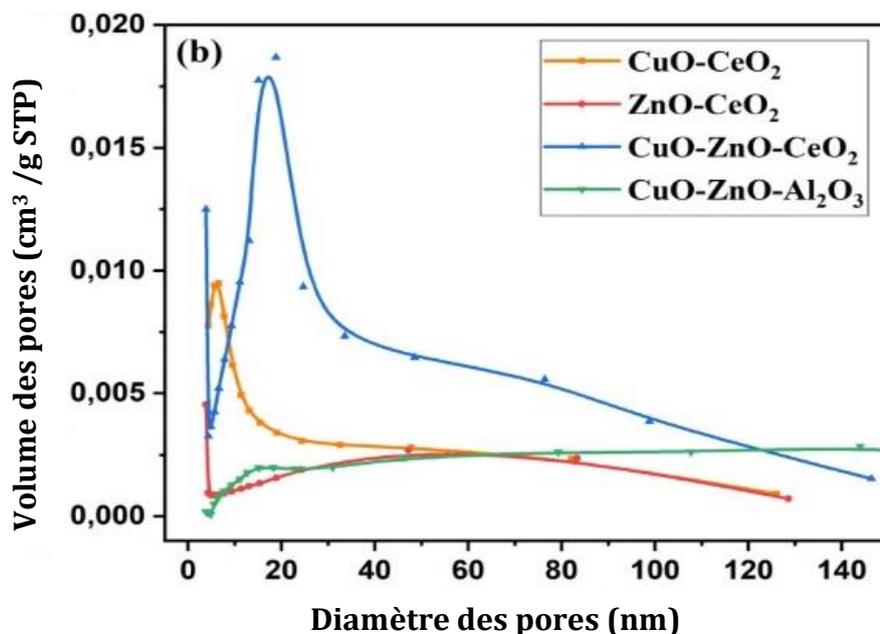


Figure 19 : Distribution des pores par la méthode BJH des catalyseurs polyols.

**Tableau 3** : propriétés morphologiques et structurales des catalyseurs

Catalyseurs	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	V <sub>pore</sub> (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	D <sub>pore</sub> (nm)	Taille des cristallites obtenues avec analyse DRX (nm)			
				CuO	ZnO	CeO <sub>2</sub>	Cu,ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
CuO-CeO <sub>2</sub>	32	0,07	17	10-20	-	5	--
ZnO-CeO <sub>2</sub>	18	0,03	20	--	20-30	5	--
CuO-ZnO-CeO <sub>2</sub>	38	0,12	22	6	12	5	--
CuO-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30	0,04	23	20-30	-	-	30-40

### II.3.5 ANALYSE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX)

L'analyse par diffraction des rayons X est une technique qui permet de déterminer la nature des phases cristallisées d'un solide, elle se base sur la mesure des angles de diffraction des rayons X par les plans cristallins de l'échantillon à analyser.

Les diffractogrammes sont obtenus à l'aide d'un diffractomètre PANalytical, X'Pert PRO MPD, équipé d'une anticathode en cuivre ( $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ ), d'un détecteur X-celerator et d'un monochromateur en carbone graphite (002). L'enregistrement se fait en continu dans un domaine angulaire  $2\theta$  allant de  $10$  à  $70^\circ$ , avec un pas de mesure de  $0,017^\circ$ . Les échantillons ont été placés au centre d'un goniomètre à détecteur RX relié à un compteur à gaz. L'intensité des raies et l'angle de diffraction ( $2\theta$ ) ont été obtenues directement sur un enregistreur, ce qui permet d'obtenir des distances interréticulaires ( $d_{hkl}$ ) en utilisant la loi de Bragg :

$$2 d_{hkl} \cdot \sin\theta = \lambda$$

- $d_{hkl}$  : distance inter-réticulaire
- $hkl$  : indice
- $\theta$  : Angle de Bragg
- $\lambda$  : Longueur d'onde de la radiation utilisée ( $\lambda = 1.54051 \text{ \AA}$ )

Les diffractogrammes obtenus ont été traités avec le logiciel Highscore Plus, les phases cristallines sont identifiées en comparant les diffractogrammes avec ceux de composés de références répertoriés dans la base de données du logiciel.

La taille moyenne des cristallites a été estimée par la méthode de Scherrer :  $L_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\frac{2\theta}{2})}$

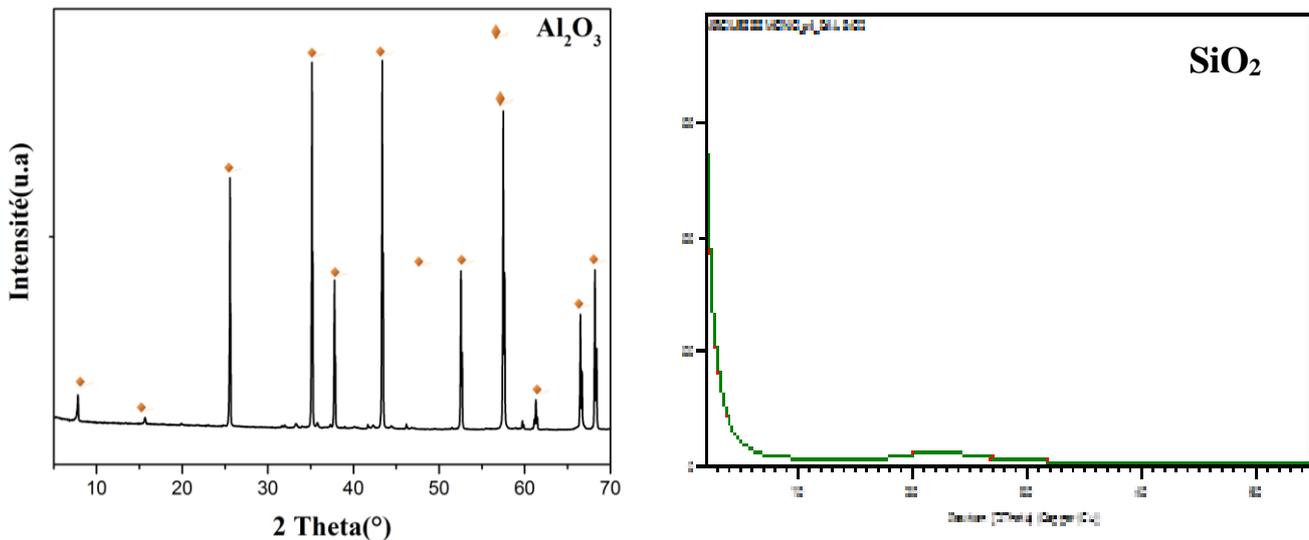
- $L_{hkl}$  : taille moyenne des cristallites dans la direction perpendiculaire aux plans hkl
- $\lambda$  : longueur d'onde des rayons X utilisés (1,5406 Å)
- $\beta$  : largeur à mi-hauteur de la raie
- $2\theta$  : angle de Bragg au sommet de la raie
- K : facteur correctif (0,87 à 1)

### II.3.5.1 STRUCTURE DES CATALYSEURS PRÉPARÉS PAR LA MÉTHODE CO-PRECIPITATION

Le spectre de diffraction des rayons X des catalyseurs à base du cuivre et de zinc supportés sur la silice, après calcination, révèle la présence des pics correspondant aux phases CuO et ZnO, alors que ceux de la phase SiO<sub>2</sub> n'ont pas été détectés. Les diffractogrammes obtenues pour les composés ternaires CuO-ZnO-CeO<sub>2</sub> et le CuO-ZnO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supportés sur la silice (Figure 21), présentent des raies caractéristiques des phases CuO, ZnO, CeO<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La structure et des phases dépendent des précurseurs formés ainsi de la température de traitement thermique comme le montre les analyses thermogravimétries (ATG) dans la figure 2.

Les diffractogrammes des catalyseurs calcinés sont représentés dans la figure 21. Quant aux tailles des cristallites des différents catalyseurs sont regroupées dans le tableau 4, déterminés à partir des raies les mieux définies Figure 21. Dans le cas du solide CuO-ZnO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>, les angles de Bragg correspondant aux plans (002), (111), (-111), (200), (-202), (202), (-113), (002) et (-311) sont à  $2\theta = 32,5 ; 35,4 ; 35,5 ; 38,7 ; 48,7 ; 58,3 ; 61,5 ; 65,8$  et  $66,2^\circ$ , attribué à la phase CuO qui cristallise dans un système monoclinique [49,69] (JCPDS n°01-089-5899). La deuxième phase ZnO est hexagonale avec les angles de diffraction de  $2\theta = 31,7 ; 34,3 ; 36,2 ; 47,5$  et  $56,5^\circ$  [69] (JCPDS n°01-089-1397) avec les plans réticulaires (hkl) (100), (002), (101), (102) et (110) respectivement. Dans le cas du système CZ10Ce/SiO<sub>2</sub> les diffractogrammes mettent en évidence trois phases : la phase CuO, ZnO et CeO<sub>2</sub>, dont les pics principaux apparaissent à  $2\theta = 35,4 ; 35,5 ; 38,7$  et  $38,9^\circ$  pour la phase cubique de l'oxyde de cuivre (JCPDS n°00-041-0254) dont les plans réticulaires sont les suivants (002), (-111), (111) et (200). La seconde phase est celle de l'oxyde de zinc qui est hexagonale, les pics sont moins intenses que ceux de l'oxyde de cuivre, ils apparaissent à  $2\theta = 31,8 ; 34,4 ; 36,3 ; 47,6 ; 56,6$  et  $62,9^\circ$  [70] selon la fiche (JCPDS n°04-015-4060) avec

les plans (101), (002), (101), (102), (110), (103) et (112) respectivement. Les raies de diffraction de la silice ne sont pas présentes, suggérant qu'elle se trouve dans un état amorphe cela est bien confirmé avec le spectre DRX qui ne montre aucun pic attribué à la phase  $\text{SiO}_2$  (Figure 20). Une dernière phase qui est aussi bien définie avec un large pic à  $2\theta=28,5^\circ$  [71] sur un plan cubique (111) est observé pour l'oxyde de Cérium  $\text{CeO}_2$  (JCPDS



**Figure 20** : Spectres DRX des supports commerciaux ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ )

Le  $\text{CuO-ZnO-La}_2\text{O}_3$  supporté sur l'alumine montre les mêmes angles de diffractions pour les deux phases  $\text{CuO}$  et  $\text{ZnO}$ , cependant l'intensité des pics est inférieure à ceux obtenu avec le  $\text{CuO-ZnO-La}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ . Une autre phase apparait à  $2\theta= 25,57 ; 35,15 ; 43,35 ; 52,54$  et  $57,49^\circ$  cette phase est attribuée à l'alumine rhombohedral (JCPDS n°00-046-1212) mais les pics sont très négligeables par rapport aux autres, cela est dû à la petite quantité d'alumine introduite lors de la synthèse, bien que son spectre XRD montre que cette alumine est bien cristallisée. Les pics d'alumine sont aussi observés dans le cas du système  $\text{CuO-ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Les phases  $\text{CuO}$ ,  $\text{ZnO}$  sont aussi observées sur les deux catalyseurs et  $\text{CuO-ZnO}/\text{SiO}_2$  et  $\text{CuO-ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , ce dernier présente des pics plus intenses.

Le  $\text{CuO-ZnO-La}_2\text{O}_3$  supporté sur l'alumine montre les mêmes angles de diffractions pour les deux phases  $\text{CuO}$  et  $\text{ZnO}$ , mais avec une intensité des pics inférieure à celle observé sur le  $\text{Cu-Zn-La}/\text{SiO}_2$ . Une autre phase apparait à  $2\theta= 25,57 ; 35,15 ; 43,35 ; 52,54$  et  $57,49^\circ$  attribuée à l'alumine rhombohédral (JCPDS n°00-046-1212) avec des pics d'intensités négligeables comparés aux autres phases, cela est dû à la faible quantité d'alumine introduite lors de la synthèse [50].

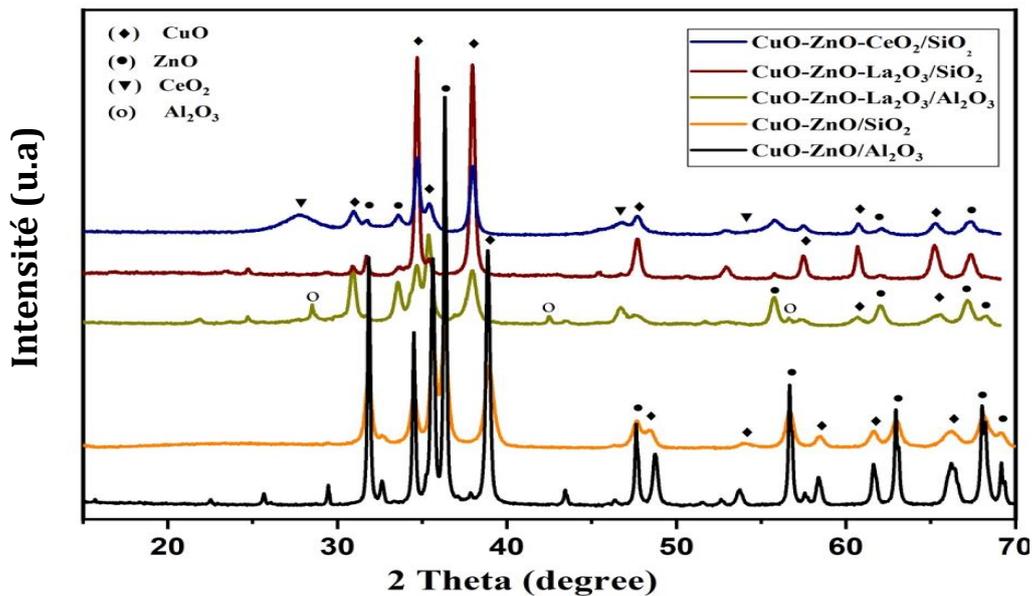


Figure 21 : Diffractogrammes des catalyseurs préparés par co-précipitation

Tableau 4 : Tailles Moyennes des cristallites mesurées par la loi de Scherrer

Catalyseurs	Taille moyenne des cristallites (nm)			
	CuO	ZnO	CeO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
CZ10La/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	82,60	86,90	--	80,70
CZ10La/SiO <sub>2</sub>	37,58	43,52	--	--
CZ10Ce/SiO <sub>2</sub>	65,10	65,90	35,4	--
CZ/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	140,21	168,69	--	105,44
CZ/SiO <sub>2</sub>	155,35	196,23	--	--

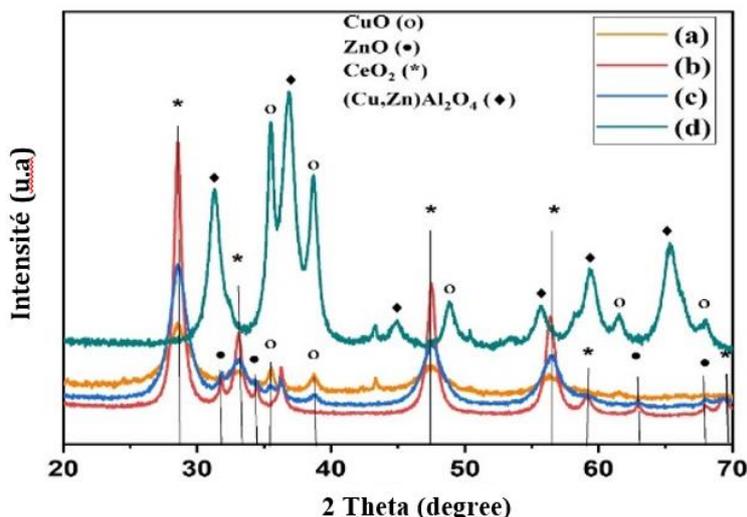
### II.3.5.2 STRUCTURE DES CATALYSEURS PRÉPARÉS PAR LA MÉTHODE POLYOL

Les diffractogrammes des rayons X des catalyseurs bimétalliques et tri-métalliques calcinés sont présentés dans la figure 22. Pour les trois catalyseurs calcinés, CuO-CeO<sub>2</sub>, ZnO-CeO<sub>2</sub> et CuO-ZnO-CeO<sub>2</sub>, seuls les pics de diffraction relatifs aux phases CuO, ZnO et CeO<sub>2</sub> ont été identifiés. L'analyse par diffraction X révèle que nos catalyseurs après calcination sont principalement constitués de la phase oxydes CeO<sub>2</sub>, cette dernière est la plus dominante dans les trois catalyseurs ce qui est en bon accord avec les résultats d'analyse élémentaire fluorescence X. Les angles de diffractions à  $2\theta = 28,5^\circ ; 33,0^\circ ; 47,4^\circ$  et  $56,3^\circ$  (JCPDS-04-013-6572) sont attribués aux plans (hkl) qui sont respectivement (111), (200), (220) et (311) [72-73] et qui correspondent à la phase CeO<sub>2</sub> qui cristallise dans un système cubique. D'autres pics à  $2\theta = 35,5$  et  $38,7^\circ$  [41, 72] sont attribués aux plans (-111) et (111) de la phase CuO dans le CuO-CeO<sub>2</sub> (JCPDS 01-073-6372) et CuO-ZnO-CeO<sub>2</sub> (JCPDS 04-004-4915). La phase ZnO est observé à  $2\theta = 31, 7 ; 34,4 ; 36,2$  et  $56,5$  et  $69,9^\circ$  [11, 28,70,73-74] correspondant aux plans (100), (002), (101), (110) et (103) respectivement, ils indiquent

la présence de la phase zincite (ZnO) de structure hexagonal (JCPDS01-080-4433) dans ZnO-CeO<sub>2</sub> [73] ainsi dans CuO-ZnO-CeO<sub>2</sub> (JCPDS 01-079-9878).

Dans le cas du catalyseur CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de larges pics de diffraction sont détectés à  $2\theta = 35,5 ; 38,7 ; 61,5$  et  $68,1^\circ$ , indiquant la présence de la phase CuO qui correspondent respectivement aux plans (-111), (111), (-202), (-113) et (-220). En plus de la phase CuO, la structure spinelle CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> est identifiée dans le catalyseur CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Les pics de diffractions de CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sont superposés avec des angles de diffractions  $2\theta = 31,2 ; 36,8 ; 55,6 ; 59,3$  et  $65,2^\circ$ . Aucun pic de diffraction relatif à la phase ZnO n'a pu être identifié dans le solide CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ; tout le zinc est présent sous forme de spinelle, Cu,ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

La dimension de la cristallite d'oxyde métallique a été évaluée en appliquant l'équation de Scherrer aux principaux pics de diffraction de chaque phase, et les résultats sont présentés dans [tableau 3](#). La taille des cristallites de ZnO dans le cas du catalyseur binaire ZnO-CeO<sub>2</sub> est de 20-30 nm. Les cristallites de CuO, dans la gamme de dimensions 10-20 nm, ont été obtenues pour le catalyseur CuO-CeO<sub>2</sub> ([Tableau 3](#)). Des cristallites d'oxyde de CuO (6 nm) et de ZnO (12 nm) de faibles tailles ont été observées pour solide ternaire CuO-ZnO-CeO<sub>2</sub>, ce qui indique que la présence à la fois d'oxydes de zinc et de cuivre améliore la distribution et la dispersion des oxydes pendant la synthèse.



**Figure 22 :** DRX des catalyseurs calcines (a) CuO-CeO<sub>2</sub>, (b) ZnO-CeO<sub>2</sub>, (c) CuO-ZnO-CeO<sub>2</sub>, et (d) CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Le [tableau 3](#), regroupe les tailles des cristallites des catalyseurs synthétisés. La taille des cristallites de l'ensemble des phases présentes sont de l'ordre nanométrique, elle varie entre 10-20 nm pour la phase CuO dans le composé CuO-CeO<sub>2</sub>, et de l'ordre de 6 nm pour le solide Cu-Zn-CeO<sub>2</sub>. La taille des cristallites de la phase ZnO est de l'ordre de 12 nm pour

le système CuO-ZnO-CeO<sub>2</sub> et varie entre 20 à 30 nm dans le système ZnO-CeO<sub>2</sub>. La taille de l'oxyde CeO<sub>2</sub> dans les trois catalyseurs est de 5 nm. Il semble que la taille des particules dépend à la fois des teneurs en cuivre, en cérium et en zinc et de la température de calcination.

### II.3.6 CARACTÉRISATION PAR LA SPECTROSCOPIE DE PHOTOÉLECTRONS X (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons X est la technique utilisée pour déterminer à la fois la stichométrie superficielle et l'état d'oxydation des espèces présentes à la surface des oxydes utilisés à basse température de réduction. La plateforme XPS a pour principales activités :

- L'analyse élémentaire qualitative et quantitative (% atomique et % massique)
- La recherche de contaminants en surface d'un échantillon
- La caractérisation et quantification des fonctions chimiques en surface et la détermination des degrés d'oxydation des éléments
- La détermination de profil de concentration en épaisseur : analyse à angle variable et/ou érosion Ar<sup>+</sup>

Les Spectres XPS sont obtenus avec Spectromètre XPS Omicron, Modèle EA 125 HIR U7/7, il a une spécification du spectromètre Source RX "Omicron DAR 400X", double anode (Al K $\alpha$ =1486.6eV et Mg K $\alpha$ =1253.6 eV. Un analyseur hémisphérique (rayon=125 mm) un fonctionnement sous Ultra Haut Vide (UHV) de l'ordre de 10<sup>-9</sup> à 10<sup>-10</sup> mbar, un détecteur 7 canaux avec une résolution 0.8 eV (niveau de Fermi) il détecte tous les éléments à partir de Z=3 (sauf H, He) avec concentration > 1% Profondeur analysée 3 à 8 nm (analyse de surface). Au cours d'une analyse XPS, un faisceau de photons X (Al K $\alpha$  ou Mg K $\alpha$ ) d'énergie  $h\nu$ , est envoyé sur l'échantillon à analyser. L'interaction entre les photons et les atomes de la cible entraîne l'éjection d'électrons de cœur ou de valence, appelé photoélectrons, dont les énergies sont inférieures à  $h\nu$ . Ces photoélectrons laisseront un état vacant qui pourra être compensé par émission d'un électron (transition Auger) ou émission par effet photoélectronique. Si l'énergie fournie par les photons est suffisante, les électrons quittent la surface et sont collectés par un analyseur qui en mesure l'énergie cinétique  $E_c$ . La relation de conservation d'énergie permet de déterminer l'énergie de liaison des électrons émis par la relation :

$$E_{\text{liaison}} = h\nu - E_{\text{cinétique}}$$

Les électrons sont classés et comptés en fonction de leur énergie de liaison  $E_L$  ou de leur énergie cinétique  $E_c$ . L'analyse XPS permet à la fois de quantifier les éléments présents mais aussi de définir l'état chimique de chacun.

Cette technique permet de connaître les concentrations relatives des différents constituants d'un solide dans les premières couches superficielles (15-50 Å) par rapport au volume. Elle nous donne aussi des renseignements sur l'état d'oxydation des éléments présents et leur environnement chimique. L'échantillon ne subit aucun prétraitement avant l'analyse, il est pressé sur un support recouvert d'une feuille d'indium et analysé sous vide ( $10^{-8}$  torr), dans un spectromètre à température ambiante. La source de rayon X utilisée est la raie  $K\alpha_{1\alpha_2}$  de l'aluminium d'énergie égale à 1486,6 eV.

### II.3.6.1 COMPOSITION CHIMIQUE ET PROPRIÉTÉS DE SURFACE DES CATALYSEURS CO-PRÉCIPITÉS

Les [figure 23](#) et [24](#) présentent les spectres de survol qui confirment la présence des éléments Cu, Zn, Ce, La, Si et O dans les poudres des deux catalyseurs les plus actifs dans la réaction d'hydrogénation de dioxyde de carbone CuO-ZnO-CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (CZ10Ce/SiO<sub>2</sub>) et CuO-ZnO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> (CZ10La/SiO<sub>2</sub>). Les pourcentages atomiques de ces éléments en surface sont donnés dans le [tableau 5](#). Ces résultats indiquent une augmentation à la surface de la teneur en cérium et en cuivre. La teneur des métaux en surface est un facteur essentiel pour la catalyse de la réaction d'hydrogénation du dioxyde de carbone, car ils représentent les sites d'adsorption et de désorption des espèces H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO et CH<sub>3</sub>OH intervenant dans cette réaction. Les proportions atomiques relatives des éléments sont dans les mêmes ordres de grandeur que les valeurs nominales (voir [Tableau 5](#)).

Les décompositions du spectre XPS pour le catalyseur CuO-ZnO-CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> est représenté sur la [figure 24](#). Les énergies de liaison de Cu 2p<sub>3/2</sub>, Zn 2p<sub>3/2</sub> et Ce 3d<sub>5/2</sub> obtenues pour chaque catalyseur ont été comparées aux énergies de liaisons de composés de référence dont le degré d'oxydation du cuivre, du zinc et du cérium est bien identifié (Cu<sup>0</sup>, Cu<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup> ; Zn<sup>0</sup>, Zn<sup>+</sup>, Zn<sup>2+</sup> et Ce<sup>0</sup>, Ce<sup>+</sup>, Ce<sup>2+</sup>, Ce<sup>3+</sup>, Ce<sup>4+</sup>). L'identification du degré d'oxydation de ces éléments s'appuiera sur les valeurs de références de la littérature [[75-78](#)].

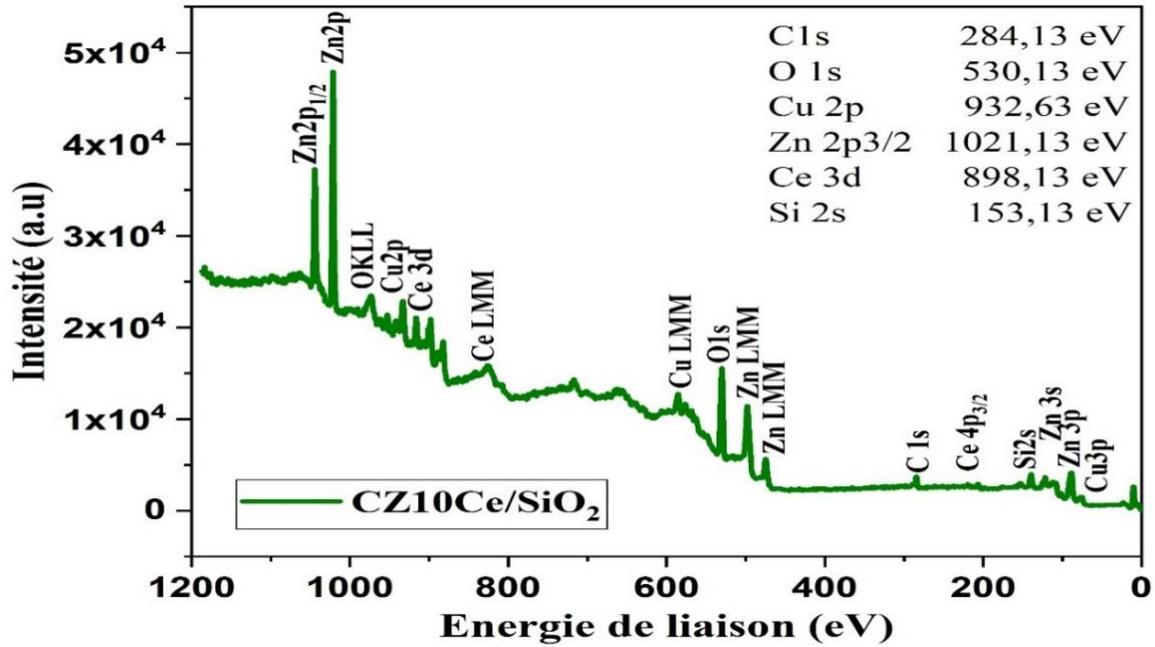


Figure 23 : Spectres de survol de CuO-ZnO-CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>

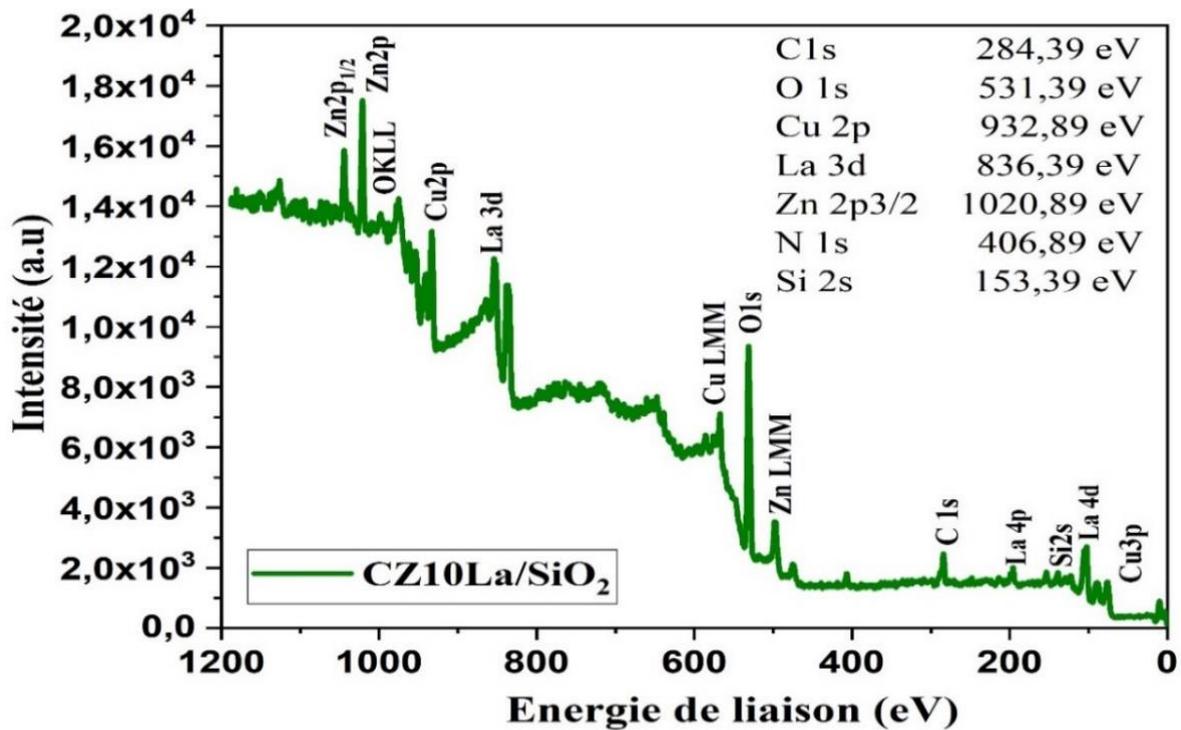


Figure 24 : Spectres de survole de CuO-ZnO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>.

**Tableau 5** : Eléments présents à la surface des catalyseurs co-précipités obtenus par analyse XPS

Orbitales	CuO-ZnO-CeO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>			CuO-ZnO-La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>		
	E.L. (eV)	Espèces	At (%)	E.L. (eV)	Espèces	At (%)
C 1s	285,00	C-C	10,11	284,85	C-C	10,12
	286,55	C-OR	0,89	286,40	C-OR	2,83
	288,00	C=O	0,86	287,85	C=O	0,88
	289,52	(CO <sub>3</sub> ) <sup>2-</sup>	3,05	289,75	O=C-O	3,49
O 1s	529,56	Ce <sup>4+</sup>	9,65	529,48	Cu-O	8,78
	530,90	Ce <sup>3+</sup>	2,52	530,65	Zn-O	4,60
	529,56	Cu-O	7,20	532,19	La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	9,47
	530,63	ZnO	12,29	533,40	Si-O	13,67
	531,51	(CO <sub>3</sub> ) <sup>2-</sup>	9,34	531,49	(CO <sub>3</sub> ) <sup>2-</sup>	9,12
	532,62	Si-O	10,67	532,40	C-O C=O	3,69
	532,60	C-OR	0,81	530,60	La-O1	2,42
	532,00	C=O	0,80	532,49	La-O2	1,21
Cu 2p	933,16	Cu <sup>2+</sup>	4,32	933,34	Cu <sup>2+</sup>	4,04
	935,72	Cu <sup>2+</sup>	0,69	935,45	Cu <sup>2+</sup>	1,62
	940,63	Cu <sup>2+</sup>	1,27	940,75	Cu <sup>2+</sup>	1,47
	943,22	Cu <sup>2+</sup>	1,03	943,26	Cu <sup>2+</sup>	1,73
Zn 2p	1021,82	ZnO	12,64	1021,64	ZnO	4,94
Ce 3d	880,85 (V <sup>0</sup> )	Ce <sup>3+</sup>	0,92	-	-	-
	899,39 (U <sup>0</sup> )					
	982,59 (V)	Ce <sup>4+</sup>	4,42	-	-	-
	900,76 (U)					
	885,01 (V <sup>I</sup> )	Ce <sup>3+</sup>	3,80	-	-	-
	903,20 (U <sup>I</sup> )					
	888,89 (V <sup>II</sup> )	Ce <sup>4+</sup>	1,86	-	-	-
	907,36 (U <sup>II</sup> )					
898,20 (V <sup>III</sup> )	Ce <sup>4+</sup>	1,51	-	-	-	
916,64 (U <sup>III</sup> )						
La 3d				834,82		1,02
	-	-	-	848,13	La	
				839,13	La	2,09
	-	-	-	865,99		
				851,67	La(OH) <sub>3</sub>	0,71
	-	-	-	836,24		
			855,81	La	2,09	
			853,00			
Si 2s	153,51	SiO <sub>2</sub>	5,33	153,96	SiO <sub>2</sub>	6,84

Les deux figures ci-dessous (25 et 26) présentent les spectres XPS de l'orbital 1s de l'oxygène des catalyseurs CuO-ZnO-CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> et CuO-ZnO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> calcinés à 450°C. La déconvolution du catalyseur CuO-ZnO-CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> donne plusieurs contributions (figure 25). La principale composante, d'énergie de liaison voisine de 529,56 eV est caractéristique de la liaison métal-oxygène et doit correspondre aux liaisons Ce-O et Cu-O, attribuable aux espèces Ce<sup>4+</sup> et Cu<sup>2+</sup>. La seconde contribution, d'énergie de liaison de 530,63 eV est attribuée à l'oxygène de Zn-O. Une troisième contribution est liée à la présence d'une espèce Ce<sup>3+</sup> avec une énergie de liaison de 530,90 eV. La quatrième composante, d'énergie voisine de 532,62 eV, correspond à la liaison Si-O, et la dernière composante d'énergie de l'ordre de 531,51 eV est attribuée aux espèces CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. L'absence de pic à 534,4 eV et 530,4 eV qui correspond à l'oxygène du groupe hydroxyle (Cu-OH) et au Cu<sup>+</sup> (Cu-O-Cu) montre que le catalyseur est bien calciné et le cuivre se trouve sous la forme la plus d'oxydée (Cu<sup>2+</sup>) (Energie de liaison de l'oxygène du réseau et au voisinage de 531 eV).

Pour le catalyseur CuO-ZnO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> (Figure 26) on observe les mêmes énergies de liaison mais à la place du cérium il y a apparitions du lanthane sous forme de nitrates et sous forme d'oxyde (La-O1 et La-O2) aux énergies de liaison 532,19 eV et (531,60 et 532,49 eV) respectivement. La figure 27 met en évidence la présence des carbonates restantes dans les catalyseurs comme le montre le spectre de survol figure (25 et 26) et la figure 27(a-b) attribué au spectre du carbone C1s des deux catalyseurs CuO-ZnO-CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> et CuO-ZnO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>.

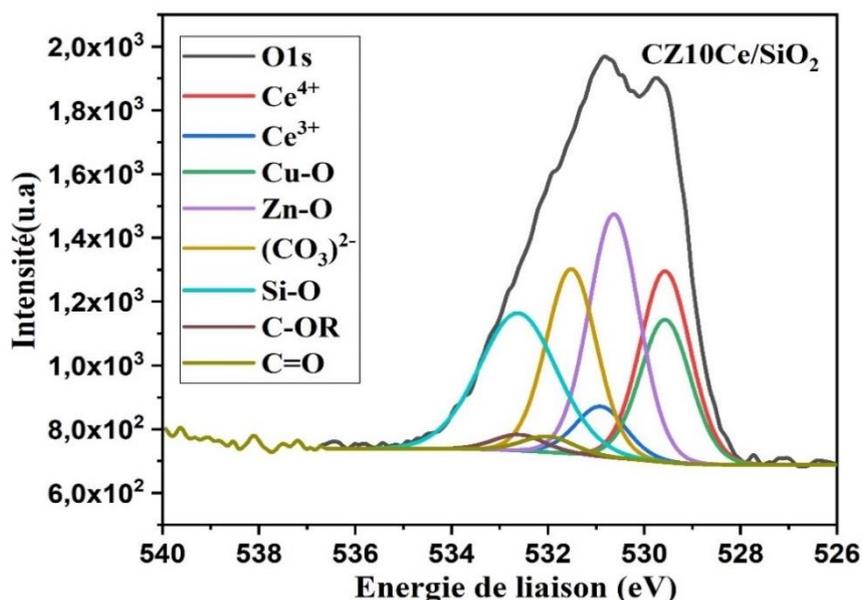


Figure 25 : Spectre d'oxygène O1s des catalyseurs CuO-ZnO-CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>.

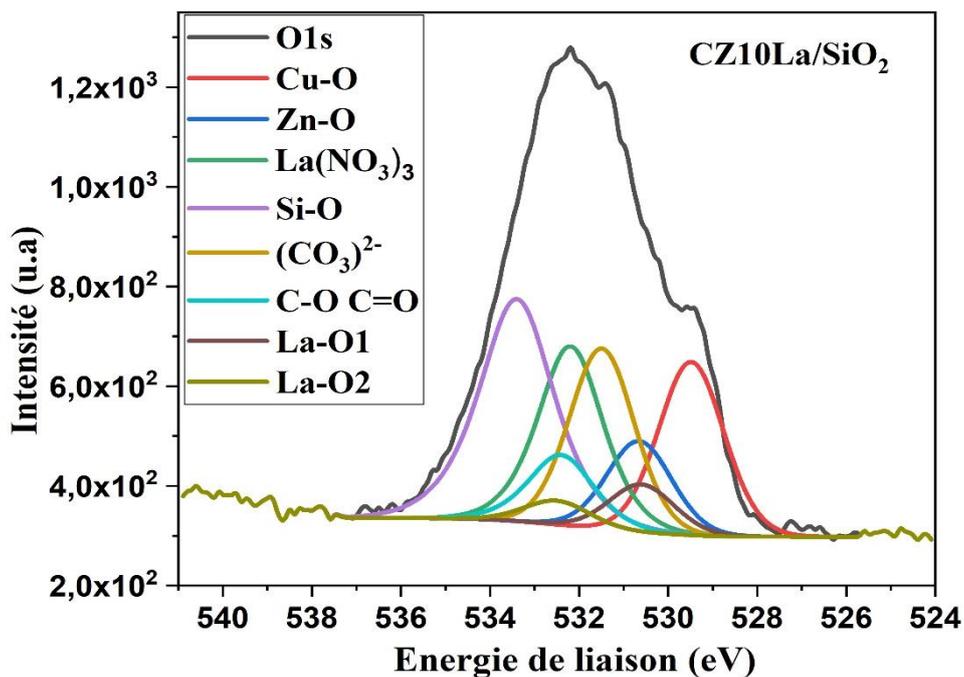


Figure 26 : Spectre d'oxygène O1s du catalyseur CuO-ZnO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>

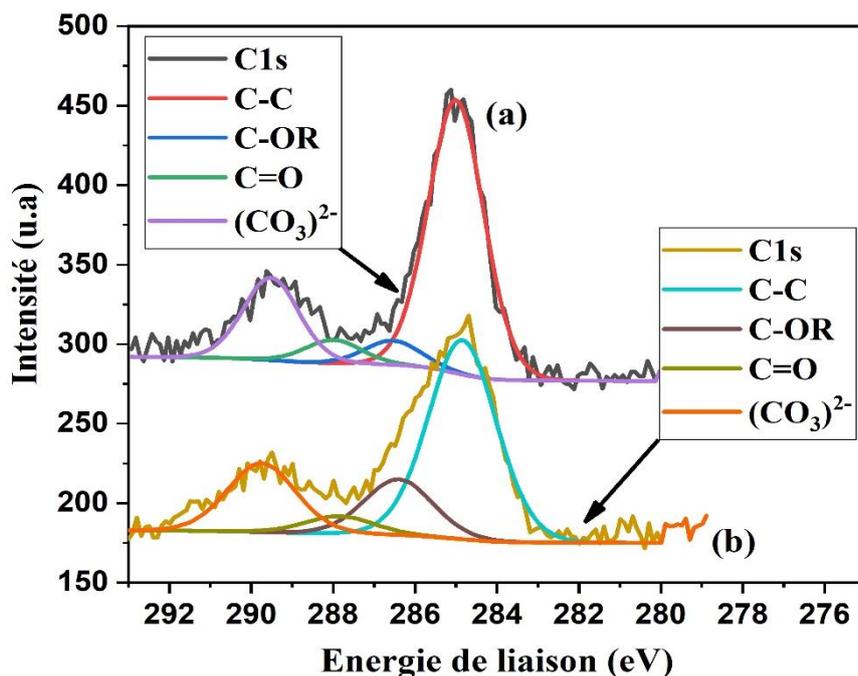
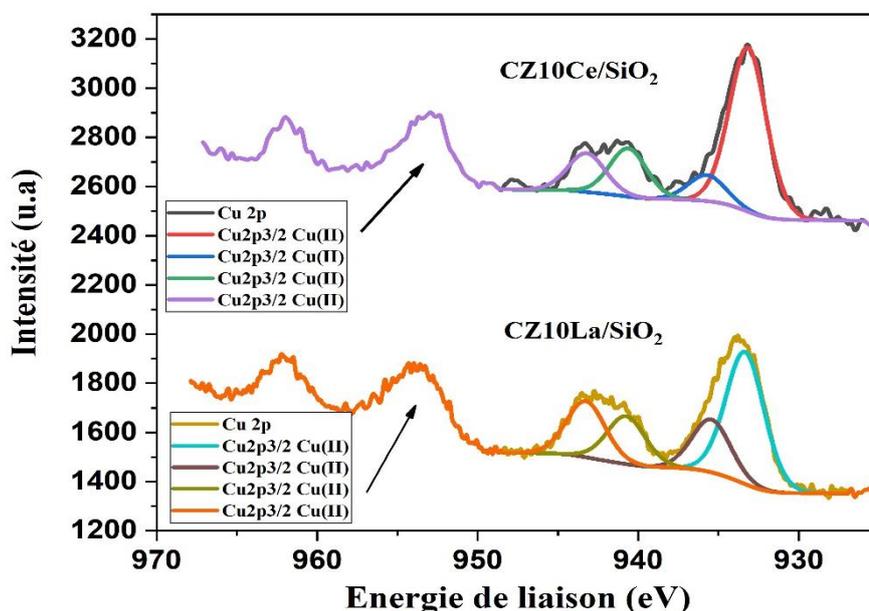


Figure 27 : Spectre du carbone C1s des deux catalyseurs (a) CuO-ZnO-CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>  
et (b) CuO-ZnO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>

La figure 28, montre le spectre 2p<sub>3/2</sub> du cuivre, qui est caractérisé par un satellite important centré aux alentours de 940 eV, à environ 7 eV du pic 2p<sub>3/2</sub> d'énergie de liaison de 933 eV (figure 28 à 32). La déconvolution du pic 2p<sub>3/2</sub> montre la présence de quatre

composantes, l'une d'énergie de liaison voisine de 933 eV, attribuée aux espèces  $\text{Cu}^{2+}$  caractéristique de l'oxyde de cuivre ( $\text{Cu}=\text{O}$ ), et la seconde d'énergie de liaison de l'ordre de 935,72 eV attribuable aux espèces  $\text{Cu}^{2+}$  dans une structure type spinelle ( $\text{CuSiO}_3$ ) [25,26]. L'analyse XPS du pic de cœur Cu  $2p_{3/2}$  révèle également la présence de pics satellites localisés entre 940,63 et 943,22 eV. En effet, les pics satellites sont observés pour les pics XPS des composés des métaux de transition ayant des niveaux d inoccupés susceptibles d'accueillir les transitions de type « shake-up ». C'est le cas du composé  $\text{CuO}$  dont l'état initial peut être majoritairement décrit par la configuration électronique  $3d^9L$ , avec L symbolisant les niveaux localisés sur les ligands. Suite au processus de photo-ionisation, plusieurs états finals sont obtenus [77-78]. La composante intense du pic principal, située à 933,16 eV, décrit la configuration  $2p^53d^{10}L^{-1}$  résultant d'un transfert de charge ligand-métal qui a lieu simultanément au processus de photo-ionisation. La structure satellite rend compte d'une configuration  $2p^53d^9L$  dans laquelle la sous-couche 3d des atomes de cuivre est incomplète et possède un électron célibataire. Cette configuration permet donc d'expliquer l'existence d'une structure satellite complexe (deux composantes identifiées : 940,63 eV et 943,22 eV). En effet, le couplage des électrons non-appariés des orbitales 2p et 3d des atomes de Cu est à l'origine d'un multiplet de spin.



**Figure 28 :** Spectre du Cuivre Cu 2p des deux catalyseurs  $\text{CuO-ZnO-CeO}_2/\text{SiO}_2$  et  $\text{CuO-ZnO-La}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$

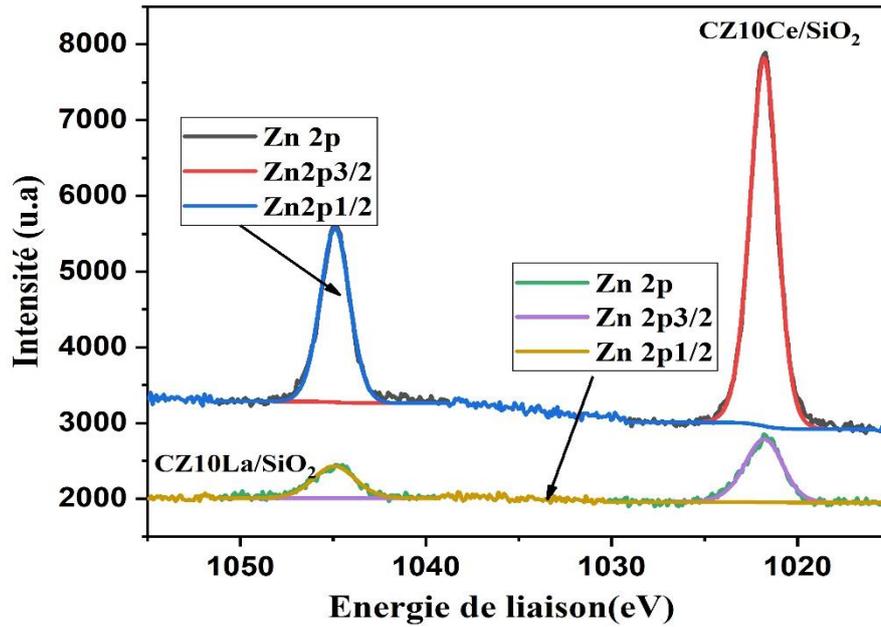


Figure 29 : Spectre du zinc Zn 2p des deux catalyseurs CuO-ZnO-CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> et CuO-ZnO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>

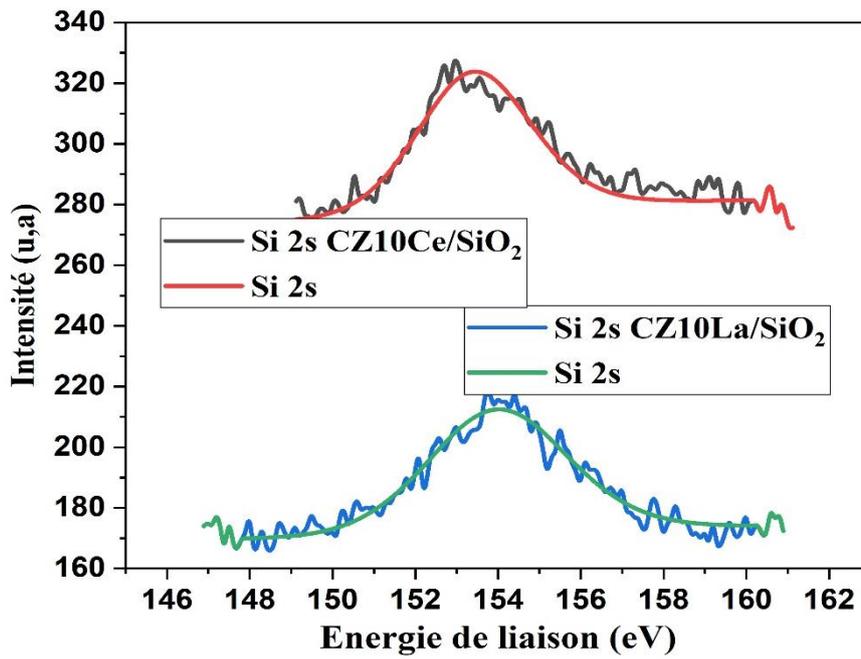


Figure 30 : Spectre du silicium Si 1s des deux catalyseurs CuO-ZnO-CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> et CuO-ZnO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>

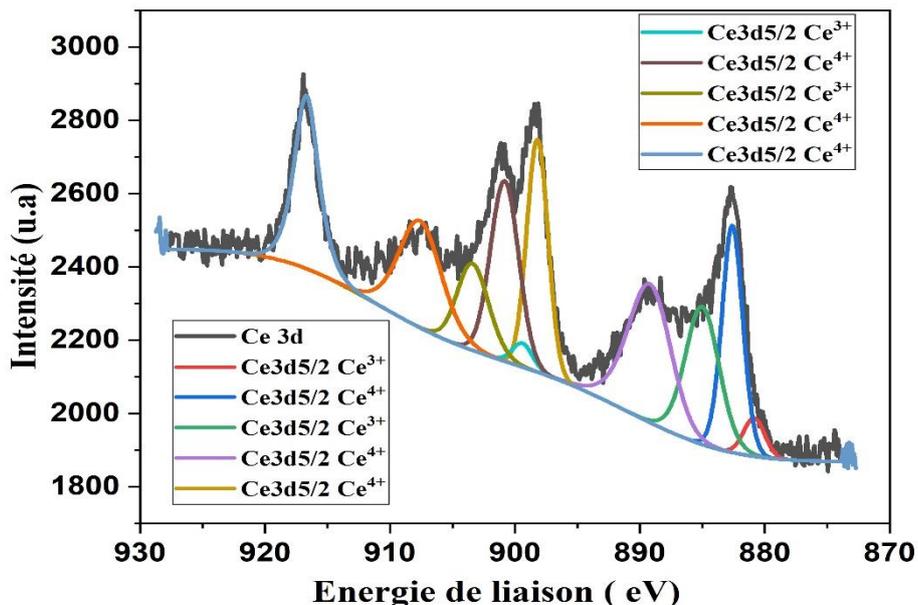


Figure 31 : Spectre du cérium Ce 3d du catalyseur CuO-ZnO-CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>

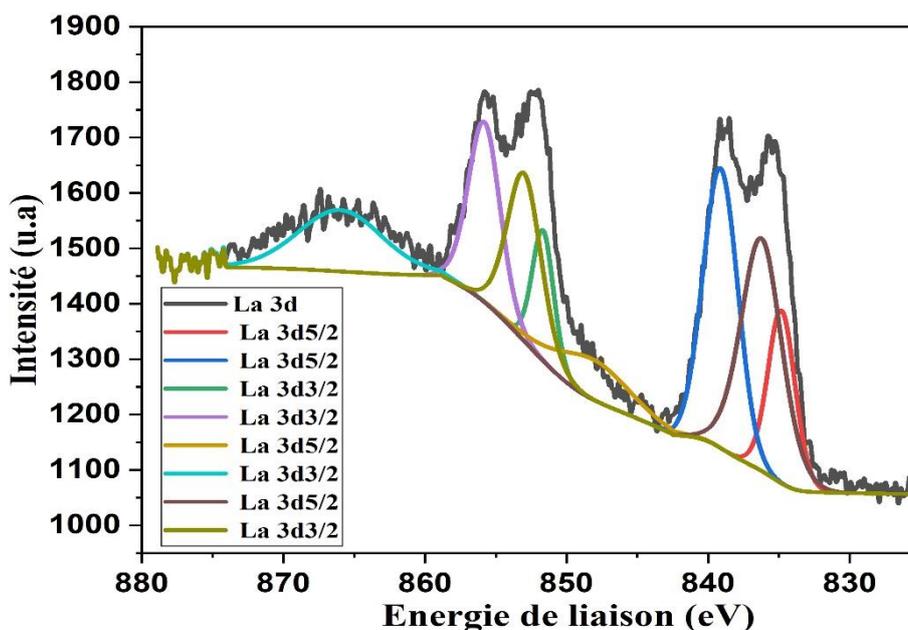


Figure 32 : Spectre du lanthane La3d du catalyseur CuO-ZnO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>

### II.3.6.2 COMPOSITION CHIMIQUE ET PROPRIÉTÉS DE SURFACE DES CATALYSEURS POLYOLS

La spectroscopie photo-électronique a été utilisée pour évaluer l'état d'oxydation des espèces de cuivre, de zinc et de cérium dans les catalyseurs calcinés CuO-ZnO-CeO<sub>2</sub> et CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ainsi que pour évaluer leur composition chimique à la surface [tableau 6](#). Les éléments Cu, Zn, Ce, Al et O sont présents à la surface des échantillons ([Tableau 6](#)).

L'acquisition des spectres XPS a permis de quantifier les différents atomes (O 1s, Cu 2p, Zn 2p, Ce 3d et Al 2p), comme il est indiqué dans le [tableau 6](#) pour les deux catalyseurs ternaires (CuO-ZnO-CeO<sub>2</sub> et CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et les [figures 33](#) et [34](#). Les deux échantillons présentent plusieurs différences où la concentration en Zn est particulièrement faible à la surface du composé CuO-ZnO-CeO<sub>2</sub> (0,53 %), contrairement à la grande quantité de carbone détectée à sa surface (24,31 %). Elle peut être attribuée à une contamination résiduelle vu que le solvant utilisée est le polyéthylène-glycol. Dans le catalyseur CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> les différences sont moins importantes, les concentrations de cuivre et de zinc sont similaires à la surface. Aucun pic XPS de N1s (généralement placé autour de 400,3 eV), lié aux espèces de nitrates (précurseurs de sel) (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) n'a été observé pour les catalyseurs CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et CuO-ZnO-CeO<sub>2</sub>, comme indication de la décomposition complète des nitrates après calcination.

Le [tableau 6](#) illustre l'énergie de liaison des éléments C 1s, O 1s, Cu 2p, Zn 2p Ce 3d et Al 2p est celle des deux catalyseurs tri-métalliques ainsi que les espèces de surface associées et leur concentration atomique. Les [figures 35](#) et [36](#) présentent les spectres Cu 2p des catalyseurs CuO-ZnO-CeO<sub>2</sub> et CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> présente les pics caractéristiques de Cu 2p<sub>1/2</sub> et Cu 2p<sub>3/2</sub> en orbite de spin, avec leurs satellites de Cu<sup>2+</sup> [79]. Les énergies de liaison dans la gamme 932,0-932,8 et 933,2-934,6 eV sont attribuées aux espèces Cu<sup>+</sup> et Cu<sup>2+</sup>, respectivement [80-81], ces deux contributions peuvent être identifiées dans l'échantillon CuO-ZnO-CeO<sub>2</sub> (spectre supérieur sur la figure 5). Le plus grand pic centré à 932,7 eV peut être attribué aux espèces Cu<sup>2+</sup> et/ou Cu<sup>+</sup>, tandis que le pic petit et large centré à 934,9 eV peut être attribué uniquement à l'espèce Cu<sup>2+</sup> [82]. Pour l'échantillon de CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ([Figure 35](#)), le pic Cu 2p<sub>3/2</sub> présente deux contributions caractéristiques des espèces Cu<sup>2+</sup>, la première est observée à 933,61 eV, elle est liée à l'oxyde de cuivre, tandis qu'une seconde contribution d'une énergie de liaison supérieure (935,66 eV), peut être attribuée à Cu<sup>2+</sup> dans l'environnement CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (la présence de la structure spinelle, CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, a également été observée par analyse XRD). En effet, le décalage à haute énergie de liaison est indicatif d'un transfert de charge de Cu<sup>2+</sup> vers Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [83-84]. Le rapport d'intensité de la crête du satellite sur la crête principale correspondante ( $I_{\text{sat}}/I_{\text{pp}}$ ) était de 0,17 pour le catalyseur CuO-ZnO-CeO<sub>2</sub> et de 0,44 pour CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La valeur  $I_{\text{sat}}/I_{\text{pp}}$  la plus faible est caractéristique des espèces d'oxyde de cuivre bien dispersées dans un environnement de coordination octaédrique, tandis que la valeur la plus élevée est symptomatique d'un changement de coordination, très probablement dû à la formation de

la spinelle [85]. En outre, la contribution à environ 529 eV des spectres O 1s est également être attribuée à la présence de Cu<sup>2+</sup> et Cu<sup>+</sup> (voir [tableau 6](#)).

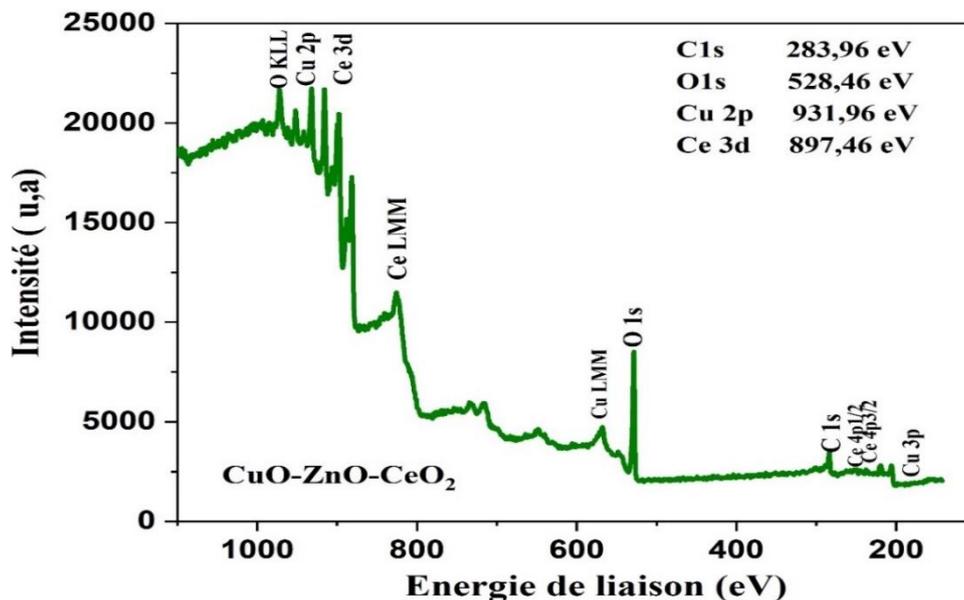


Figure 33 : Spectres de survol de CuO-ZnO-CeO<sub>2</sub>

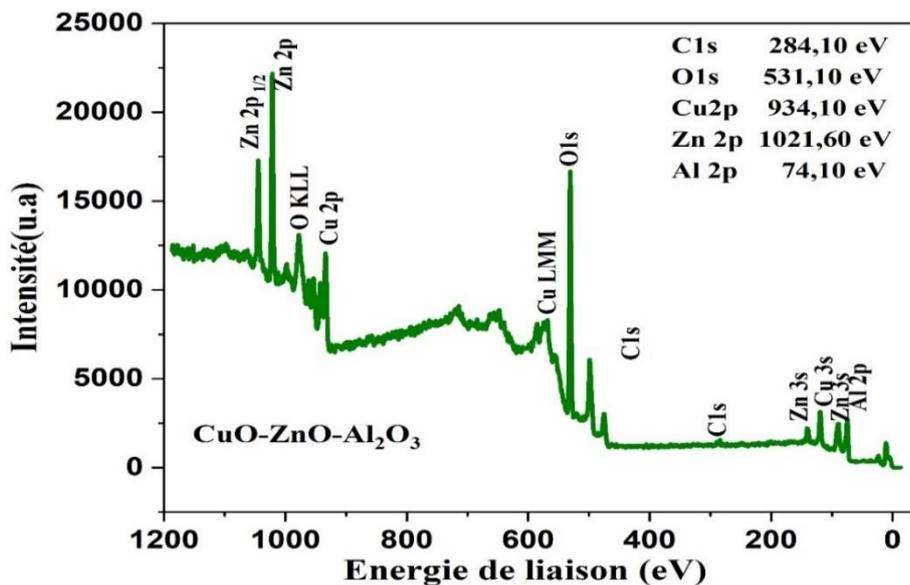


Figure 34 : Spectres de survol de CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Les spectres Zn 2p<sub>3/2</sub> XPS des deux catalyseurs trimétalliques se caractérisent par un pic défini autour de 1021-1022 eV qui peut être attribué aux espèces Zn<sup>2+</sup>. La présence de ZnO a également été confirmée par la bande O1s centrée à 530,8 eV [86-87]. Le signal XPS de CuO-ZnO-CeO<sub>2</sub> est beaucoup moins intense que celui de CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, indiquant

la concentration plus élevée de ZnO sur la surface du catalyseur  $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$  (8,68 % atomes pour les catalyseurs  $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$  et 0,53 % atome pour  $\text{CuO-ZnO-CeO}_2$

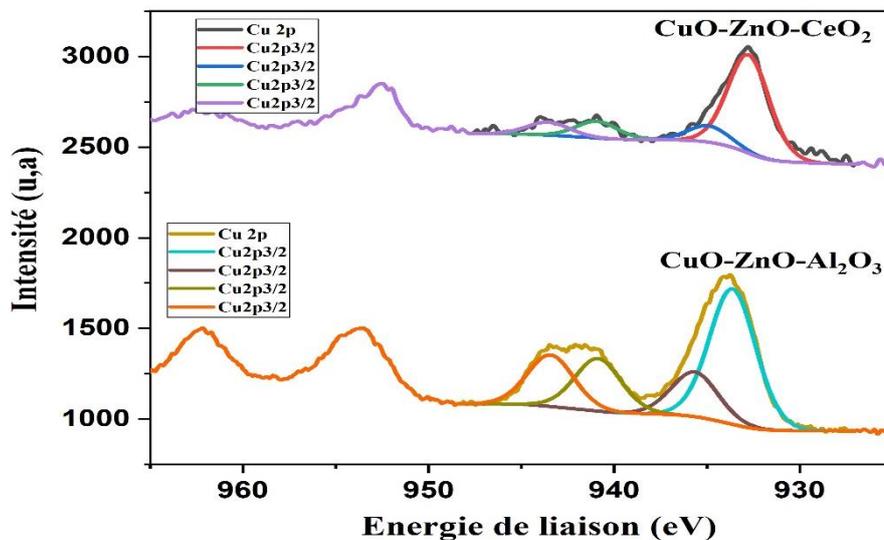


Figure 35 : Spectre XPS du cuivre dans les deux catalyseurs ( $\text{CuO-ZnO-CeO}_2$  et  $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ ).

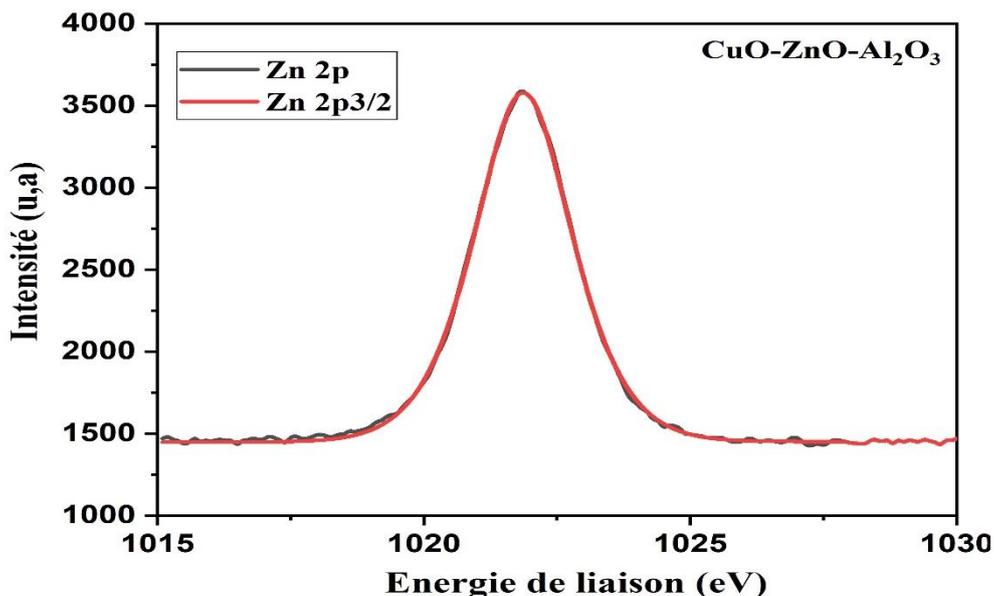


Figure 36 : Spectre XPS du Zinc dans  $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$

La présence de carbone a été détectée à la surface des deux échantillons. Les spectres C 1s sont rapportés à la [figure 37](#), pour les catalyseurs  $\text{CuO-ZnO-CeO}_2$  et  $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ . Dans les deux cas, les spectres sont composés de deux contributions : la première, centrée à 289,5 eV peut être attribuée à des espèces carbonatées, tandis que la bande plus intense, à environ 285 eV, peut être attribuée à une contamination résiduelle ou à des chaînes d'hydrocarbures, provenant probablement du polyéthylène glycol utilisé pendant

la synthèse du catalyseur. En effet, on sait que l'oxyde de cérium et le cérium réduit réagissent avec le CO<sub>2</sub> (présent dans l'atmosphère, par exemple), et donnent naissance à des espèces carbonatées en surface [88]. La bande carbonatée est beaucoup moins intense pour le catalyseur CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et le pourcentage atomique correspondant est de 1,3% au lieu de 7,2% pour le catalyseur CuO-ZnO-CeO<sub>2</sub> (Tableau 6). La présence de carbonates est également confirmée par la bande XPS O 1s centrée à haute énergie de liaison (531,9 eV et 531,4 eV, pour CuO-ZnO-CeO<sub>2</sub> et CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, respectivement (figure 38).

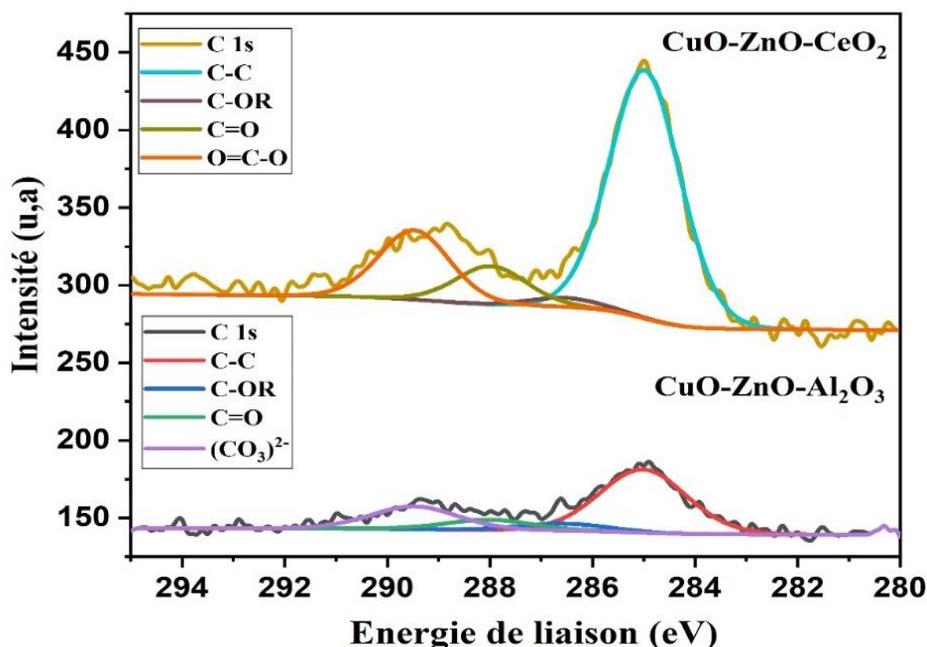
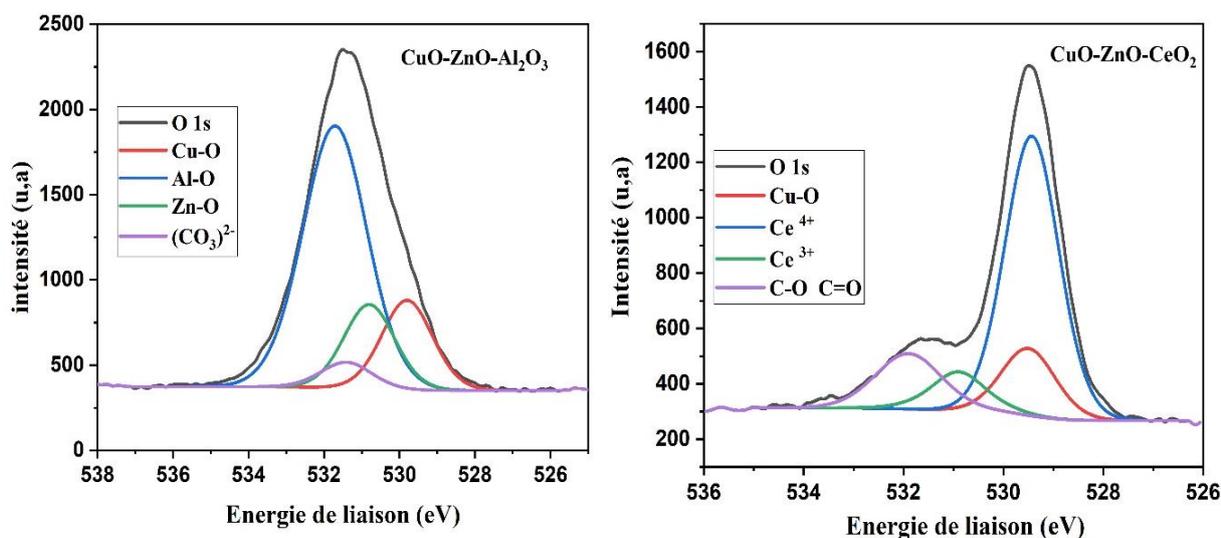


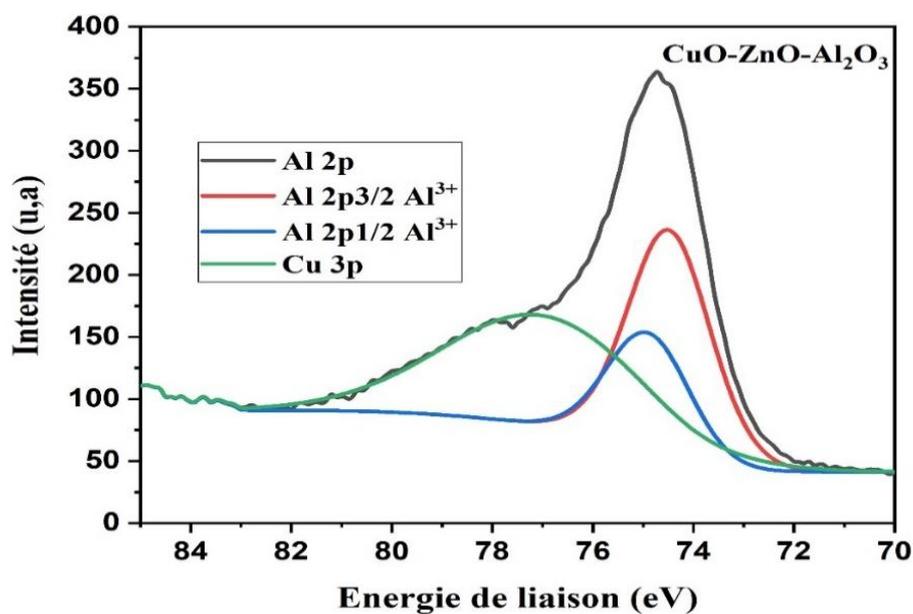
Figure 37 : Spectres XPS correspond au carbone (C1s) dans les deux catalyseurs CuO-ZnO-CeO<sub>2</sub> et CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



Figures 38 : Spectres XPS de l'oxygène (O1s) dans les deux catalyseurs

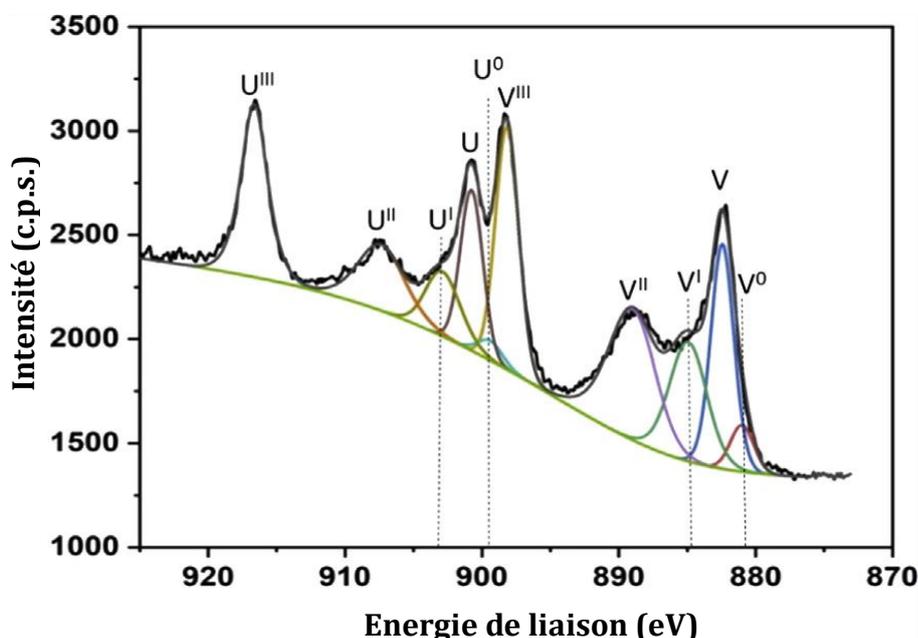
**Tableau 6 :** Eléments présents à la surface des catalyseurs polyols obtenus par l'analyse XPS

Orbital	CuO-ZnO-CeO <sub>2</sub>			CuO-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
	E.L. (eV)	Élément	At (%)	E.L. (eV)	Élément	At (%)
C 1s	284,98	C-C	16,54	285,01	C-C	2,46
	286,53	C-OR	0,60	286,56	C-OR	0,28
	287,98	C=O	2,55	288,01	C=O	0,40
	289,48	O=C-O	4,62	289,47	O=C-O	0,89
O 1s	529,49	Cu-O	6,97	529,80	Cu-O	9,02
	529,43	Ce <sup>4+</sup> /Cu-O	29,07	531,71	Al-O	33,22
	530,90	Ce <sup>3+</sup> /Zn-O	4,17	530,80	Zn-O	8,51
	531,90	(CO <sub>3</sub> ) <sup>2-</sup>	7,04	531,40	(CO <sub>3</sub> ) <sup>2-</sup>	2,64
Cu 2p	932,75	Cu <sup>2+</sup> /Cu <sup>+</sup>	5,87	933,61	Cu <sup>2+</sup>	4,31
	934,91	Cu <sup>2+</sup> /Cu <sup>+</sup>	0,97	935,66	Cu <sup>2+</sup>	1,42
	940,92	Cu <sup>2+</sup> /Cu <sup>+</sup>	0,99	940,87	Cu <sup>2+</sup>	1,68
	943,54	Cu <sup>2+</sup> /Cu <sup>+</sup>	0,78	943,43	Cu <sup>2+</sup>	1,65
Zn 2p	1021,56	ZnO	0,53	1021,87	ZnO	7,71
Ce 3d	881,00 (V <sup>0</sup> )	Ce <sup>3+</sup>	0,92	--	-	--
	899,39 (U <sup>0</sup> )					
	882,44 (V)	Ce <sup>4+</sup>	4,42	--	-	--
	900,76 (U)					
	884,95 (V <sup>I</sup> )	Ce <sup>3+</sup>	3,80	--	-	--
	903,20 (U <sup>I</sup> )					
	888,70 (V <sup>II</sup> )	Ce <sup>4+</sup>	5,33	--	-	--
	907,36 (U <sup>II</sup> )					
898,16 (V <sup>III</sup> )	Ce <sup>4+</sup>	4,82	--	-	--	
916,34 (U <sup>III</sup> )						
Al 2p	--	--	--	74,47	Al <sup>3+</sup>	24,86



**Figures 39 :** Spectre XPS de l'aluminium (Al 2p)

Le spectre XPS de Ce 3d pour l'échantillon de CuO-ZnO-CeO<sub>2</sub> est représenté sur la [figure 40](#), il présente un comportement complexe. La division de la bande en de nombreux pics est due à l'hybridation entre les orbitales Ce 4f à l'état final et l'orbitale d'oxygène O2p [89]. Dans la Fig.8, les pics sont identifiés par des étiquettes V et U, indiquant respectivement le couplage d'orbite de spin 3 d3/2 et 3d5/2 [90], en appliquant la convention introduite par Burroughs et al [91] en 1976. Le spectre Ce3d peut être décomposé en 5 doublets, (U''', V'''), (U'', V''), (U', V'), (U°, V°) et (U, V), correspondant à l'émission des niveaux 3d3/2 et 3d5/2 du noyau en spin-orbit split [90-92]. Les cinq doublets sont affectés à différents états finaux de tétravalent (Ce<sup>4+</sup>) ou de trivalent (Ce<sup>3+</sup>) dans les composés du Ce (voir [tableau 3](#)) ; U'''. (916,6 eV) et V'''. (898,2 eV) sont dues à un état final Ce 3d94f0, O2p6, U'''. (907,4 eV) et V'''. (888,8 eV) à un état final Ce 3d94f1, O2p5, U' (903,2 eV) et V' (884,9 eV) à un état final Ce 3d94f1 O2p6, U° (899,3 eV) et V° (881,0 eV) à un état final Ce 3d94f2 O2p5, U (900,8 eV) et V (882,4 eV) à un état final Ce 3d94f2 O 2p4. Le pic U'''' bien défini à 916.6 eV est particulièrement caractéristique de la présence de Ce<sup>4+</sup> [90].



**Figure 40** : Spectre XPS du cérium dans CuO-ZnO-CeO<sub>2</sub>.

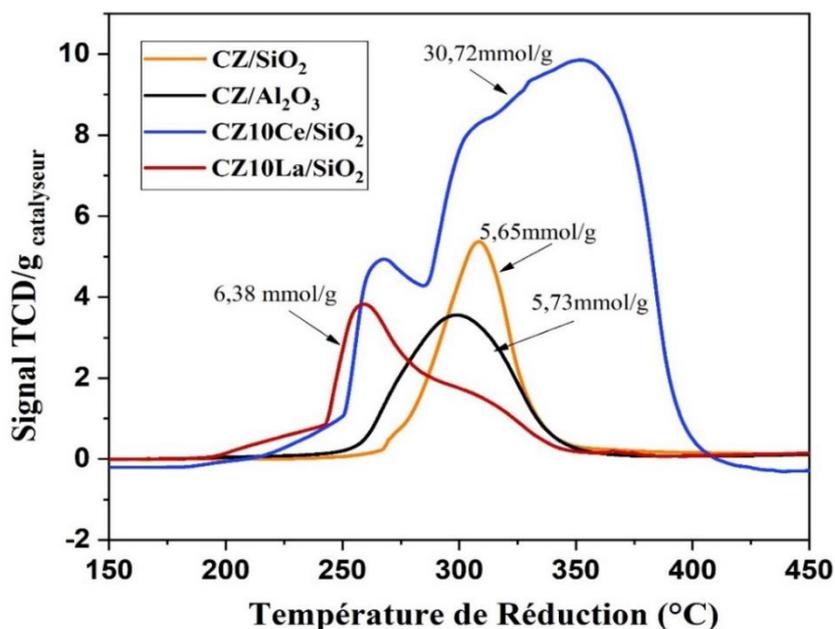
### II.3.7 ÉTUDE DE RÉDUCTIBILITÉ

Des études de réductibilité de l'oxyde de cuivre des catalyseurs étudiés dans ce travail ont été réalisées par réduction thermo-programmée (TPR) avec un appareil

Micrometrics AutoChem II 2920, sous un flux de 50 ml.min<sup>-1</sup> (STP) de gaz réducteur (10% d'hydrogène dans l'argon) avec une rampe de 10°C/min jusqu'à 500°C. Cette température est maintenue pendant 1 heure. Environ 50 mg de catalyseur sont utilisés pour réaliser l'analyse.

### II.3.7.1 ETUDE DE RÉDUCTIBILITÉ DES CATALYSEURS CO-PRÉCIPITÉS

Afin d'étudier le comportement de réduction des catalyseurs, des mesures de TPR ont été effectuées. Comme le montre la [figure 41](#), les profils de réduction de tous les échantillons présentent un large pic de réduction dans la plage de température de 240 à 400°C dans le cas du catalyseur CZ10Ce/SiO<sub>2</sub> avec une consommation très importante en Hydrogène (30 mmol/g de catalyseur), la réduction de l'oxyde de cuivre de ces catalyseur synthétisé par co-précipitation se fait en deux temps : tout d'abord avec un premier pic de consommation d'H<sub>2</sub> avant 240°C puis avec un second pic après 350°C. Ces différences au niveau de la réduction peuvent s'expliquer par les différentes interactions entre le cuivre le support et/ou avec le promoteur [93]. Cette asymétrie peut également indiquer une hétérogénéité au niveau de la distribution des tailles des particules du précurseur de Cu [94]. Ce phénomène est beaucoup moins perceptible pour les catalyseurs qui ne contiennent pas la cérine tels que CZ10La/SiO<sub>2</sub>, CZ/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et CZ/SiO<sub>2</sub> ces systèmes consomment moins d'hydrogène avec un seul pic pour chacun des catalyseurs.



**Figure 41** : Consommation de H<sub>2</sub> en température programmée pour les catalyseurs co-précipités.

### II.3.7.2 ETUDE DE RÉDUCTIBILITÉ DES CATALYSEURS POLYOLS

Dans le cas des catalyseurs synthétisés par la voie polyol les allures des courbes TPR obtenues (Figure 42), sont différentes de celles obtenues avec les catalyseurs obtenus précédemment (Figure 41). La consommation d'H<sub>2</sub> débute au alentour de 150°C pour les deux catalyseurs CuO-ZnO-CeO<sub>2</sub> et CuO-CeO<sub>2</sub>, et la réduction total se termine au environ de 260°C avec une quantité d'hydrogène consommées de 6,20 mmol/g<sub>cat</sub> pour le catalyseur CuO-CeO<sub>2</sub> et une quantité de 2,57 mmol/g<sub>cat</sub>, cela s'explique par la différence entre la teneur en cuivre selon l'analyse XRF (Tableau 1). D'autre cas s'explique par les différentes interactions entre le cuivre et la cérine en absence ou en présence du zinc [93]. Dans le cas du catalyseur ZnO-CeO<sub>2</sub>, aucun pic de consommation d'hydrogène n'est apparu cela s'explique par l'absence du CuO dans le catalyseur, d'autre part le ZnO ainsi que la cérine se réduisent à des températures plus élevées.

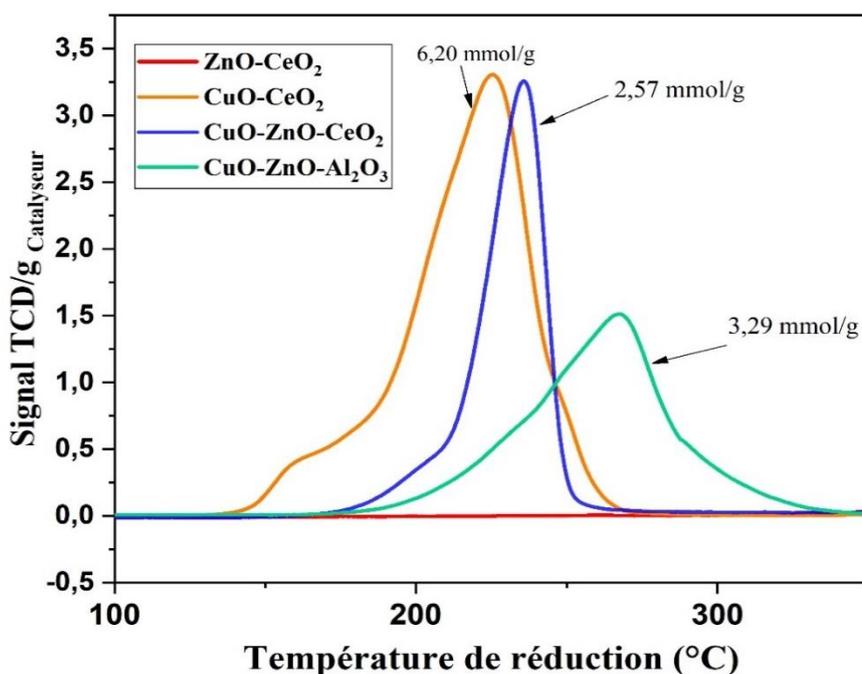
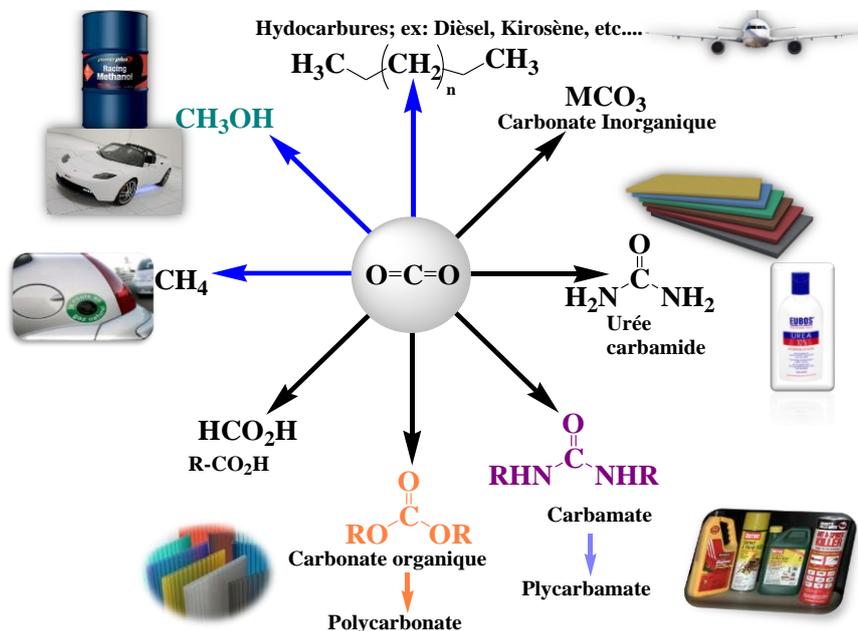


Figure 42 : Consommation de H<sub>2</sub> en température programmée pour les catalyseurs polyols

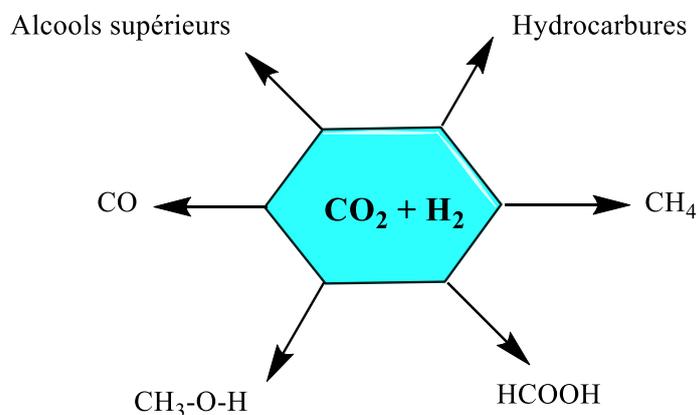
### III. ETUDE DE LA REACTION D'HYDROGENATION CATALYTIQUE DU CO<sub>2</sub>

Il existe plusieurs voies de conversion du CO<sub>2</sub>, elles sont représentées ci-dessous :



**Figure 43 :** Les différentes voies de conversion de dioxyde de carbone

L'hydrogénation catalytique du CO<sub>2</sub> est la voie de conversion la plus étudiée. La réaction conduit directement à la formation des alcools et des hydrocarbures et permet aussi d'aboutir à une grande variété de produits à valeur énergétique ainsi que de produits chimiques. Les réactions d'hydrogénations sont généralement thermodynamiquement favorables. Cependant, du fait de la grande stabilité du dioxyde de carbone, elle nécessite l'utilisation d'un catalyseur. Un certain nombre de produits qu'il est possible d'obtenir par l'hydrogénation catalytique du CO<sub>2</sub> sont représentés sur la [figure 44](#) ci-dessous :



**Figure 44 :** Les produits de la réaction d'hydrogénation de dioxyde de carbone

### III.1 SYNTHÈSE DE MÉTHANOL

La réaction de synthèse du méthanol à partir du mélange CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> est particulièrement intéressante, il s'agit d'une molécule plateforme, qui permet de former ensuite des molécules vecteurs d'énergie comme le diméthyléther et différents hydrocarbures. L'ensemble de ce travail se focalisera donc sur la formation du méthanol par hydrogénation du CO<sub>2</sub>.

Le méthanol, est l'un des composés les plus couramment utilisés dans l'industrie chimique. Le méthanol présente plusieurs avantages, il peut permettre de transporter l'hydrogène et donc servir de vecteur énergétique, peut être utilisé en tant que carburant et comme matière première pour la synthèse de nombreux produits organiques tels que l'urée, l'acide acétique, le formaldéhyde, divers oléfines...

Étant donnée la très grande stabilité thermodynamique du CO<sub>2</sub>, la conversion du dioxyde de carbone en méthanol nécessite un apport important d'énergie, des conditions favorables à la réaction et un catalyseur actif. Les premiers catalyseurs hétérogènes utilisés pour la synthèse industrielle du méthanol par hydrogénation du CO<sub>2</sub> étaient des solides de type ZnO/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à partir d'un mélange de gaz H<sub>2</sub>/CO/CO<sub>2</sub> à des températures comprises entre 300 et 360 °C et à des pressions entre 15-25 MPa [91,94-95]. En effet, parmi les différents métaux testés dans la réaction d'hydrogénation du CO<sub>2</sub> en méthanol, notamment le fer, l'argent, le palladium... [96], le catalyseur à base de cuivre s'est avéré le plus réactif pour la synthèse du méthanol. Cependant, le cuivre seul reste faiblement actif pour cette réaction, de plus sa stabilité est médiocre notamment à cause de l'apparition de phénomènes de frittage due aux conditions de réaction. Par ailleurs, différents oxydes métalliques tels que MgO, ZnO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>... ont été associés au Cu(0). Il s'est avéré que l'oxyde métallique le plus efficace était le ZnO [97]

Actuellement, le catalyseur utilisé industriellement pour produire du méthanol est un catalyseur de type Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [98]. A l'heure actuelle le procédé industriel repose sur l'utilisation du CO comme réactif de départ qui dans ce cas permet d'atteindre une sélectivité de l'ordre de 90% en méthanol [99]. Le [tableau 2](#) rapporte les différentes teneurs des catalyseurs mis au point par différentes industries. La méthode et les conditions de préparation des catalyseurs à base de cuivre et de zinc ont une grande influence sur leur structure et donc sur leurs performances catalytiques. Le type de préparation peut varier :

ces catalyseurs peuvent être préparés par imprégnation [100], par co-précipitation [101-103] ou par mélange mécanique [104]. La méthode la plus fréquemment utilisée pour préparer les catalyseurs de type Cu/ZnO reste la co-précipitation.

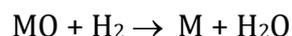
La conversion du CO<sub>2</sub> nécessite un apport important d'énergie, des conditions favorables à la réaction et au catalyseur actif. La synthèse en méthanol est quant à elle une réaction exothermique, elle est donc favorisée à température modérée (entre 220 et 300°C) et à haute pression (entre 50 et 100 bar).

L'hydrogénation du CO<sub>2</sub> est en réalité composée de trois réactions parallèles qui sont présentées ci-dessous. La première est l'hydrogénation du CO<sub>2</sub> en méthanol (Eq.1) ; les deux autres conduisent à la formation du monoxyde de carbone. Ces deux réactions sont la réaction de Reverse Water Gas Shift (RWGS) (Eq.2) et la réaction de décomposition du méthanol (Eq.3). La dernière réaction (Eq.4) connue sous le nom de la réaction de Sabatier implique la réaction d'hydrogénation du dioxyde de carbone à des températures et des pressions élevées en présence d'un catalyseur afin de produire du méthane et de l'eau.



### III.2 PRÉTRAITEMENT ET ACTIVATION DES MATÉRIAUX CATALYTIQUES

L'activation est la dernière étape du procédé de préparation des catalyseurs hétérogènes. Elle consiste à mettre le solide dans un courant gazeux de dihydrogène ou d'un mélange hydrogène/azote, à haute température. L'objectif est la réduction de l'oxyde métallique en métal selon la réaction suivante :



Cette étape est fortement complexe et dépend d'un nombre important de paramètres tels que la vitesse de montée en température du solide, la température finale et la durée de l'opération, et la composition de l'atmosphère gazeuse. Il faut préciser que le choix de ces paramètres dépend du type du système catalytique choisi (support/métal) et de la nature

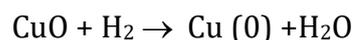
du précurseur. Cependant, l'ensemble des travaux bibliographiques, qui s'accorde sur les faits que la composition de l'atmosphère joue un rôle important sur la dispersion du métal.

Pour ces mêmes raisons, le débit d'hydrogène utilisé lors de cette étape est largement supérieur à celui réellement nécessaire pour maintenir une pression partielle de vapeur d'eau dans le milieu la plus faible possible.

Pour certains types de catalyseurs, l'activation du support peut être réalisée en phase liquide, en utilisant le formaldéhyde ou l'hydrazine comme agent réducteur.

Dans la réaction d'hydrogénation de CO<sub>2</sub> (CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>), généralement, le matériau catalytique solide se trouve après calcination sous formes oxyde. Or, la phase active d'un catalyseur hétérogène est souvent une phase métallique (comme déjà vue dans le Chapitre 1), pour obtenir de bonnes performances dans la réaction (CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>), le catalyseur oxyde à base de cuivre et de zinc doit être réduit en métal lors d'un prétraitement.

Grace au prétraitement par l'H<sub>2</sub>, le cuivre sous forme réduite (Cu<sup>I</sup>) ou (Cu<sup>0</sup>) ou un mélange de (Cu<sup>I</sup>-Cu<sup>0</sup>) est considéré comme la phase active dans cette réaction. Avant d'envoyer le flux réactionnel sur le catalyseur, l'oxyde de Cu<sup>II</sup> est réduit en Cu(0) par l'hydrogène, pendant 2 ou 4 heures de temps (selon le type de catalyseur polyol ou co-précipité), un flux d'hydrogène pure traverse la surface du catalyseur avec un débit de 1,5 L/h, selon les deux réactions.



Avant chaque réaction une charge de 0,3g de catalyseur est réduite sous atmosphère d'hydrogène dans un réacteur en acier inoxydable à 350°C avec un débit de 1L/h pendant 2 heures à pression atmosphérique

### **III.3 CONDITIONS ET MONTAGE POUR LA RÉACTION CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>**

Pour réaliser l'hydrogénation catalytique de CO<sub>2</sub> une charge de 0,3g de catalyseur est réduite sous atmosphère d'hydrogène dans un réacteur en acier inoxydable à 350°C avec un débit de 1L/h pendant 3 heures à pression atmosphérique.

Une masse de 0,3 g du catalyseur est placée dans un réacteur tubulaire en inox en forme de « U », introduit verticalement dans un four tubulaire muni d'un régulateur de température. L'approvisionnement de la réaction en réactif est assuré par des bouteilles de gaz

comprimé munies de manodétendeurs. Le débit du mélange réactionnel est ajusté à l'aide des micros vannes puis mesuré à l'aide d'un débitmètre volumique (Figure 45).

Pour la réaction d'hydrogénation du CO<sub>2</sub>, l'hydrogène est remplacé par le mélange réactionnel CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> avec un rapport de 10/90 et un débit de 1 L/h. La température de réaction et le débit du mélange réactionnel ont été préalablement choisis. Les produits de la réaction et les réactifs sont analysés par la chromatographie en phase gazeuse. Le détecteur FID est utilisé pour analyser les composés organiques à savoir le méthanol et le méthane, et le TCD permet d'analyser le CO<sub>2</sub>, CO, Ar, H<sub>2</sub>, He, N<sub>2</sub> etc...

La conversion est un facteur qui augmente en fonction de la température, la température est un bon facteur d'augmentation de la conversion et les conditions réactionnelles sont les suivantes :

- Détecteur à ionisation à flamme FID
- Chromatographe SHIMADZU model GC 2014 piloté à l'aide d'un un microordinateur
- Colonne d'analyse : DEGS (succinate de diéthylène glycol).
- Température de détecteur : 180°C
- Température du four : 100°C
- Gaz vecteur : Ar, débit 1,5 L/h
- Détecteur à conductibilité thermique TCD
- Chromatographe phase gaz (CPG) SHIMADZU model GC 14-B.
- Colonne d'analyse : CARBOSIEV.
- Colonne de référence : SPHEROSYL
- Température de détecteur : 180 °C
- Température du four : 120°C
- Gaz vecteur : Ar, débit 0,6 l/h.

### III.3.1 ETALONNAGE CHROMATOGRAPHIQUE

L'identification des produits de la réaction a été établie par comparaison des temps de rétention obtenus après l'analyse des produits purs injectés directement dans la colonne.

Le facteur de réponse d'un composé « i » est par définition la réponse du chromatographe vis-à-vis de ce composé. Ce coefficient a été déterminé expérimentalement en injectant des étalons (réactifs et produits). On le définit par :

$$K_f = (X_i / S_i) * 10^6$$

Avec :

X<sub>i</sub> : % du composé « i » dans le mélange étalon.

S<sub>i</sub> : surface du pic du composé « i » donné par le logiciel.

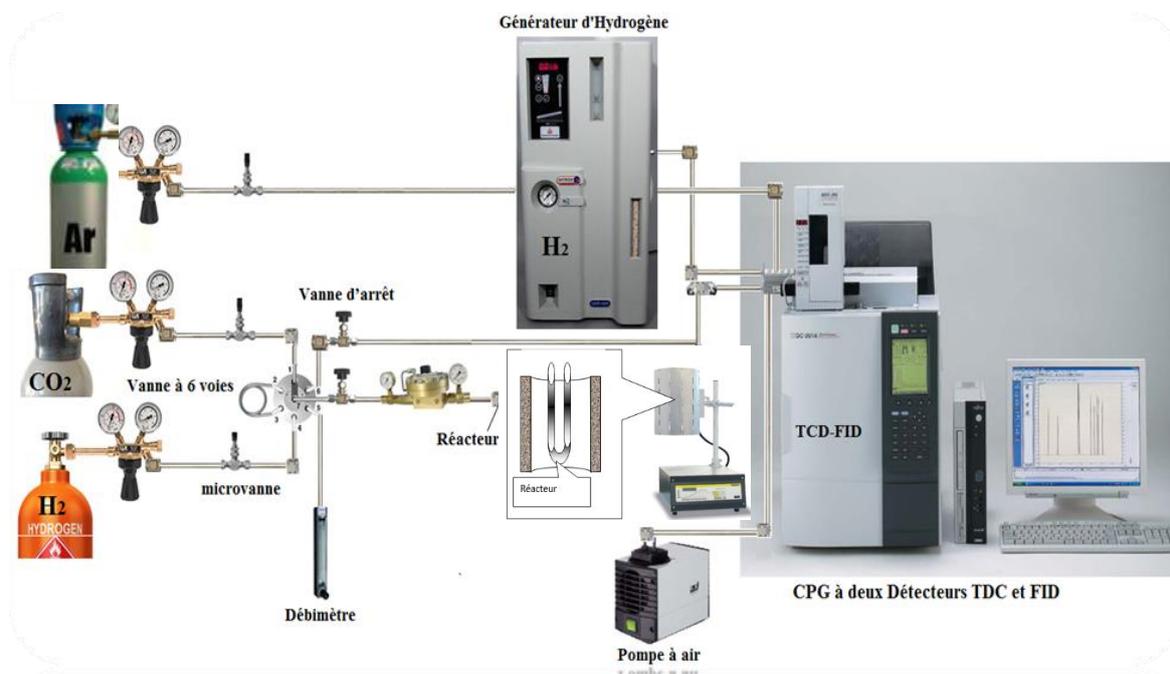


Figure 45 : Montage réactionnel utilisé tout au long de la thèse

### III.3.2 CALCUL DES PARAMÈTRES DE RÉACTIVITÉ

Pour évaluer les résultats des tests catalytiques, nous avons utilisé les définitions suivantes :

Le taux de conversion ou taux de transformation globale noté TTG est défini par le rapport entre le nombre de moles de réactif transformées et le nombre de moles de réactif introduites dans le réacteur.

$$TTG (\%) = \frac{\text{Nombre de moles de réactif transformées}}{\text{Nombre de moles de réactif introduites}} \times 100$$

Le taux de transformation en composé « i » (noté TT<sub>i</sub>) est le rapport entre le nombre de moles réactif transformé en composé « i » et le nombre de moles de réactif introduites.

$$TTi (\%) = \frac{\text{Nombre de moles du composé "i"formées}}{\text{Nombre de moles de réactif introduites}} \times 100$$

La sélectivité d'un catalyseur en un produit « i » est définie comme étant le rapport entre le nombre de moles de réactif transformées en composé « i » et le nombre de moles de réactif transformées en produits.

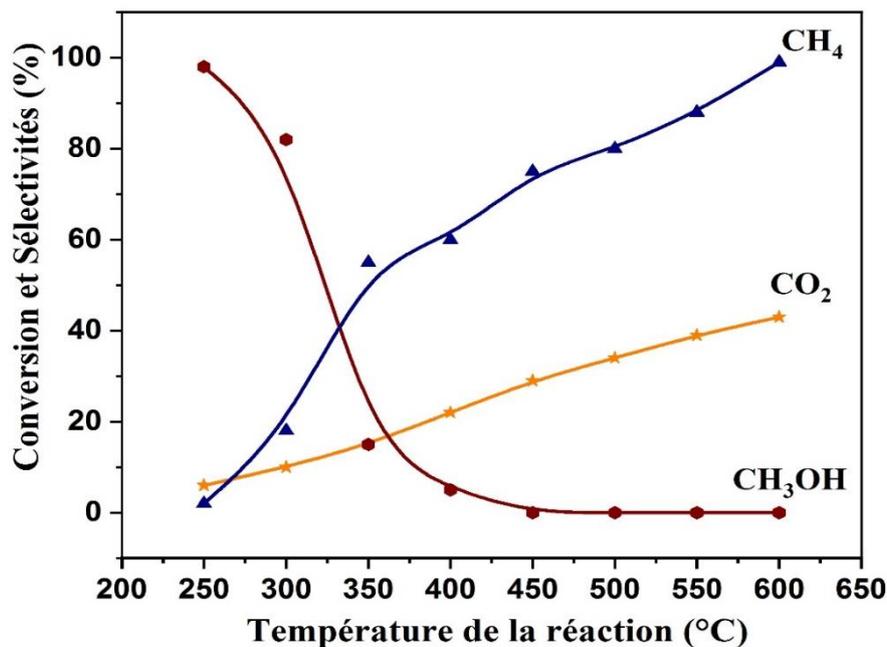
$$Si (\%) = \frac{TTi}{TTG} \times 100$$

### III.4 ETUDE DES CATALYSEURS CO-PRÉCIPITÉS

#### III.4.1 EFFET DE TEMPÉRATURE SUR LA RÉACTION CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>

Afin de suivre l'évolution de la conversion de dioxyde de carbone et les sélectivités des produits de la réaction, nous avons travaillé dans un domaine température entre 250 à 600°C. Dans cette partie, nous exposerons, les résultats des tests catalytiques obtenus sur le catalyseur CuO-ZnO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> préparé par co-précipitation. Sur la [figure 46](#), nous avons présenté les résultats des taux de conversion en CO<sub>2</sub> et les sélectivités des produits formés à savoir le méthanol et le méthane. Les produits de la réaction d'hydrogénation du CO<sub>2</sub> sont exclusivement le méthanol, produit majoritaire et le méthane. Le monoxyde de carbone, n'est pas obtenu dans nos conditions expérimentales.

A la température de réaction de 250°C ([figure 46](#)), la conversion est faible, elle ne dépasse pas les 10%, mais la sélectivité en méthanol est très élevée (>90%). Lorsque la température augmente, la conversion du CO<sub>2</sub> augmente linéairement comme le montre la [figure 46](#). La sélectivité en méthanol quant à elle diminue fortement lorsque la température augmente, alors que la sélectivité en méthane suit la même tendance que la conversion du CO<sub>2</sub> pour atteindre les 100% à 600°C. Au-delà de la température de 450°C, il y a apparition de nouveaux produits tels que l'acide formique et le formaldéhyde sous forme de trace.



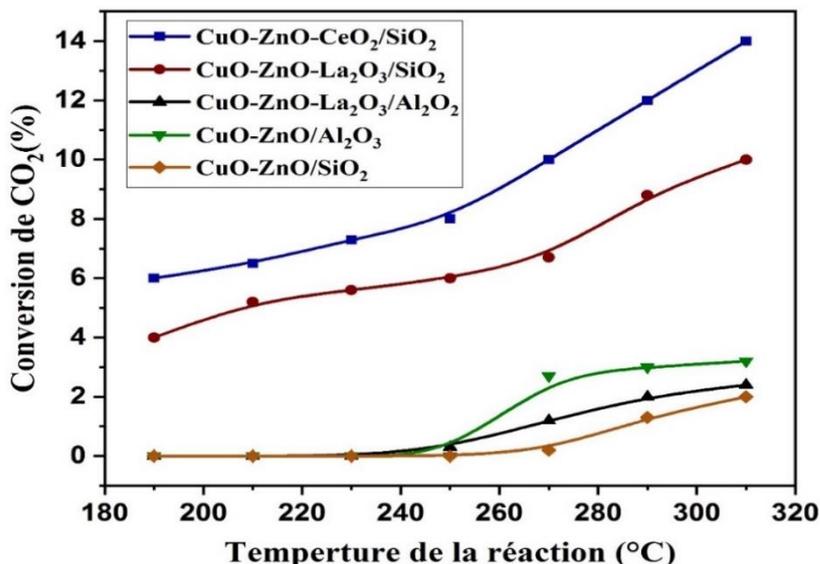
**Figure 46 :** Evolution du taux de transformation global, la sélectivité en méthanol ( $S_{MeOH}$ ) et la sélectivité en méthane ( $S_{CH_4}$ ) en fonction de la température de réaction

### III.4.2 EFFET DE LA COMPOSITION DES CATALYSEURS

L'étude de l'influence de la composition des catalyseurs co-précipités sur la réaction CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> a été étudiée dans un intervalle de température allant de 190 à 310°C et à pression atmosphérique. Une même charge de catalyseur est utilisée pour chaque température étudiée. Les taux de transformations en dioxyde de carbone considérés sont ceux obtenus après la mise en régime du catalyseur.

Les résultats obtenus sont rassemblés sur la [figure 47](#), pour l'ensemble des catalyseurs préparés par co-précipitation.

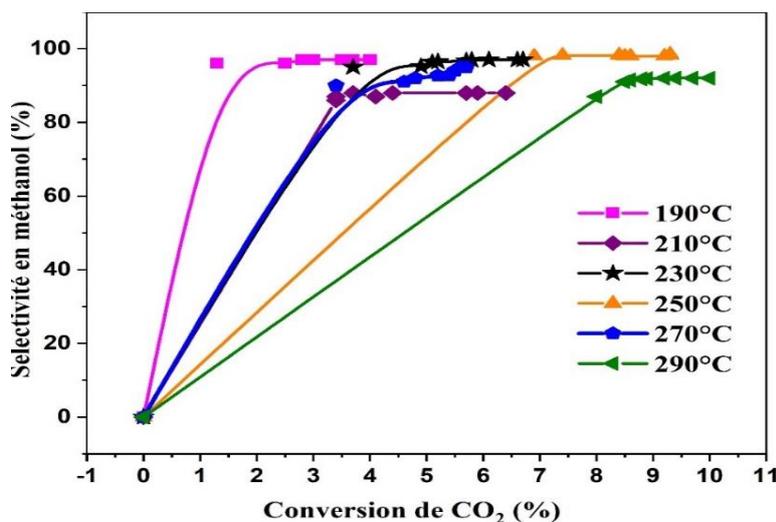
De l'examen de la [figure 47](#), nous constatons que l'augmentation de la température fait croître la conversion en dioxyde de carbone. De cette étude, il ressort que les catalyseurs ternaires (CuO-ZnO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et CuO-ZnO-CeO<sub>2</sub>) supportés sur la silice sont plus actifs par rapport aux catalyseurs binaires (CuO-ZnO/SiO<sub>2</sub> et CuO-ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et au ternaire (CuO-ZnO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) supporté sur la l'alumine. Aussi, il apparaît que le catalyseur CuO-ZnO-CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> présente une conversion en CO<sub>2</sub> supérieure de celle du catalyseur CuO-ZnO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>, par ailleurs ce catalyseur présente une meilleure sélectivité que le commercial. La figure ci-dessous regroupe les résultats catalytiques de la conversion du CO<sub>2</sub> en fonction de la température.



**Figure 47 :** Performances Catalytiques des catalyseurs co-précipités en fonction des températures à P= 1 atm

Le [tableau 7](#), ci-dessous regroupe les résultats catalytiques de la conversion du CO<sub>2</sub> en fonction de la température sur les deux meilleurs catalyseurs (CuO-ZnO-CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> et CuO-ZnO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>). Les deux catalyseurs présentent des conversions et des sélectivités en produits formés même ordre de grandeur toutes au long de la réaction dans la gamme de température étudiée (190 à 310°C).

Dans le cas général les courbes à l'iso-conversion sur l'ensemble de nos catalyseurs sont constantes dans le domaine de température étudiée (190-310°C), comme le montre la [figure 48](#). Ce résultat montre que le méthanol formé ne se décompose pas au cours de la réaction en monoxyde de carbone.



**Figure 48 :** Sélectivité du méthanol en fonction de la conversion à différentes températures sur le catalyseur CuO-ZnO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>.

**Tableau 7:** Performances catalytiques des catalyseurs CuO-ZnO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> et CuO-ZnO-CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>

CuO-ZnO-La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>			
Températures (°C)	Conversion (%)	Sélectivité (%)	Sélectivité (%)
	CO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>4</sub>
190	04	86	14
210	5,2	94	06
230	5,6	96	04
250	06	98	02
270	6,7	97	03
290	8,8	92	08
310	10	82	18
CuO-ZnO-CeO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>			
190	06	86	14
210	6,5	94	06
230	7,3	96	04
250	08	96	04
270	10	96	04
290	12	93	07
310	14	82	18

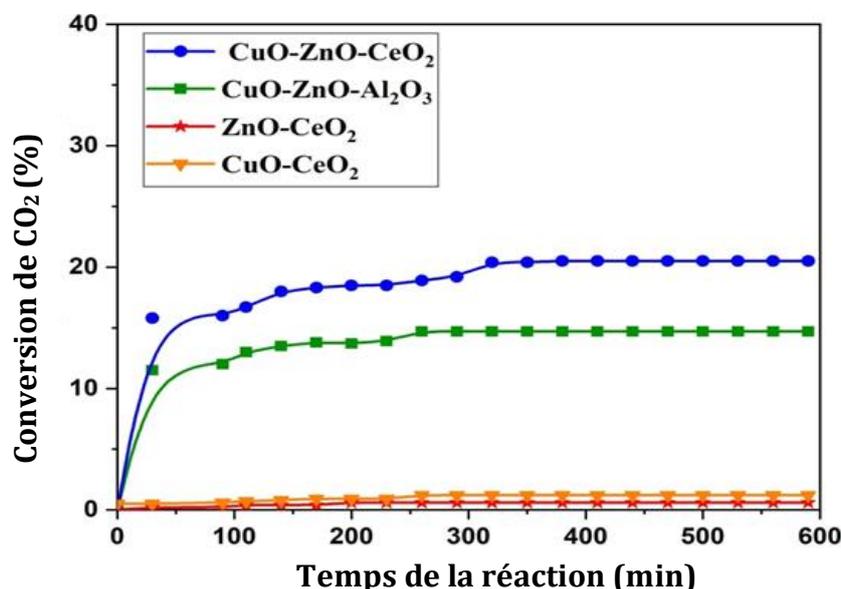
### III.5 CATALYSEURS SYNTHETISES PAR VOIE POLYOL

#### III.5.1 MISE EN RÉGIME STATIONNAIRE DU CATALYSEUR ET EFFET DE LA TEMPÉRATURE

Les catalyseurs binaires et ternaires synthétisés par voie polyol au laboratoire ont été aussi testés dans la réaction d'hydrogénation du CO<sub>2</sub> pour évaluer leurs performances catalytiques. Les tests ont été effectués à la pression atmosphérique en alimentant le réacteur tubulaire avec un mélange H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 1/9. Le méthanol et le méthane étaient les principaux produits contenant du carbone, le monoxyde de carbone a été obtenu à l'état de trace.

L'activité des quatre catalyseurs a été comparée à 240°C (figure 49). Les catalyseurs binaires CuO-CeO<sub>2</sub> et ZnO-CeO<sub>2</sub> ne présentent aucune activité catalytique (conversion du CO<sub>2</sub> inférieure à 2%). Les catalyseurs ternaires (CuO-ZnO-CeO<sub>2</sub> et CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) quant à eux présentent des courbes de conversion similaires en fonction du temps, avec une stabilisation de leur activité après 4h de réaction. Le catalyseur CuO-ZnO-CeO<sub>2</sub> présente les meilleurs résultats avec une conversion maximale d'environ 20 %, tandis que sur catalyseur le CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> la conversion ne dépasse pas les 14 %. L'activité accrue des

catalyseurs ternaires est attribuée à l'effet synergique entre CuO et ZnO, comme cela est déjà dans la littérature [111-113]. L'activité élevée du catalyseur CuO-ZnO-CeO<sub>2</sub> peut être attribuée d'une part à la basicité de CeO<sub>2</sub> [114], qui favorise l'adsorption du CO<sub>2</sub> (c'est-à-dire une molécule d'acide), et d'autre part à la réductibilité du système, entraînant une augmentation du nombre de sites actifs après le traitement opérant in situ, avant les tests de réaction. De plus, pour le catalyseur CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, les oxydes de cuivre et de zinc ne sont pas entièrement disponibles en raison de la formation des spinelles CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, comme le montre le spectre XRD. En effet, le zinc et le cuivre emprisonnés dans le spinelle ne peuvent pas entrer en contact direct et leur effet catalytique synergique [112-114] ne peut être déployé.



**Figure 49** : Conversion de CO<sub>2</sub> en fonction du temps de réaction. CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> = 1/9, T=240°C, débit=1L.h<sup>-1</sup> et P = 1 atm.

Nous avons suivi la réaction CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> au cours du temps, sur le catalyseur CuO-ZnO-CeO<sub>2</sub> en faisant varier à la fois la température et le débit. L'influence de la température de la réaction sur l'activité catalytique a été réalisée sur le catalyseur CuO-ZnO/CeO<sub>2</sub> dans un domaine de température allant de 190 à 240°C. Les tests catalytiques ont été menés à pression atmosphérique avec un débit total de 1L.h<sup>-1</sup>. D'après la [figure 49](#), le régime stationnaire est atteint dès les premiers instants de la réaction et ce quel que soit la température de la réaction. Sur le catalyseur le plus actif (CuO-ZnO-CeO<sub>2</sub>), des essais supplémentaires, à différentes températures de réaction, ont été effectués. La conversion du CO<sub>2</sub> en fonction du temps est représentée sur la [figure 49](#), dans la plage de températures de 190 à 240° C. Au début de la réaction, les courbes présentent une étape d'activation,

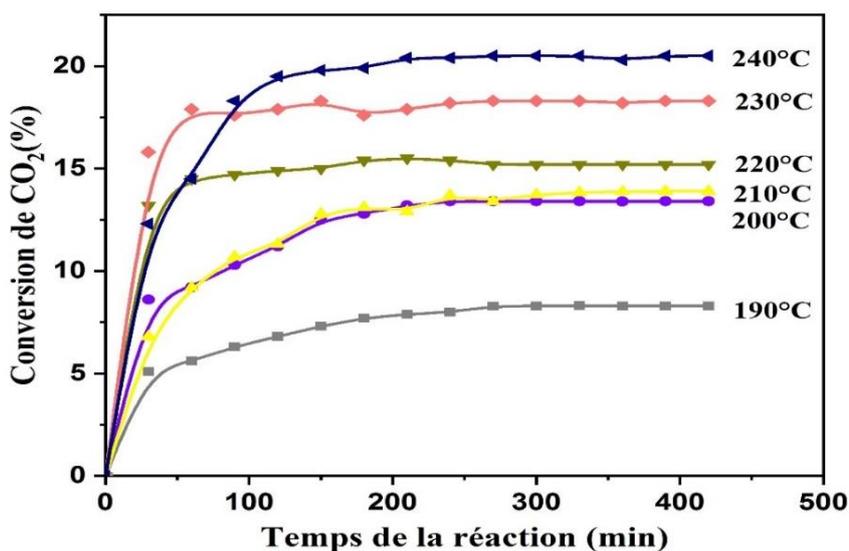
caractérisée par une section raide de la courbe de conversion ; après 1 h de réaction, le changement de la pente indique que l'état stationnaire est atteint (conversion maximale en CO<sub>2</sub>). Un comportement légèrement différent est observé pour le test effectué à 240 ° C, dans lequel l'approche de la conversion maximale est plus lente et caractérisée par un changement de pente. En augmentant la température, la sélectivité en CH<sub>4</sub> augmente, tandis que la sélectivité en méthanol diminue simultanément (Figure 50). La sélectivité du méthanol est favorisée à basse température ; le MeOH est en effet instable à haute température et se transforme en CH<sub>4</sub> et H<sub>2</sub>O (en présence d'hydrogène) par les étapes réactionnelles successives suivantes :



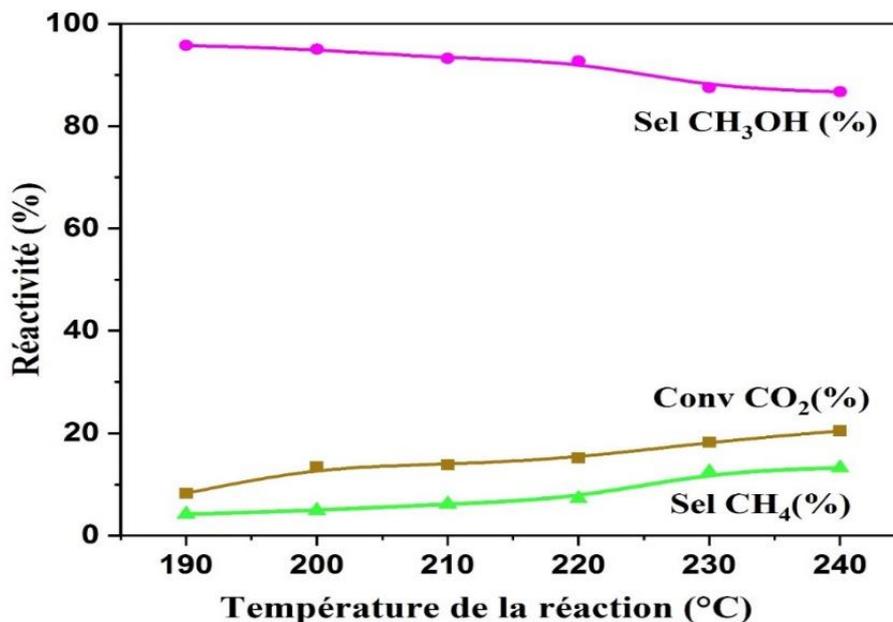
Cette transformation explique également le changement de la pente de la courbe de conversion du CO<sub>2</sub> de la figure 49 ; dans un premier temps, la pente de la courbe de 240 °C suit celle des courbes à basse température, tandis que lorsque la transformation en CH<sub>4</sub> commence, la pente diminue et le rythme pour atteindre l'état stationnaire est ralenti.

**Tableau 8 :** Influence de la température de réaction de CO<sub>2</sub> sur le CuO-ZnO-CeO<sub>2</sub>

Température (C°)	190	200	210	220	230	240
TTG (%)	8,29	13,40	13,89	15,2	18,30	20,50
SCH <sub>3</sub> OH (%)	95,82	95,04	93,24	92,72	87,54	86,39
SCH <sub>4</sub> (%)	04,18	04,96	06,76	07,28	12,46	13,61



**Figure 50 :** Evolution du taux de conversion en fonction du temps pour les différentes températures sur CuO-ZnO-CeO<sub>2</sub>



**Figure 51 :** Conversion de CO<sub>2</sub> et sélectivité des produits en fonction de la température de réaction sur catalyseur CuO-ZnO-CeO<sub>2</sub>: débit =1L.h<sup>-1</sup> et P = 1 atm.

### III.5.2 EFFET DU DÉBIT SUR LA RÉACTION CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>

La [figure 52](#) représente les activités des catalyseurs qui ont été testée à 0,5 ; 1 ; 1 ; 1,5 ; 2 ; 2,5 et 3 L.h<sup>-1</sup>. Les données pour la conversion du CO<sub>2</sub> et la sélectivité de MeOH et CH<sub>4</sub> pendant 8 heures avec le catalyseur co-précipité sont données sur la [figure 52](#) et celles des catalyseurs polyol sont données dans la [figure 52](#).

Lorsque le mélange CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> a été ajouté au catalyseur, le méthanol a été produit avec du méthane et de l'eau. Le catalyseur était stable après environ 4 heures de fonctionnement et les résultats font donc référence à une situation d'équilibre. Avec l'augmentation du débit de 0 à 1,5 L.h<sup>-1</sup>, la conversion du CO<sub>2</sub> et la sélectivité du méthanol ont augmenté et celle du CH<sub>4</sub> a considérablement diminué.

A 230°C et à la pression atmosphérique, la conversion du CO<sub>2</sub> diminue de 17 à 4 % lorsque le débit total est porté de 1,5 à 3 L.h<sup>-1</sup>. Dans la même plage de débit, la sélectivité du méthane est passée de 5 à 20 % et celle du MeOH a lentement diminué de 90 à 70 %.

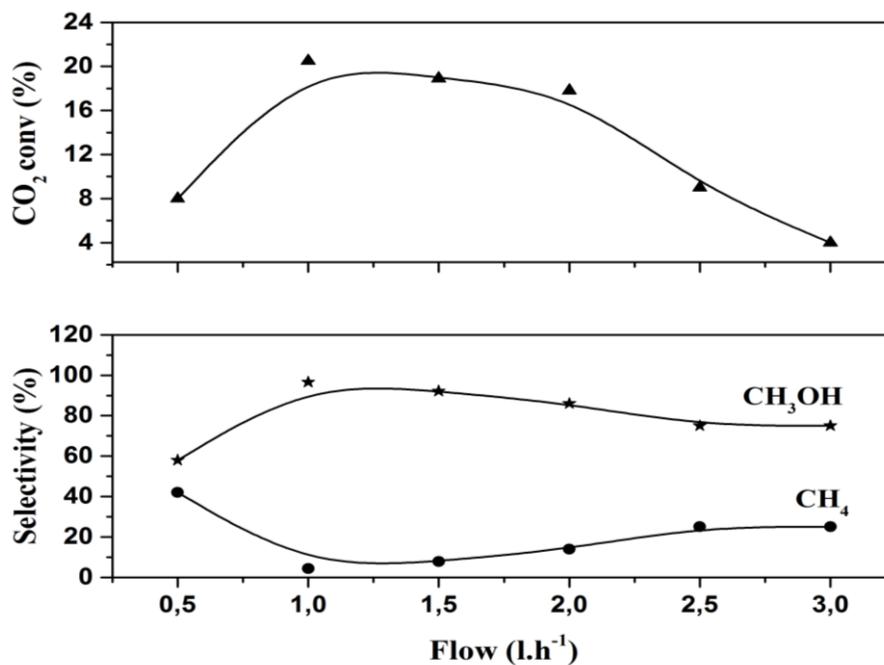
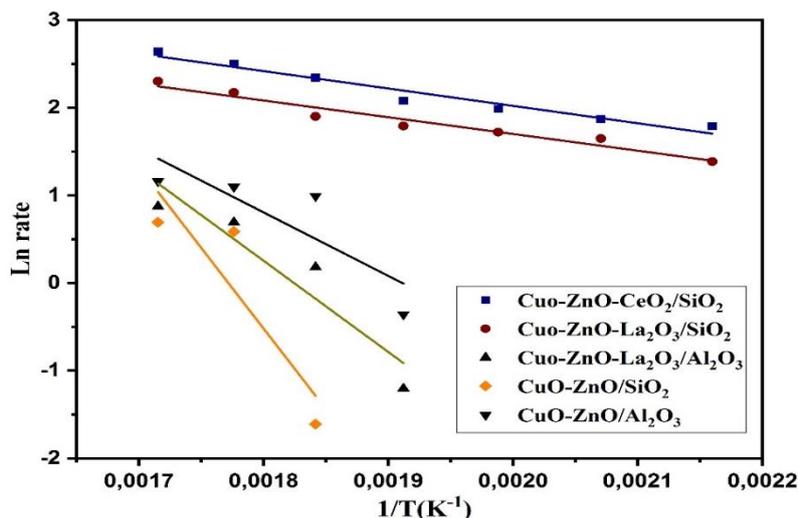


Figure 52 : Effet du débit sur la Conversion de CO<sub>2</sub> et la sélectivité en (CH<sub>3</sub>OH et CH<sub>4</sub>) à 230°C.

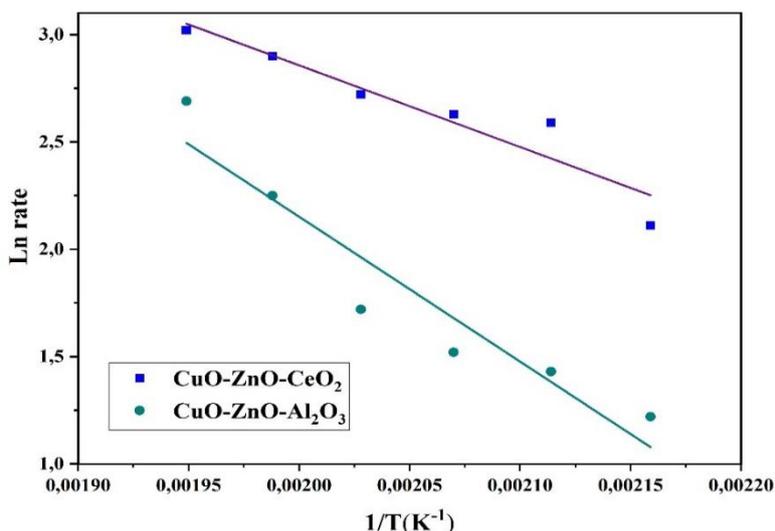
### III.5.3 ENERGIE D'ACTIVATION DE L'ENSEMBLE DES CATALYSEURS

L'énergie d'activation est obtenue à partir de la transformée linéaire de l'équation d'Arrhenius pour les catalyseurs en poudre fine  $\ln r$  en fonction de  $1/T$ . Les pentes des lignes de la courbe d'Arrhenius des figures 53 et 54 donnent une énergie d'activation apparente de 31 kcal/mol et 56 kcal/mol pour le catalyseur CuO-ZnO-CeO<sub>2</sub> et CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> respectivement dans le cas des catalyseurs synthétisés par la voie polyol. Ces valeurs montrent clairement les différences de performances des deux catalyseurs et confirment l'activité très élevée du catalyseur promu par la cérine.

Dans le cas des catalyseurs synthétisés par la méthode co-précipitation, les énergies d'activation sont obtenues différent d'un catalyseur à l'autre : 153,07 ; 86,59 ; 60,27 ; 16,49 et 15,87 kJ/mol pour les catalyseurs CZ/SiO<sub>2</sub>, CZ10La/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CZ/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CZ10La/SiO<sub>2</sub> et CZ10Ce/SiO<sub>2</sub> respectivement. Les énergies d'activation apparente montrent clairement le catalyseur le plus actif dans la réaction d'hydrogénation de CO<sub>2</sub>, la présence du support et l'ajout de l'agent promoteur améliore la conversion ainsi que les sélectivités.



**Figure 53 :** Diagramme d'Arrhenius des catalyseurs co-précipités. Conditions de réaction : débit =  $1,3\text{Lh}^{-1}$ ,  $P = 1$  bar,  $\text{CO}_2/\text{H}_2 = 1/9$  (rapport molaire).

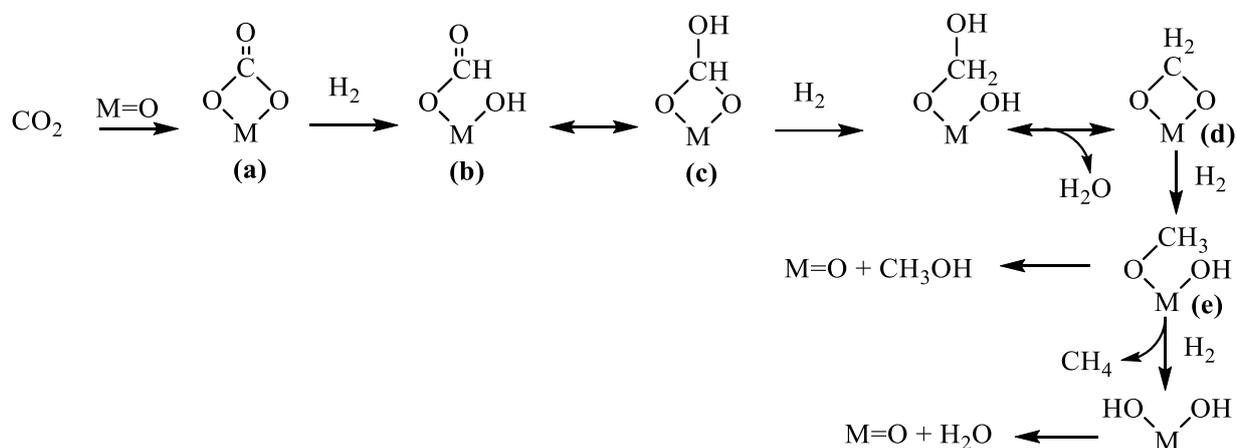


**Figure 54 :** Diagramme d'Arrhenius des catalyseurs polyol ; Conditions de réaction : débit =  $1,3\text{Lh}^{-1}$ ,  $P = 1$  bar,  $\text{CO}_2/\text{H}_2 = 1/9$  (rapport molaire).

### III.6 MÉCANISME RÉACTIONNEL

Habituellement sur les catalyseurs à base de cuivre et d'oxyde de zinc qui sont largement utilisés dans la littérature pour la synthèse du méthanol à partir du  $\text{CO}_2$ , le monoxyde de carbone est formé avec le méthanol selon la réaction du gaz à eau. Il est admis dans la littérature que la formation du méthanol et du CO se font en parallèle l'une de l'autre [107]. Dans nos conditions de travail, le monoxyde de carbone n'a pas été observé, cependant plusieurs espèces ont été identifiées au cours de la réaction, telles que le méthanol, le méthane, le formol et l'acide formique. L'ensemble de ces espèces ont été

identifiées par différentes techniques telles que la désorption en température programmée (TPD) [6] et l'infrarouge par transformée de Fourier [108]. Différents mécanismes sont proposés dans la littérature, cependant, le méthanol est synthétisé à partir d'un mélange de gaz de synthèse CO/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>. Au début des études menées sur ces catalyseurs deux hypothèses ont alors été émises : i) soit le méthanol était obtenu à partir du CO ii) soit il l'était à partir du CO<sub>2</sub>. Pour notre étude, le méthanol provenait exclusivement du CO<sub>2</sub>. Généralement le mécanisme considéré à la surface du catalyseur est le suivant : une fois les deux réactifs (CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>) adsorbés à la surface du catalyseur, le méthanol est obtenu par hydrogénation successive de plusieurs intermédiaires (formiates, dioxométhylène, méthoxy) [109]. Le mécanisme proposé pour la synthèse du méthanol est représenté sur la figure 55 :



**Figure 55** : Mécanisme de formation du méthanol à partir du CO<sub>2</sub>

La première étape qui correspond à la formation d'espèces formiates (b) se fait assez aisément car elle est énergétiquement favorable [6, 109-110]. En revanche, l'étape d'hydrogénation successive des formiates en dioxométhylène (d) puis en méthoxy (e) correspond à l'étape limitante de la synthèse du méthanol.

## IV. CONCLUSION

Les objectifs de ce travail étaient de développer un catalyseur approprié pour l'hydrogénation sélective du dioxyde de carbone en méthanol. Des catalyseurs binaires et des catalyseurs ternaires à base de cuivre et de zinc ont été préparés par un procédé de polyéthylène. Les catalyseurs préparés par le procédé polyol présentent une activité et une sélectivité plus élevées pour l'hydrogénation du CO<sub>2</sub> par synthèse du méthanol que ceux préparés par les méthodes classiques de co-précipitation. Pour comprendre la structure et la morphologie des catalyseurs synthétisés, de nombreuses méthodes de caractérisation ont été utilisées. Un catalyseur de texture a été étudié en utilisant l'adsorption N<sub>2</sub> et le SEM-EDX. Les résultats ont révélé l'existence d'une structure méso-poreuse du catalyseur calciné à 450°C. Selon les modèles XRD, CuO, ZnO, CeO<sub>2</sub> phase et Cu,ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinelle ont été observés. De plus, les spectres XPS n'ont identifié que les espèces Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Ce<sup>3+</sup> et Ce<sup>4+</sup>. Le catalyseur CuO-ZnO-CeO<sub>2</sub> préparé par le procédé de polyéthylène glycol est très efficace dans l'hydrogénation du CO<sub>2</sub> en méthanol, une meilleure conversion (20 %) et une sélectivité MeOH (jusqu'à 90%) ont été obtenues à 230°C.

## RÉFÉRENCES

1. Matzen, M., & Demirel, Y. (2016). Methanol and dimethyl ether from renewable hydrogen and carbon dioxide: Alternative fuels production and life-cycle assessment. *Journal of cleaner production*, 139, 1068-1077.
2. Bos, M. J., & Brillman, D. W. F. (2015). A novel condensation reactor for efficient CO<sub>2</sub> to methanol conversion for storage of renewable electric energy. *Chemical engineering journal*, 278, 527-532.
3. Wang, W., Wang, S., Ma, X., & Gong, J. (2011). Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide. *Chemical Society Reviews*, 40(7), 3703-3727.
4. Witoon, T., Permsirivanich, T., Kanjanasontorn, N., Akkaraphataworn, C., Seubsai, A., Faungnawakij, K., ... & Limtrakul, J. (2015). Direct synthesis of dimethyl ether from CO<sub>2</sub> hydrogenation over Cu-ZnO-ZrO<sub>2</sub>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-ZrO<sub>2</sub> hybrid catalysts: effects of sulfur-to-zirconia ratios. *Catalysis Science & Technology*, 5(4), 2347-2357.
5. Olah, G. A., Goepfert, A., & Prakash, G. S. (2008). Chemical recycling of carbon dioxide to methanol and dimethyl ether: from green house gas to renewable, environmentally carbon neutral fuels and synthetic hydrocarbons. *The Journal of organic chemistry*, 74(2), 487-498.
6. Waugh, K. C. (2012). Methanol synthesis. *Catalysis letters*, 142(10), 1153-1166.
7. Arakawa, H., Dubois, J. L., & Sayama, K. (1992). Selective conversion of CO<sub>2</sub> to methanol by catalytic hydrogenation over promoted copper catalyst. *Energy Conversion and Management*, 33(5-8), 521-528.
8. Saito, M., Fujitani, T., Takahara, I., Watanabe, T., Takeuchi, M., Kanai, Y., ... & Kakumoto, T. (1995). Development of Cu/ZnO-based high performance catalysts for methanol synthesis by CO<sub>2</sub> hydrogenation. *Energy conversion and management*, 36(6-9), 577-580.
9. Jun, K-W., Shen, W-J. Lee, K-W. Inui, Hara, T. H. Takeguchi, T. Takeguchi, Kim, J.B, (1999). Concurrent Production of Methanol and Dimethyl Ether from Carbon Dioxide Hydrogenation: Investigation of Reaction Conditions. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 20(9), 993-998.
10. Ushikoshi, K., Moria, K., Watanabe, T., Takeuchi, M., & Saito, M. (1998). A 50 kg/day class test plant for methanol synthesis from CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>. In *Studies in Surface Science and Catalysis* 114, 357-362.
11. Xiao, J., Mao, D., Guo, X., & Yu, J. (2015). Effect of TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, and TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> on the performance of CuO-ZnO catalyst for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol. *Applied Surface Science*, 338, 146-153. Dong, X.,
12. Dong, X., Li, F., Zhao, N., Xiao, F., Wang, J., & Tan, Y. (2016). CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol over Cu/ZnO/ZrO<sub>2</sub> catalysts prepared by precipitation-reduction method. *Applied Catalysis B: Environmental*, 191, 8-17.
13. Li, L., Mao, D., Yu, J., & Guo, X. (2015). Highly selective hydrogenation of CO<sub>2</sub> to methanol over CuO-ZnO-ZrO<sub>2</sub> catalysts prepared by a surfactant-assisted co-precipitation method. *Journal of Power Sources*, 279, 394-404.
14. Guo, X., Mao, D., Lu, G., Wang, S., & Wu, G. (2011). CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol over Cu/ZnO/ZrO<sub>2</sub> catalysts prepared via a route of solid-state reaction. *Catalysis communications*, 12(12), 1095-1098.
15. Ateka, A., Sierra, I., Ereña, J., Bilbao, J., Aguayo, A. T. (2016). Performance of CuO-ZnO-ZrO<sub>2</sub> and CuO-ZnO-MnO as metallic functions and SAPO-18 as acid function of the catalyst for the synthesis of DME co-feeding CO<sub>2</sub>. *Fuel Processing Technology*, 152, 34-45.

16. Deerattrakul, V., Dittanet, P., Sawangphruk, M., & Kongkachuichay, P. (2016). CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol using Cu-Zn catalyst supported on reduced graphene oxide nanosheets. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 16, 104-113.
17. Zhang, L. X., Zhang, Y. C., & Chen, S. Y. (2011). Effect of promoter TiO<sub>2</sub> on the performance of CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for CO<sub>2</sub> catalytic hydrogenation to methanol. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 39(12), 912-917.
18. Huang, C., Chen, S., Fei, X., Liu, D., & Zhang, Y. (2015). Catalytic hydrogenation of CO<sub>2</sub> to methanol: study of synergistic effect on adsorption properties of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> in CuO/ZnO/ZrO<sub>2</sub> system. *Catalysts*, 5(4), 1846-1861.
19. Liaw, B. J., & Chen, Y. Z. (2001). Liquid-phase synthesis of methanol from CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> over ultrafine CuB catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 206(2), 245-256.
20. Prasad, P. S., Bae, J. W., Jun, K. W., & Lee, K. W. (2008). Fischer-Tropsch synthesis by carbon dioxide hydrogenation on Fe-based catalysts. *Catalysis surveys from Asia*, 12(3), 170-183.
21. Inoue, T., Iizuka, T., & Tanabe, K. (1987). Support Effect of Zinc Oxide Catalyst on Synthesis of Methanol from CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 60(7), 2663-2664.
22. Melian-Cabrera, I., Granados, M. L., Terreros, P., & Fierro, J. L. G. (1998). CO<sub>2</sub> hydrogenation over Pd-modified methanol synthesis catalysts. *Catalysis Today*, 45(1-4), 251-256.
23. Denise, B., Sneed, R. P. A. (1986). Oxide-supported copper catalysts prepared from copper formate: Differences in behavior in methanol synthesis from CO/H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> mixtures. *Applied catalysis*, 28, 235-239.
24. Ramarosan, E., Kieffer, R., & Kiennemenn, A. (1982). Reaction of CO-H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> on copper-zinc catalysts promoted by metal oxides of groups III and IV. *Applied Catalysis*, 4(3), 281-286.
25. Arena, F., Barbera, K., Italiano, G., Bonura, G., Spadaro, L., & Frusteri, F. (2007). Synthesis, characterization and activity pattern of Cu-ZnO/ZrO<sub>2</sub> catalysts in the hydrogenation of carbon dioxide to methanol. *Journal of Catalysis*, 249(2), 185-194.
26. Liu, X. M., Lu, G. Q., Yan, Z. F., & Beltramini, J. (2003). Recent advances in catalysts for methanol synthesis via hydrogenation of CO and CO<sub>2</sub>. *Industrial & engineering chemistry research*, 42(25), 6518-6530.
27. Hong, Z. S., Cao, Y., Deng, J. F., & Fan, K. N. (2002). CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol over Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared by a novel gel-network-coprecipitation method. *Catalysis letters*, 82(1-2), 37-44.
28. Chiang, C. L., Lin, K. S., & Chuang, H. W. (2018). Direct synthesis of formic acid via CO<sub>2</sub> hydrogenation over Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *Journal of Cleaner Production*, 172, 1957-1977.
29. Nitta, Y., Fujimatsu, T., Okamoto, Y., & Imanaka, T. (1993). Effect of starting salt on catalytic behaviour of Cu-ZrO<sub>2</sub> catalysts in methanol synthesis from carbon dioxide. *Catalysis letters*, 17(1-2), 157-165.
30. Słoczyński, J., Grabowski, R., Kozłowska, A., Olszewski, P., Stoch, J., Skrzypek, J., & Lachowska, M. (2004). Catalytic activity of the M/(3ZnO,ZrO<sub>2</sub>) system (M= Cu, Ag, Au) in the hydrogenation of CO<sub>2</sub> to methanol. *Applied Catalysis A: General*, 278(1), 11-23.
31. Słoczyński, J., Grabowski, R., Kozłowska, A., Olszewski, P., Lachowska, M., Skrzypek, J., & Stoch, J. (2003). Effect of Mg and Mn oxide additions on structural and adsorptive properties of Cu/ZnO/ZrO<sub>2</sub> catalysts for the methanol synthesis from CO<sub>2</sub>. *Applied Catalysis A: General*, 249(1), 129-138.
32. Raudaskoski, R., Niemelä, M. V., & Keiski, R. L. (2007). The effect of ageing time on co-precipitated Cu/ZnO/ZrO<sub>2</sub> catalysts used in methanol synthesis from CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>. *Topics in Catalysis*, 45(1-4), 57-60.

33. Choi, Y., Futagami, K., Fujitani, T., & Nakamura, J. (2001). The role of ZnO in Cu/ZnO methanol synthesis catalysts-morphology effect or active site model. *Applied Catalysis A: General*, 208(1-2), 163-167.
34. Qi, G. X., Fei, J. H., Zheng, X. M., & Hou, Z. Y. (2001). Effect of titanium on methanol synthesis from CO<sub>2</sub> hydrogenation over Cu/gamma-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Chinese Chemical Letters*, 12(6), 537-540.
35. Köppel, R. A., Stöcker, C., & Baiker, A. (1998). Copper-and silver-zirconia aerogels: preparation, structural properties and catalytic behavior in methanol synthesis from carbon dioxide. *Journal of Catalysis*, 179(2), 515-527.
36. Carnes, C. L., & Klabunde, K. J. (2003). The catalytic methanol synthesis over nanoparticle metal oxide catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 194(1-2), 227-236.
37. Lei, H., Hou, Z., & Xie, J. (2016). Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to CH<sub>3</sub>OH over CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared via a solvent-free routine. *Fuel*, 164, 191-198.
38. Angelo, L., Girleanu, M., Ersen, O., Serra, C., Parkhomenko, K., & Roger, A. C. (2016). Catalyst synthesis by continuous coprecipitation under micro-fluidic conditions: Application to the preparation of catalysts for methanol synthesis from CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>. *Catalysis Today*, 270, 59-67.
39. Díez-Ramírez, J., Dorado, F., de la Osa, A. R., Valverde, J. L., & Sánchez, P. (2017). Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to methanol at atmospheric pressure over Cu/ZnO catalysts: influence of the calcination, reduction, and metal loading. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56(8), 1979-1987.
40. Lortie, M., Isaifan, R., Liu, Y., & Mommers, S. (2015). Synthesis of CuNi/C and CuNi/-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts for the Reverse Water Gas Shift Reaction. *International Journal of Chemical Engineering*, 2015.
41. Jeong, Y., Kang, J. Y., Kim, I., Jeong, H., Park, J. K., Park, J. H., & Jung, J. C. (2016). Preparation of Cu/ZnO catalyst using a polyol method for alcohol-assisted low temperature methanol synthesis from syngas. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 33(1), 114-119.
42. Wu, H. S., Chung, S. C. (2007). Kinetics of hydrogen production of methanol reformation using Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *Journal of combinatorial chemistry*, 9(06), 990-997.
43. Van-Dal, É. S., & Bouallou, C. (2013). Design and simulation of a methanol production plant from CO<sub>2</sub> hydrogenation. *Journal of Cleaner Production*, 57, 38-45.
44. Kiss, A. A., Pragt, J. J., Vos, H. J., Bargeman, G., & de Groot, M. T. (2016). Novel efficient process for methanol synthesis by CO<sub>2</sub> hydrogenation. *Chemical engineering journal*, 284, 260-269.
45. Ali, K. A., Abdullah, A. Z., & Mohamed, A. R. (2015). Recent development in catalytic technologies for methanol synthesis from renewable sources: A critical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 44, 508-518.
46. Bellotti, D., Rivarolo, M., Magistri, L., & Massardo, A. F. (2017). Feasibility study of methanol production plant from hydrogen and captured carbon dioxide. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 21, 132-138.
47. Li, L., Mao, D., Xiao, J., Li, L., Guo, X., & Yu, J. (2016). Facile preparation of highly efficient CuO-ZnO-ZrO<sub>2</sub>/HZSM-5 bifunctional catalyst for one-step CO<sub>2</sub> hydrogenation to dimethyl ether: Influence of calcination temperature. *Chemical Engineering Research and Design*, 111, 100-108.
48. Pérez-Fortes, M., Schöneberger, J. C., Boulamanti, A., & Tzimas, E. (2016). Methanol synthesis using captured CO<sub>2</sub> as raw material: Techno-economic and environmental assessment. *Applied Energy*, 161, 718-732.
49. Witoon, T., Permsirivanich, T., Donphai, W., Jaree, A., & Chareonpanich, M. (2013). CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol over Cu/ZnO nanocatalysts prepared via a chitosan-assisted coprecipitation method. *Fuel processing technology*, 116, 72-78.

50. Lei, H., Hou, Z., & Xie, J. **(2016)**. Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to CH<sub>3</sub>OH over CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared via a solvent-free routine. *Fuel*, 164, 191-198.
51. He, L., Cheng, H., Liang, G., Yu, Y., & Zhao, F. **(2013)**. Effect of structure of CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites on catalytic performance for hydrogenation of fatty acid ester. *Applied Catalysis A: General*, 452, 88-93.
52. Aguado, J., Escola, J. M., & Castro, M. C. **(2010)**. Influence of the thermal treatment upon the textural properties of sol-gel mesoporous  $\gamma$ -alumina synthesized with cationic surfactants. *Microporous and Mesoporous Materials*, 128(1), 48-55.
53. Fu, W., Bao, Z., Ding, W., Chou, K., & Li, Q. **(2011)**. The synergistic effect of the structural precursors of Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for water gas shift reaction. *Catalysis Communications*, 12(6), 505-509.
54. Wang, X. B., & Huang, L. N. **(2009)**. A novel one-step method to synthesize copper nitrate hydroxide nanorings. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 19, 480-484.
55. Herman, R. G., Klier, K., Simmons, G. W., Finn, B. P., Bulko, J. B., & Kobylinski, T. P. **(1979)**. Catalytic synthesis of methanol from CO/H<sub>2</sub>. *I. J. Catal*, 56, 407429.
56. Gao, P., Li, F., Zhao, N., Xiao, F., Wei, W., Zhong, L., & Sun, Y. **(2013)**. Influence of modifier (Mn, La, Ce, Zr and Y) on the performance of Cu/Zn/Al catalysts via hydrotalcite-like precursors for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol. *Applied Catalysis A: General*, 468, 442-452.
57. Sing, K.S.W.; Everett, D.H.; Haul, R.H.W.; Moscou, L.; Pierotti, R.A.; Rouquerol, J.; Siemieniewska, T. *Pure Appl. Chem.* 1985, 57, 603.
58. Sing, K. S. **(1985)**. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure and applied chemistry*, 57(4), 603-619.
59. Schneider, P. **(1995)**. Adsorption isotherms of microporous-mesoporous solids revisited. *Applied Catalysis A: General*, 129(2), 157-165.
60. Parmigiani, F., Pacchioni, G., Illas, F., & Bagus, P. S. **(1992)**. Studies of the CuO bond in cupric oxide by X-ray photoelectron spectroscopy and ab initio electronic structure models. *Journal of electron spectroscopy and related phenomena*, 59(3), 255-269.
61. Leofanti, G., Padovan, M., Tozzola, G., & Venturelli, B. **(1998)**. Surface area and pore texture of catalysts. *Catalysis Today*, 41(1), 207-219.
62. Hwang, S., Hong, U. G., Lee, J., Seo, J. G., Baik, J. H., Koh, D. J., & Song, I. K. **(2013)**. Methanation of carbon dioxide over mesoporous Ni-Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared by a coprecipitation method: Effect of precipitation agent. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19(6), 2016-202
63. Li, L., Mao, D., Yu, J., & Guo, X. **(2015)**. Highly selective hydrogenation of CO<sub>2</sub> to methanol over CuO-ZnO-ZrO<sub>2</sub> catalysts prepared by a surfactant-assisted co-precipitation method. *Journal of Power Sources*, 279, 394-404.
64. Witoon, T., Kachaban, N., Donphai, W., Kidkhunthod, P., Faungnawakij, K., Chareonpanich, M., & Limtrakul, J. **(2016)**. Tuning of catalytic CO<sub>2</sub> hydrogenation by changing composition of CuO-ZnO-ZrO<sub>2</sub> catalysts. *Energy Conversion and Management*, 118, 21-31.
65. Groen, J. C., Peffer, L. A., & Pérez-Ramírez, J. **(2003)**. Pore size determination in modified micro- and mesoporous materials. Pitfalls and limitations in gas adsorption data analysis. *Microporous and Mesoporous Materials*, 60(1), 1-17.
66. Prinetto, F., Ghiotti, G., Graffin, P., & Tichit, D. **(2000)**. Synthesis and characterization of sol-gel Mg/Al and Ni/Al layered double hydroxides and comparison with co-precipitated samples. *Microporous and Mesoporous Materials*, 39(1-2), 229-247.

67. Behrens, M., Brennecke, D., Girgsdies, F., Kißner, S., Trunschke, A., Nasrudin, N., & Fischer, R. (2011). Understanding the complexity of a catalyst synthesis: co-precipitation of mixed Cu, Zn, Al hydroxycarbonate precursors for Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts investigated by titration experiments. *Applied Catalysis A: General*, 392(1), 93-102.
68. Behrens, M. (2009). Meso- and nano-structuring of industrial Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Journal of Catalysis*, 267(1), 24-29.
69. Habibi, M. H., & Karimi, B. (2014). Preparation of nanostructure CuO/ZnO mixed oxide by sol-gel thermal decomposition of a CuCO<sub>3</sub> and ZnCO<sub>3</sub>: TG, DTG, XRD, FESEM and DRS investigations. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(3), 925-929.
70. Zhang, L., Zhang, Y., & Chen, S. (2012). Effect of promoter SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> or SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> on the performance of CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for methanol synthesis from CO<sub>2</sub> hydrogenation. *Applied Catalysis A: General*, 415, 118-123.
71. Choi, E. J., Lee, Y. H., Lee, D. W., Moon, D. J., & Lee, K. Y. (2017). Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to methanol over Pd-Cu/CeO<sub>2</sub> catalysts. *Molecular Catalysis*, 434, 146-153.
72. Ouyang, B., Tan, W., & Liu, B. (2017). Morphology effect of nanostructure ceria on the Cu/CeO<sub>2</sub> catalysts for synthesis of methanol from CO<sub>2</sub> hydrogenation. *Catalysis Communications*, 95, 36-39.
73. Bagherzadeh, S. B., Haghghi, M., & Rahemi, N. (2017). Novel oxalate gel coprecipitation synthesis of ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-promoted CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocatalyst for fuel cell-grade hydrogen production from methanol: Influence of ceria-zirconia loading. *Energy Conversion and Management*, 134, 88-102.
74. Ajamein, H., & Haghghi, M. (2016). On the microwave enhanced combustion synthesis of CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocatalyst used in methanol steam reforming for fuel cell grade hydrogen production: Effect of microwave irradiation and fuel ratio. *Energy Conversion and Management*, 118, 231-242.
75. Crivello, M., Pérez, C., Herrero, E., Ghione, G., Casuscelli, S., & Rodríguez-Castellón, E. (2005). Characterization of AlCu and AlCuMg mixed oxides and their catalytic activity in dehydrogenation of 2-octanol. *Catalysis Today*, 107, 215-222.
76. CristinaáCampa, M., & LoáJacono, M. (1993). CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixed oxides: preparation, bulk and surface characterization. *Journal of Materials Chemistry*, 3(5), 505-511.
77. Parmigiani, F., Pacchioni, G., Illas, F., & Bagus, P. S. (1992). Studies of the Cu-O bond in cupric oxide by X-ray photoelectron spectroscopy and ab initio electronic structure models. *Journal of electron spectroscopy and related phenomena*, 59(3), 255-269.
78. Parmigiani, F., Depero, L. E., Minerva, T., & Torrance, J. B. (1992). The fine structure of the Cu2p3/2 X-ray photoelectron spectra of copper oxide based compounds. *Journal of electron spectroscopy and related phenomena*, 58(4), 315-323.
79. Zhu, Y., Kong, X., Cao, D. B., Cui, J., Zhu, Y., & Li, Y. W. (2014). The rise of calcination temperature enhances the performance of Cu catalysts: contributions of support. *ACS Catalysis*, 4(10), 3675-3681.
80. Liu, J., Han, C., Yang, X., Gao, G., Shi, Q., Tong, M., & Li, C. (2016). Methyl formate synthesis from methanol on titania supported copper catalyst under UV irradiation at ambient condition: Performance and mechanism. *Journal of Catalysis*, 333, 162-170.
81. Dong, X., Li, F., Zhao, N., Tan, Y., Wang, J., & Xiao, F. (2017). CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol over Cu/Zn/Al/Zr catalysts prepared by liquid reduction. *Chinese Journal of Catalysis*, 38(4), 717-725.

82. Zhang, B., Zhu, Y., Ding, G., Zheng, H., & Li, Y. (2012). Modification of the supported Cu/SiO<sub>2</sub> catalyst by alkaline earth metals in the selective conversion of 1, 4-butanediol to  $\gamma$ -butyrolactone. *Applied Catalysis A: General*, 443, 191-201.
83. Murcia-Mascarós, S., Navarro, R. M., Gomez-Sainero, L., Costantino, U., Nocchetti, M., & Fierro, J. L. G. (2001). Oxidative methanol reforming reactions on CuZnAl catalysts derived from hydrotalcite-like precursors. *Journal of Catalysis*, 198(2), 338-347.
84. Sun, K., Lu, W., Qiu, F., Liu, S., & Xu, X. (2003). Direct synthesis of DME over bifunctional catalyst: surface properties and catalytic performance. *Applied Catalysis A: General*, 252(2), 243-249.
85. Friedman, R. M., Freeman, J. J., & Lytle, F. W. (1978). Characterization of CuAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Journal of Catalysis*, 55(1), 10-28.
86. Biesinger, M. C., Lau, L. W., Gerson, A. R., & Smart, R. S. C. (2010). Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn. *Applied Surface Science*, 257(3), 887-898.
87. Gao, Y. K., Traeger, F., Shekhah, O., Idriss, H., & Wöll, C. (2009). Probing the interaction of the amino acid alanine with the surface of ZnO (101 0). *Journal of colloid and interface science*, 338(1), 16-21.
88. Yang, C., Bebensee, F., Chen, J., Yu, X., Nefedov, A., & Wöll, C. (2017). Carbon Dioxide Adsorption on CeO<sub>2</sub> (110): An XPS and NEXAFS Study. *ChemPhysChem*, 18(14), 1874-1880.
89. Óvári, L., Calderon, S. K., Lykhach, Y., Libuda, J., Erdőhelyi, A., Papp, C., & Steinrück, H. P. (2013). Near ambient pressure XPS investigation of the interaction of ethanol with Co/CeO<sub>2</sub> (1 1 1). *Journal of catalysis*, 307, 132-139.
90. Pfau, A., & Schierbaum, K. D. (1994). The electronic structure of stoichiometric and reduced CeO<sub>2</sub> surfaces: an XPS, UPS and HREELS study. *Surface Science*, 321(1-2), 71-80.
91. Xin, A. N., Yizan, Z. U. O., Zhang, Q., & Jinfu, W. A. N. G. (2009). Methanol synthesis from CO<sub>2</sub> hydrogenation with a Cu/Zn/Al/Zr fibrous catalyst. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 17(1), 88-94.
92. Zander, S. (2012). Preparation and characterization of Cu/ZnO catalysts for methanol synthesis (Doctoral dissertation, Technische Universität Berlin).
93. Arena, F., Giovenco, R., Torre, T., Venuto, A., & Parmaliana, A. (2003). Activity and resistance to leaching of Cu-based catalysts in the wet oxidation of phenol. *Applied Catalysis B: Environmental*, 45(1), 51-62.
94. Bonura, G., Arena, F., Mezzatesta, G., Cannilla, C., Spadaro, L., & Frusteri, F. (2011). Role of the ceria promoter and carrier on the functionality of Cu-based catalysts in the CO<sub>2</sub>-to-methanol hydrogenation reaction. *Catalysis Today*, 171(1), 251-256.
95. Jadhav, S. G., Vaidya, P. D., Bhanage, B. M., & Joshi, J. B. (2014). Catalytic carbon dioxide hydrogenation to methanol: a review of recent studies. *Chemical Engineering Research and Design*, 92(11), 2557-2567.
96. Sugawa, S. (1996). Methanol synthesis from CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> over silver catalyst. In *Fuel and Energy Abstracts* (Vol. 3, No. 37, p. 187).
97. Chinchin, G. C., Waugh, K. C., & Whan, D. A. (1986). The activity and state of the copper surface in methanol synthesis catalysts. *Applied Catalysis*, 25(1-2), 101-107.
98. Bill, A. (1998). Carbon dioxide hydrogenation to methanol at low pressure and temperature (No. THESIS\_LIB). EPFL.
99. Kang, S. H., Bae, J. W., Jun, K. W., Min, K. S., Song, S. L., & Jeong, S. H. (2014). U.S. Patent No. 8, 623,927. Washington, DC : U.S. Patent and Trademark Office.

100. Robbins, J. L., Iglesia, E., Kelkar, C. P., & DeRites, B. (1991). Methanol synthesis over Cu/SiO<sub>2</sub> catalysts. *Catalysis letters*, 10(1-2), 1-10.
101. Karelavic, A., Bargibant, A., Fernández, C., & Ruiz, P. (2012). Effect of the structural and morphological properties of Cu/ZnO catalysts prepared by citrate method on their activity toward methanol synthesis from CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> under mild reaction conditions. *Catalysis today*, 197(1), 109-118.
102. Wu, J., Luo, S., Toyir, J., Saito, M., Takeuchi, M., & Watanabe, T. (1998). Optimization of preparation conditions and improvement of stability of Cu/ZnO-based multicomponent catalysts for methanol synthesis from CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>. *Catalysis Today*, 45(1-4), 215-220.
103. Li, J. L., & Inui, T. (1996). Enhancement in methanol synthesis activity of a copper/zinc/aluminum oxide catalyst by ultrasonic treatment during the course of the preparation procedure. *Applied Catalysis A: General*, 139(1-2), 87-96.
104. Kanai, Y., Watanabe, T., Fujitani, T., Uchijima, T., & Nakamura, J. (1996). The synergy between Cu and ZnO in methanol synthesis catalysts. *Catalysis letters*, 38(3-4), 157-163.
105. Burroughs, P., Hamnett, A., Orchard, A. F., & Thornton, G. (1976). Satellite structure in the X-ray photoelectron spectra of some binary and mixed oxides of lanthanum and cerium. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (17), 1686-1698.
106. Nelin, C. J., Bagus, P. S., Ilton, E. S., Chambers, S. A., Kuhlenbeck, H., & Freund, H. J. (2010). Relationships between complex core level spectra and materials properties. *International Journal of Quantum Chemistry*, 110(15), 2752-2764.
107. Fujita, S. I., Usui, M., Ohara, E., & Takezawa, N. (1992). Methanol synthesis from carbon dioxide at atmospheric pressure over Cu/ZnO catalyst. Role of methoxide species formed on ZnO support. *Catalysis letters*, 13(4), 349-358.
108. Hu, Z. M., Takahashi, K., & Nakatsuji, H. (1999). Mechanism of the hydrogenation of CO<sub>2</sub> to methanol on a Cu (100) surface: dipped adcluster model study. *Surface science*, 442(1), 90-106.
109. Nakatsuji, H., & Hu, Z. M. (2000). Mechanism of methanol synthesis on Cu (100) and Zn/Cu (100) surfaces: comparative dipped adcluster model study. *International Journal of Quantum Chemistry*, 77(1), 341-349.
110. Grabow, L. C., & Mavrikakis, M. (2011). Mechanism of methanol synthesis on Cu through CO<sub>2</sub> and CO hydrogenation. *Acs Catalysis*, 1(4), 365-384.
111. Burch, R., Chappell, R. J., & Golunski, S. E. (1989). Synergy between copper and zinc oxide during methanol synthesis. Transfer of activating species. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 85(10), 3569-3578.
112. Burch, R., Chappell, R. J., & Golunski, S. E. (1988). Synergy at a distance in the synthesis of methanol over copper catalysts. *Catalysis letters*, 1(12), 439-443.
113. Li, X., Zhao, Z. J., Zeng, L., Zhao, J., Tian, H., Chen, S., ... & Gong, J. (2018). On the role of Ce in CO<sub>2</sub> adsorption and activation over lanthanum species. *Chemical Science*, 9(14), 3426-3437.
114. Lei, H., Nie, R., Wu, G., & Hou, Z. (2015). Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to CH<sub>3</sub>OH over Cu/ZnO catalysts with different ZnO morphology. *Fuel*, 154, 161-166.



# *CHAPITRE 3 : UTILISATION DE CO<sub>2</sub> COMME AGENT OXYDANT*

*Ce chapitre contient les résultats de l'activation catalytique en phase gazeuse du toluène par le CO<sub>2</sub>, qui généralise les principaux aspects scientifiques de la nouvelle direction «Catalyse d'oxydation par le di-oxyde de carbone», et de développer les processus oxydants pétrochimiques utilisant du dioxyde de carbone comme oxydant. L'étude porte sur l'activité catalytique de divers catalyseurs polyoxométalates de type Keggin, dans la réaction d'oxydation partielle du toluène en phase gazeuse pour produire de l'alcool benzylique et du benzaldéhyde. Les catalyseurs polyoxométalates [H<sub>3</sub>PMO<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, H<sub>4</sub>PMO<sub>11</sub>VO<sub>40</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>FePMO<sub>12</sub>O<sub>40</sub> et (NH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>PMO<sub>11</sub>FeO<sub>39</sub>], xH<sub>2</sub>O, ont été préparés et caractérisés par les différentes méthodes physico-chimique FT-IR, UV-visible, SEM, XRD, TGA et voltampérométrie cyclique. Les propriétés acido-basiques ont été évaluées dans la réaction de décomposition de l'isopropanol. Les tests catalytiques de la réaction d'oxydation partielle du toluène ont été réalisés sous pression atmosphérique dans un domaine de température températures de 200 à 350°C, en utilisant du dioxyde de carbone comme oxydant.*

## I. INTRODUCTION

L'utilisation de CO<sub>2</sub> comme oxydant faible à la place de la vapeur d'eau ou de l'oxygène moléculaire dans la réaction d'oxydation partielle (OP) du Toluène est considérée comme une technologie alternative prometteuse pour la production de benzaldéhyde ou de l'alcool-benzylique.

Les aldéhydes aromatiques comme le benzaldéhyde, sont des intermédiaires organiques industriels de grandes valeurs et leurs utilisations comprennent la fabrication des composés aromatiques, de parfums, de précurseurs pharmaceutiques et d'additifs plastiques. Industriellement, le benzaldéhyde est produit exclusivement par l'oxydation du toluène en phase liquide [1-2]. Habituellement, le benzaldéhyde est fabriqué par un procédé dans lequel le toluène est traité au chlore pour former du chlorure de benzoyle, puis ce dernier est traité à l'eau. Ce procédé souffre de plusieurs problèmes, tels que la formation de sous-produits indésirables, la corrosion des équipements à cause de la forte acidité du chlore ainsi que la séparation de produits qui est très complexe. Une alternative est l'oxydation du toluène en phase gazeuse. Toutefois, la conversion du toluène et la distribution des produits dépendent largement de la composition du catalyseur et des conditions réactionnelles, les matériaux à base d'oxyde de vanadium sont les catalyseurs les plus couramment utilisés dans ce procédé. Depuis la découverte de D. Haen en 1901[3], l'efficacité du pentoxyde de vanadium comme catalyseur dans l'oxydation du dioxyde de soufre (SO<sub>2</sub>), un nombre considérable d'études ont été menées en catalyse homogène et hétérogène, comme la conversion des alcanes en alcènes [4-7] ainsi que la conversion des alcools en aldéhydes ou cétones [8-11]. Ces catalyseurs à base d'oxyde de vanadium (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) sont également utilisés dans l'oxydation catalytique partielle du toluène en phase gazeuse [12-14]. Les catalyseurs supportés à base de vanadium présentent une sélectivité élevée en benzaldéhyde, mais la conversion du toluène est inférieure à 10 % à des basses températures (400°C). Cependant, à des températures plus élevées (>400°C), la conversion du toluène augmente et la sélectivité en benzaldéhyde diminue et celle du monoxyde de carbone augmente. D'autres travaux ont rapportés que les oxydes de molybdène (MoO<sub>3</sub>) soit sous la forme pure ou mélangée sont très efficaces dans la réaction d'oxydation partielle du toluène en phase gazeuse [15]. Les principaux produits de la réaction étaient l'anhydride maléique, le benzaldéhyde et le monoxyde de carbone [16]. L'étude de l'influence de divers oxydes métalliques sur le comportement de oxyde de

molybdène dans l'oxydation partielle du toluène avec l'oxygène moléculaire a montré que la conversion du toluène diminue dans l'ordre suivant : oxydes support ≥ molybdène > oxydes monocouches > sels de molybdate > oxyde de molybdène cristallin, mais les sélectivités en benzaldéhyde et en acide benzoïque suivent la tendance inverse [15]. Bien qu'il existe un grand nombre de catalyseurs décrits dans la littérature à base d'oxydes de vanadium modifiés par divers promoteurs ou supports, tels qu'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> ainsi que les oxydes de métaux de transition, favorisant l'oxydation catalytique du toluène en benzaldéhyde en phase gazeuse [17-23], ces systèmes catalytiques favorisent à la fois la formation d'acide benzoïque ainsi que la dégradation en dioxyde de carbone prenant en compte que la sélectivité du benzaldéhyde n'est pas très satisfaisante. Par conséquent, un catalyseur approprié pour la production sélective de benzaldéhyde à partir du toluène est fortement souhaité. Une plus grande attention a été accordée à l'application des polyoxométalates de structure Keggin, comme catalyseurs pour l'oxydation partielle des alcanes en alcènes [24-27].

Les polyoxométalates de type Keggin ont été largement utilisés comme catalyseurs pour la conversion en une seule étape des alcanes légers en produits oxygénés à valeur ajoutée, comme l'oxydation partielle du méthane en méthanol [28], l'oxydation de l'isobutane en acide méthacrylique (MAA) [29], et l'oxydation partielle du propane en acide acrylique (AA) [30]. L'oxygène moléculaire a d'abord été proposé comme agent oxydant. Cependant, il est apparu que l'utilisation d'O<sub>2</sub> (oxydant fort) conduit à une oxydation complète des hydrocarbures en CO<sub>x</sub>. Comme alternative à l'oxydant fort O<sub>2</sub>, le dioxyde de carbone, principal contributeur à l'effet de serre, a été proposé comme oxydant doux non traditionnel pour l'oxydation catalytique des alcanes légers [31-33]. L'utilisation du CO<sub>2</sub> comme oxydant doux à la place d'oxygène attire une attention considérable vu ces avantages d'augmenter la sélectivité des produits utilisables en industrie et d'éviter l'oxydation totale [34]. Cette approche devrait ouvrir la voie à de nouvelles technologies d'utilisation du CO<sub>2</sub>.

Dans cette première partie les hétéropolyacides H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (HPMo<sub>12</sub>), H<sub>4</sub>PMo<sub>11</sub>VO<sub>40</sub> (HPMo<sub>11</sub>V) et hétéropolysels (NH<sub>4</sub>)<sub>2.5</sub>Fe<sub>0.1</sub>H<sub>0.2</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (FePMo<sub>12</sub>) et (NH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>PMo<sub>11</sub>FeO<sub>39</sub>(H<sub>2</sub>O) (PMo<sub>11</sub>Fe) ont été préparés, caractérisés par différentes méthodes (FT-IR, UV-visible, MEB, XRD, TGA et la Voltamétrie cyclique) et les propriétés acide/base ont été évaluées en utilisant la décomposition de l'isopropanol. La performance catalytique des catalyseurs a été étudiée dans l'oxydation partielle du

toluène à des températures comprises entre 200 et 350°C à la pression atmosphérique en utilisant le dioxyde de carbone comme oxydant. Le mécanisme de réaction et la cinétique sont discutés. L'étude cinétique a été réalisée sur le catalyseur PMo<sub>11</sub>Fe à 200°C.

## II. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES CATALYSEURS DE KEGGIN

Il est bien établi que les propriétés essentielles d'un catalyseur, notamment l'activité catalytique, sélectivité et la stabilité thermique sont fortement liées aux conditions de leurs modes et conditions de préparations. Afin de mieux comprendre le fonctionnement catalytique, des tentatives de caractérisation des espèces actives en test par différentes techniques Infrarouge et UV-Visible pour la confirmation de la structure de Keggin, une méthode électrochimique voltamètre cyclique pour la confirmation du pouvoir redox suivis par la méthode microscopie électronique à balayage pour voir l'état de surface la porosité et la forme des grains du solide

### II.1 SYNTHÈSE DES ACIDES ET SELS DE KEGGIN (HPA)

Il existe différentes méthodes pour la préparation des catalyseurs à base d'acide hétéropolyanionique tels que : Méthode Tsigdinos [35], méthode hydrothermale [36], méthode sol-gel [37]. Les hétéropolyacides purs (H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, H<sub>4</sub>PMo<sub>11</sub>VO<sub>40</sub>), xH<sub>2</sub>O : ont été préparés de manière classique [35]. Le sel d'ammonium-fer ((NH<sub>4</sub>)<sub>2.5</sub>Fe<sub>0.1</sub>H<sub>0.1</sub>H<sub>0.2</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>) a été préparé en ajoutant une solution de carbonates d'ammonium (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> à une solution aqueuse de mélange de H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> et Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Le précipité a été séché à 50°C sous vide pendant 5h. Le protocole suivit est bien détaillé comme suivant :

#### II.1.1 SYNTHÈSE DE L'ACIDE H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, 12H<sub>2</sub>O (HPMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>)

L'acide phosphomolybdique H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, xH<sub>2</sub>O est préparé selon les méthodes décrites dans la littérature [37], le sel Na<sub>2</sub>HPMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> qui est synthétisé par réaction de molybdate de sodium (Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>) et d'acide ortho-phosphorique (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>). La réaction de formation de l'anion Keggin est :



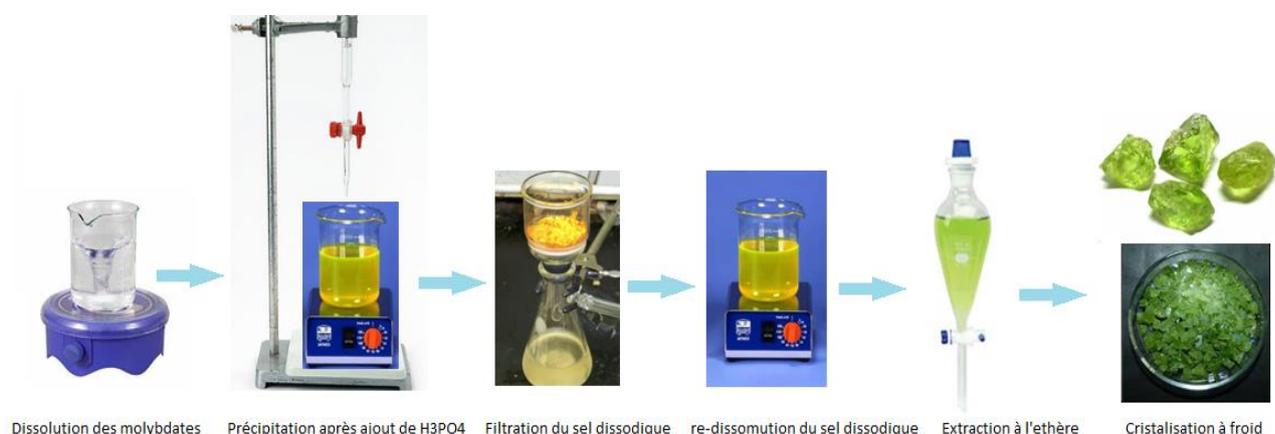
La synthèse du H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, 12H<sub>2</sub>O comporte deux étapes. Le premier est la préparation du sel Na<sub>2</sub>HPMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, x H<sub>2</sub>O, puis la deuxième étape consiste à isoler l'hétéropolyacide par extraction à l'éther.

➤ Première étape : Synthèse de Na<sub>2</sub>HPMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, 12 H<sub>2</sub>O.

Dissoudre 290,5 g de molybdate de sodium (Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, 2H<sub>2</sub>O) dans 420 ml d'eau distillée. Ajouter à la solution précédente : 6,8 ml d'acide phosphorique (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) ayant une pureté de 85% et une concentration de (C=14,8 M), un volume de 284 ml d'acide perchlorique(HClO<sub>4</sub>) de 70% de pureté et une concentration de (C=11,7 M). Le sel précipité de Na<sub>2</sub>HPMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, x H<sub>2</sub>O est ensuite refroidi à température ambiante puis filtré et séché à l'air.

➤ La deuxième étape : Extraction à l'éther

Dissoudre 250 g de Na<sub>2</sub>HPMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> dans 300 ml d'eau distillée acidifiée par un volume de 75 ml d'acide chlorhydrique (HCl) ayant une concentration (2M). Après cette étape, un volume de 400 ml d'éther est versé dans la solution obtenue pour la séparation des phases à l'aide d'une ampoule à décanter. Après la séparation, une phase lourde organique d'éther-acide-eau est récupérée par la suite une moitié de son volume en eau distillé est ajoutée et agiter à température ambiante pour entraîner l'évaporation de l'éther. La solution est laissée à repos pendant la phase de cristallisation à 4°C. Les cristaux formés après quelques jours sont récupérés par filtration et laissés sécher à l'air. On obtient enfin des cristaux jaune-vert.



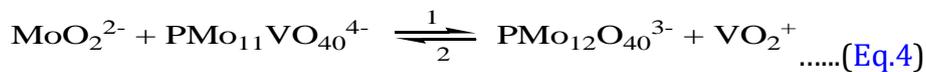
**Figure 1** : Etapes essentielles dans la synthèse des catalyseurs HPA de Keggin

### II.1.2 SYNTHÈSE DE L'ACIDE H<sub>4</sub>PMO<sub>11</sub>VO<sub>40</sub>, X H<sub>2</sub>O

L'acide 1-vanado 11-molybdophosphorique, H<sub>4</sub>PMO<sub>11</sub>VO<sub>40</sub> est synthétisé selon la méthode décrite dans la littérature [36,38-39]. Il s'agit d'une acidification par un acide fort avec un mélange stoechiométrique en vanadate / molybdate / phosphate, selon réaction générale suivante:



Après refroidissement, l'acide a été extrait sous forme d'éthérites (couche lourde). L'utilisation de l'éther lors de l'extraction sépare le mélange PMO<sub>11</sub>VO<sub>40</sub><sup>4-</sup> du reste de la solution, l'équilibre global est fortement déplacé dans la direction 1 :



Dans cette méthode, trois solutions sont préparées en parallèle (Solution 1, 2 et 3) :

**Solution 1 :** La solution est préparée selon les étapes suivantes : 12,2 g de métavanadate de sodium (NaVO<sub>3</sub>) ont été dissous dans 500 ml d'eau distillée chauffée. Après dissolution, une quantité de 17,8 g de mono-hydrogène-phosphate de sodium (Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, 2H<sub>2</sub>O) est ajoutée. En suite la solution obtenue a été refroidie à température ambiante.

**Solution 2 :** La solution 2 est préparée comme suivant : 246 g de molybdate de sodium (Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, 2H<sub>2</sub>O) ont été dissous dans 500 ml d'eau distillée à température ambiante.

**Solution 3 :** Une solution de 400 à 410 ml d'acide chlorhydrique concentré (32%, 12 M) a été préparée. Une fois que les trois solutions ont été préparées, la solution (1) a été rapidement acidifiée par une fraction de la solution (3) jusqu'à ce qu'une couleur pourpre apparaisse. Ensuite, la solution (2) a été ajoutée goutte à goutte à la solution précédente (solution 1 acidifiée par la solution 3). On l'a laissé refroidir à la température ambiante. L'acide H<sub>4</sub>PMO<sub>11</sub>VO<sub>40</sub> a été isolé par l'ajout de 400 ml d'éther au mélange de trois solutions. La solution obtenue a été décantée et les trois phases ont été obtenues :

Une phase lourde qui correspond à un complexe acide-éther-eau appelé "éthérite", elle a une couleur rouge très foncée, une deuxième phase aqueuse moyenne de couleur jaune clair, elle correspond au molybdate et en fin une troisième phase supérieure pour l'excès d'éther présent. L'éthérites récupérées était ajoutées à la moitié de son volume en eau. En agitant à température ambiante, l'excès d'éther s'évapore pendant une dizaine

d'heures. La solution refroidie est laissée se cristalliser à (4°C). Après quelques jours, des cristaux rouges se sont déposés ; ils sont ensuite recueillis sur du verre de montre pour sécher à l'air libre, les cristaux rouges s'efflorescent et en s'hydratant avec 13 molécules d'eau, des cristaux jaune-orange apparaissent à la fin.

### II.1.3 SYNTHÈSE DU SEL (NH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>PMO<sub>11</sub>FeO<sub>39</sub>, xH<sub>2</sub>O

Ce type hétéropolysels (PMO<sub>11</sub>FeO<sub>39</sub>)<sup>4-</sup> a été préparé selon la méthode décrite dans la littérature [40-41]. Cette méthode consiste à ajouter un mélange de nitrate de fer, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (1M) et HNO<sub>3</sub> (0,5 M) à une solution de molybdates d'ammonium à 0°C. Le sel précipité immédiatement par l'addition de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>. La Procédure de synthèse est la suivante : Une quantité de 48,75 g des molybdates d'ammonium est dissoute dans 250 ml d'eau distillée à 50°C, afin d'éviter la formation de 6-molybdoférate, la synthèse s'effectue à 0°C. Cette synthèse est simplement résumée dans les étapes suivantes :

\*Préparer un mélange de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (1M), HNO<sub>3</sub> (0,5 M) et Fe (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (1M).

\*Placer le mélange dans la solution préparée de paramolybdate d'ammonium à 0°C.

\*Ajouter NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, le sel désiré précipite immédiatement.

### II.1.4 SYNTHÈSE DU SEL (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>FePMO<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, xH<sub>2</sub>O

La méthode de préparation des HPA de Keggin dopés au fer est décrite dans la littérature [42], le métal de transition (fer) est ajouté sous forme de nitrate (20 mL de solution aqueuse contenant 2,02 g de Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) à une solution d'acide H<sub>3</sub>PMO<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (50 mL contenant une masse de 0,226 g à température ambiante. Une solution de NH<sub>4</sub>Cl (0,08 mol.L<sup>-1</sup>)), sont lentement ajoutées au rapport stœchiométrique à 50°C. Le précipité formé est séché sous vide à 50°C sous agitation continue. Il est ensuite récupéré en tant que sel sans autres lavages, il est conservé dans l'étuve.

## II.2 CARACTÉRISATION DES CATALYSEUR DE KEGGIN

### II.2.1 CONFIRMATION DE LA STRUCTURE DE KEGGIN

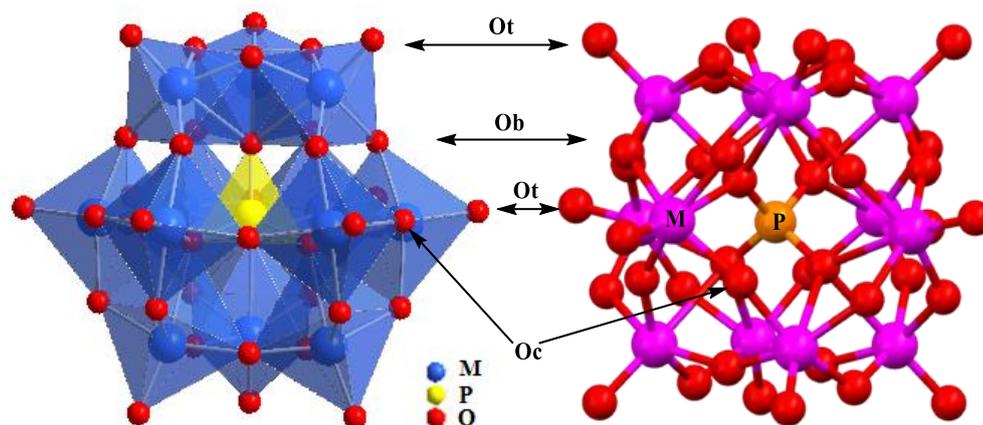
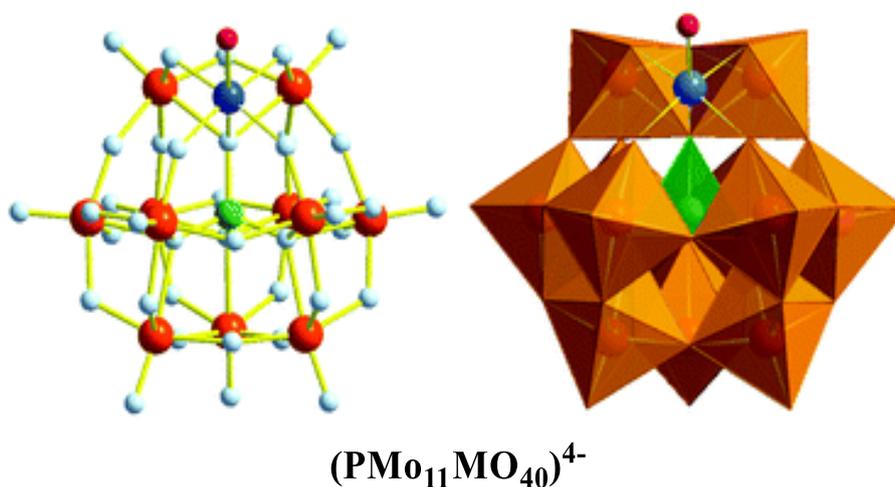
La structure de Keggin est confirmée par la présence des quatre fréquences de vibration caractéristiques de l'anion de Keggin dans le domaine infrarouge ainsi par la

nature des liaisons métalliques observées dans l'UV-visible Métal oxygène (M=O) et Métal-oxygène-Métal (M-O-M).

### II.2.1.1 ANALYSE INFRA-ROUGE

Des spectres infrarouges à transformée de Fourier (FT-IR) des hétéropolycomposés ont été obtenus dans la gamme située entre 400-4000 cm<sup>-1</sup> en utilisant un spectromètre Shimadzu FTIR-8400. Les spectres IR de tous les composés sont représentés dans la [figure 3](#). Les bandes caractéristiques de la structure de Keggin sont observées dans la région de 1100-500cm<sup>-1</sup> ce qui correspond aux données de la littérature [41], des bandes de vibration anioniques de Keggin observées à 1065, 961, 864 et 789 cm<sup>-1</sup>, sont attribuées respectivement aux bandes P-Oa, Mo=Ot, Mo-Ob-Mo inter-octaédriques et Mo-Oc-Mo intra-octaédriques. Les spectres FT-IR présentés sur la [figure 3](#), montrent un déplacement de la bande P-Oa d'une valeur égale à 40 cm<sup>-1</sup> pour le catalyseur PMo<sub>11</sub>V et de 24 cm<sup>-1</sup> pour le catalyseur PMo<sub>11</sub>Fe, le résultat montre clairement que les ions de vanadium et de fer sont insérés en position octaédrique dans l'acide PMo<sub>12</sub> pour substituer un atome de molybdène. Il n'y a pas de différence apparente entre les spectres PMo<sub>12</sub> et FePMo<sub>12</sub>, on peut noter d'après les résultats que la structure primaire de Keggin reste inaltérée même lorsque les protons formant l'hétéropolyacide H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub> sont substitués par des cations ammonium ou fer, la seule différence apparente dans les spectres du sel FePMo<sub>12</sub>, c'est l'intensité élevée des bandes de vibration comparées à celles de l'HPA acide phospho-molybdique.

La bande d'absorption aux alentours de 1600 cm<sup>-1</sup> indique la présence d'ions oxonium (H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>) ou plus probablement d'ions di-oxonium (H<sub>5</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>). La bande à 1420 cm<sup>-1</sup> a été assignée à la vibration de la liaison N-H. Les bandes caractéristiques les plus importantes attribuées à la structure de Keggin sont celles des vibrations métal-oxygène telles que :  $\nu_{\text{Mo}=\text{O}_t}$  entre 960-990 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_{\text{Mo}-\text{O}_b-\text{Mo}}$  entre 870-900 cm<sup>-1</sup> et la vibration  $\nu_{\text{Mo}-\text{O}_c-\text{Mo}}$  située entre 760-810 cm<sup>-1</sup>, la fréquence  $\nu_{\text{P}-\text{O}_a}$  aux voisinage de 1060-1080 cm<sup>-1</sup>

L'anion (PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>)<sup>3-</sup>(PMo<sub>11</sub>VO<sub>40</sub>)<sup>4-</sup>**Figure 2** : Structure des HPA de Keggin

Les spectres IR des composés synthétisés sont caractéristiques de la structure de Keggin. Les bandes aux voisinages de 962, 871 et 786 cm<sup>-1</sup> sont attribuées respectivement aux vibrations métal-oxygène  $\nu$  Mo=Ot,  $\nu$  Mo-Ob-Mo et  $\nu$  Mo-Oc-Mo [23]. La fréquence de vibration de Mo-Ob-Mo est plus élevée que celle de Mo-Oc-Mo, car la liaison est plus tendue (l'angle de liaison de Mo-Ob-Mo est de 150° alors que celui de Mo-Oc-Mo est de 120°) [24]. La substitution d'un atome de molybdène par un atome de vanadium ou par un atome de fer modifie légèrement le spectre de vibration en diminuant la symétrie du polyanion, ce qui explique le soulèvement partiel de la dégénérescence du tenseur PO<sub>4</sub><sup>-</sup> [25]. Il existe cependant pour l'ion PMo<sub>11</sub>VO<sub>40</sub><sup>4-</sup> un épaulement de la bande P-Oa (1060

$\text{cm}^{-1}$ ) à  $1063 \text{ cm}^{-1}$  [26] (figure 3), ces phénomènes ne sont pas observés dans le spectre de l'ion  $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ . Ce changement de fréquence de vibration de type  $\nu$  M-O est principalement dû à l'augmentation de la charge négative totale de l'ion Keggin. Cette charge est répartie uniformément sur tous les atomes d'oxygènes. Dans les cas où fer ( $\text{Fe}^{3+}$ ) est introduit comme métal de coordination dans le composé  $(\text{NH}_4)_4\text{PMo}_{11}\text{FeO}_{39}$ , la fréquence de vibration de la bande P-O passe de  $1060$  à  $1045 \text{ cm}^{-1}$  (tableau 1). Ceci est dû à la diminution de l'interaction anion-anion [24] et à l'augmentation de la charge négative totale d'anion répartie sur l'oxygène terminal [22].

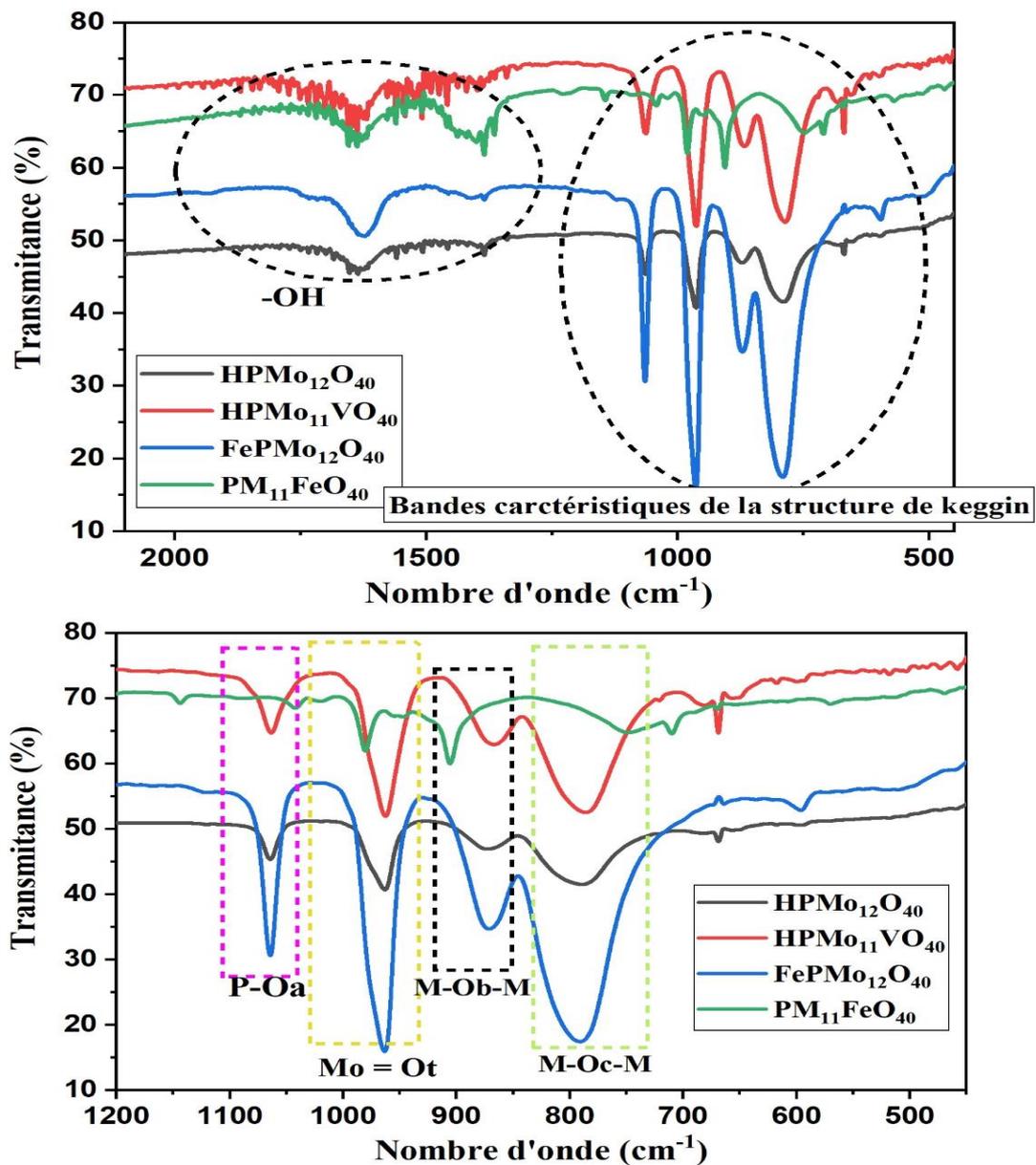


Figure 3: Spectre Infra-Rouge des catalyseur de Keggin

L'allure générale du spectre infrarouge de hétéropolysel (NH<sub>4</sub>)<sub>2.5</sub>Fe<sub>0.1</sub>H<sub>0.4</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, xH<sub>2</sub>O est identique à celle de l'acide correspondant H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (figures 3). La présence de l'ion ammonium et de l'ion métallique Fe<sup>3+</sup> à la place des ions hydroxonium (H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>) dans la structure ne modifie pas les bandes de vibration caractéristiques de la structure de Keggin. La bande observée à 1400 cm<sup>-1</sup> dans le cas du H<sub>4</sub>PMo<sub>11</sub>FeO<sub>40</sub> est attribuée au nitrate.

**Tableau 1 :** Principales bandes d'adsorption IR des HPA de Keggin.

Catalyseurs	$\nu$ P-O <sub>a</sub>	$\nu$ M-O <sub>t</sub>	$\nu$ M-O <sub>b</sub> -M	$\nu$ M-O <sub>c</sub> -M
H <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	1060	962	879	789
H <sub>4</sub> PMo <sub>11</sub> VO <sub>40</sub>	1063	962	872	781
(NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Fe PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	1064	962	871	790
(NH <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> PMo <sub>11</sub> FeO <sub>39</sub>	1045	980	904	744

### II.2.1.2 ANALYSE UV-VISIBLE

Les spectres UV-visible ont été enregistrés à l'aide un spectrophotomètre à balayage UV-visible (Shimadzu UV-2100PC). Des solutions diluées entre 10<sup>-3</sup> et 10<sup>-5</sup> M sont préparées à partir de la dissolution de l'hétéropolycomposé dans l'acétonitrile (400 ml). Les analyses UV-visible sont réalisées à la température ambiante. Dans l'UV proche, les spectres électroniques des polyoxométalates de type Keggin montrent deux bandes d'absorption aux alentours de 220 nm et 300 nm (Figure 4). Ces bandes sont attribuées au transfert de charge oxygène métal. Selon la littérature [41], ces bandes sont attribuées respectivement aux liaisons Mo=Ot et Mo-Ob/Oc. Lorsque la concentration diminue, ces bandes disparaissent graduellement, indiquant que le polyanion se décompose avec la dilution (Figure 4).

**Tableau 2 :** Bandes d'absorption UV observées dans les HPA de Keggin étudiés

Catalyseurs	$\lambda$ max (nm)	
	Mo= Ot	Mo- Ob
H <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	237	310
H <sub>4</sub> PMo <sub>11</sub> VO <sub>40</sub>	237	311
(NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Fe PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	237	310
(NH <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> HPMo <sub>11</sub> FeO <sub>39</sub>	237	311

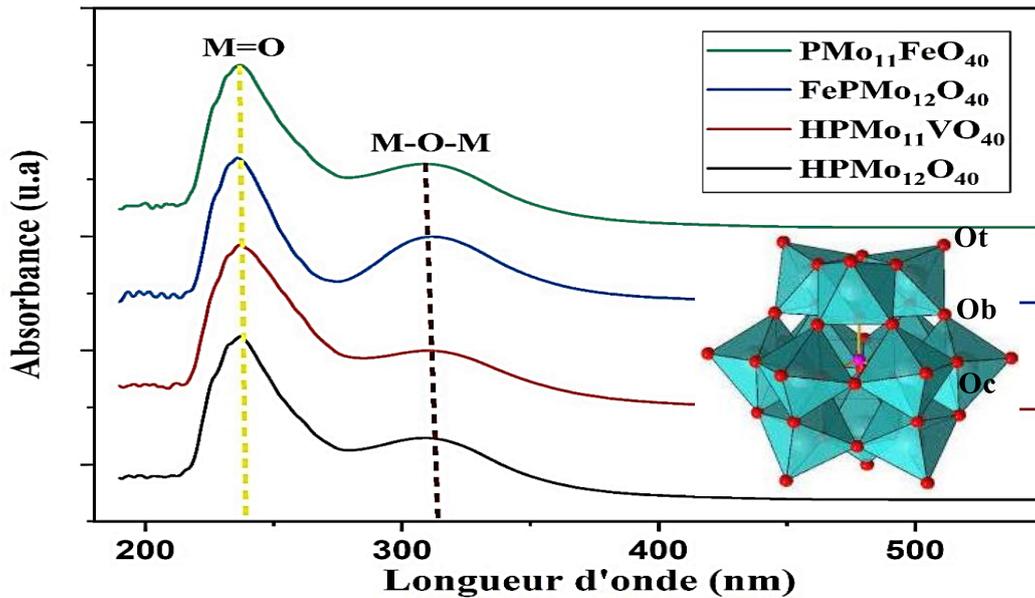


Figure 4 : Spectres UV des catalyseurs de Keggin

## II.2.2 DIFFRACTION DES RAYON (XRD)

Les diagrammes de diffraction des rayons X (DRX) ont été obtenus sur un diffractomètre Siemens "D5000" avec rayonnement Cu K $\alpha$ . Les diffractogrammes ont été enregistrés à un angle de Bragg  $2\theta = 5-45^\circ$  avec une vitesse de balayage de  $5^\circ/\text{min}$ .

L'analyse DRX nous permet directement de différencier entre les acides et les hétéropolysels de type Keggin. Dans le cas des acide les phases se cristallisent dans deux domaines à  $2\theta = 5$  à  $10^\circ$  et à  $2\theta = 25$  à  $35^\circ$ , par contre dans le cas des sels, les phases cristallisées se trouvent dans un seul domaine à  $2\theta = 25$  à  $35^\circ$ .

Comme le montre la [figure 5](#), les diffractogrammes de HPMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> et du HPMo<sub>11</sub>VO<sub>40</sub> sont similaires et correspondent aux spectres de DRX de la structure de Keggin. Les acides HPMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> et HPMo<sub>11</sub>VO<sub>40</sub> cristallisent dans le système triclinique à température ambiante, avec les paramètres de maille,  $a = 14,10 \text{ \AA}$ ,  $b = 14,13 \text{ \AA}$ ,  $c = 13,39 \text{ \AA}$ ,  $\theta = 112,1^\circ$ ,  $\theta = 109,8^\circ$ ,  $\theta = 60,73^\circ$  et  $a = 14,04 \text{ \AA}$ ,  $b = 10,006 \text{ \AA}$ ,  $c = 13,55 \text{ \AA}$  et  $\theta = 112^\circ$ ,  $\theta = 109,58^\circ$ ,  $\theta = 60,72^\circ$  respectivement. Le diffractogramme du sel FePMo<sub>12</sub> illustré sur la [figure 5](#), met en évidence l'existence d'une seule phase cristallographique avec des raies de diffractions typiques d'une phase cubique (pic intense correspondant au plan [222]) (groupe spatial I m3) avec  $a = b = c = 11,6812$ ,  $Z = 2$ . L'analyse aux rayons X du second sel (NH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>PMo<sub>11</sub>Fe(H<sub>2</sub>O) O<sub>39</sub>, xH<sub>2</sub>O a montré que ce dernier se cristallise dans le système

monoclinique avec un groupe d'espace P 21/c, et les paramètres de maille,  $a = 20\ 07210$  Å,  $b = 11\ 55938$  Å,  $c = 18\ 77828$  Å,  $\theta = 95\ 664^\circ$  et  $Z = 2$ .

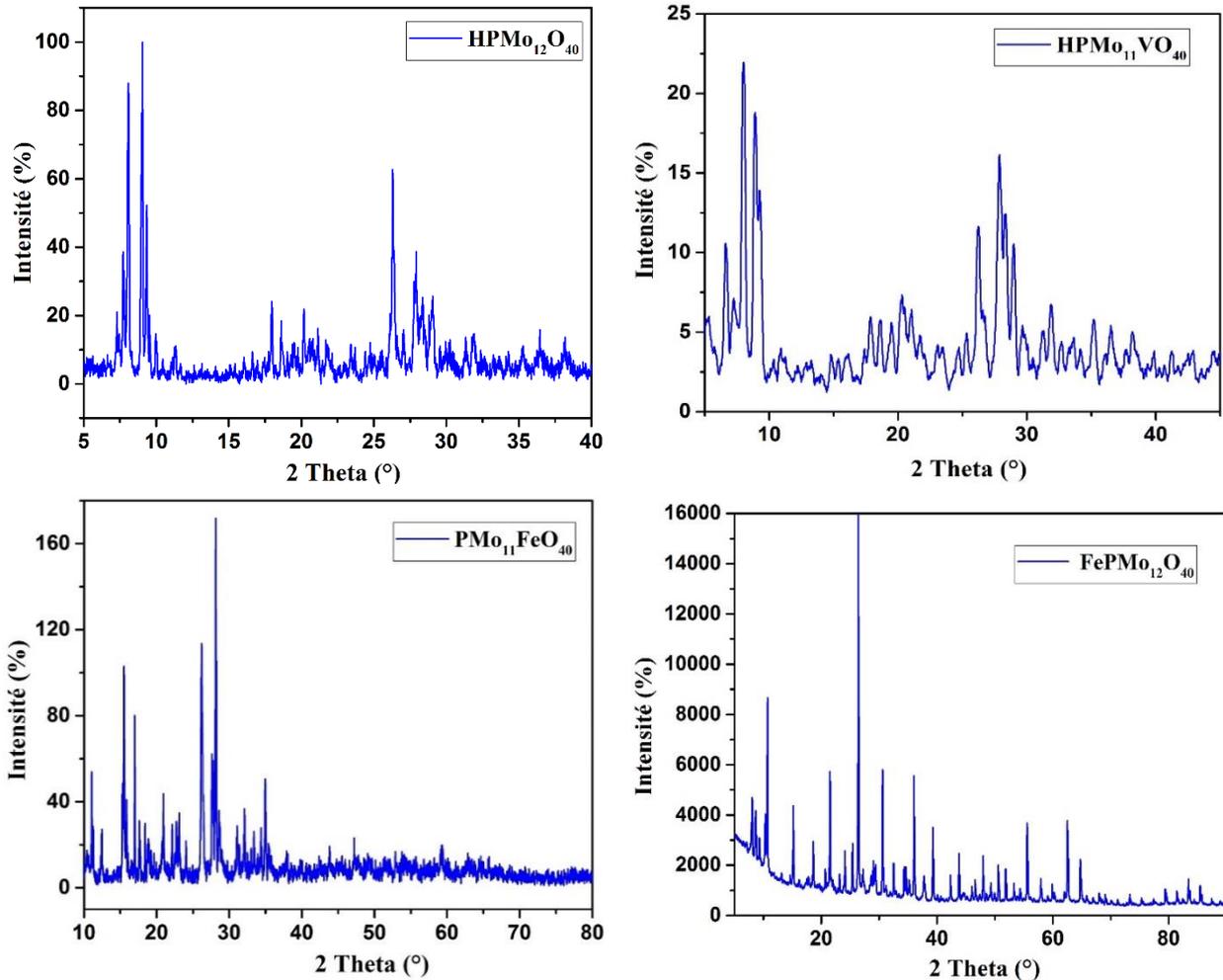
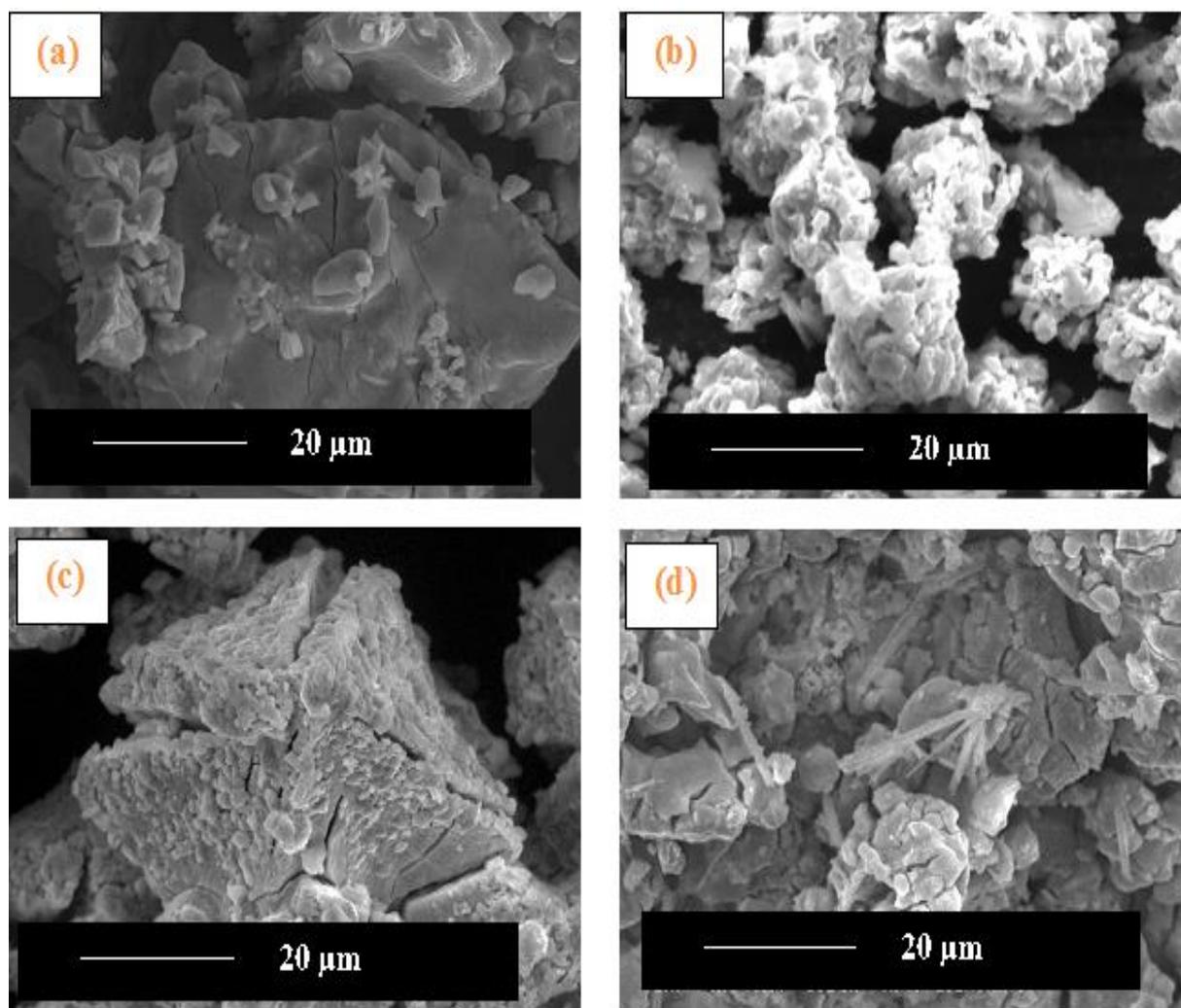


Figure 5 : Diffractogrammes des catalyseurs HPA de Keggin

### II.2.3 ANALYSE MICROSCOPIE ELECTRONIQUE À BALAYAGE (MEB)

Les différentes morphologies déterminées par microscopie électronique à balayage des catalyseurs d'hétéropolycomposés sont illustrées dans la figure 6. Ces images montrent que la morphologie des surfaces des catalyseurs dépend de la composition des hétéropolycomposés. Les textures des composés  $FePMo_{12}$  et  $PMo_{11}Fe$  sont très proches, par ailleurs les deux catalyseurs présentent une structure Rose de sable. Les particules de  $HPMo_{12}$  diffèrent de celles de  $HPMo_{11}V$  en composition ainsi qu'en morphologie, les échantillons des deux catalyseurs contiennent des particules de taille et de forme non uniformes et hétérogène.



**Figure 6 :** Microscopie électronique à balayage de : a)  $\text{HPMo}_{12}$  ; b)  $\text{FePMo}_{12}$  ;  
c)  $\text{HPMo}_{11}\text{V}$  ; d)  $\text{PMo}_{11}\text{Fe}$

#### II.2.4 ANALYSE VOLTAMPEROMETRIQUE

La voltampérométrie (Voltamétrie cyclique) est utilisée pour étudier les propriétés oxydo-réductrice des hétéropolyanions. L'anion de Keggin, est capable d'accepter réversiblement jusqu'à six électrons sur les atomes de vanadium, de molybdène ou de tungstène, ils ont donc un potentiel oxydant. Le potentiel de réduction des HPA ont été déterminés par des méthodes électrochimiques pour mettre en évidence l'effet de la substitution des protons, de l'atome addenda et de l'hétéroatome. Les potentiels de réduction des catalyseurs HPA pourraient être corrélés avec l'électronégativité des atomes substitués. La substitution partielle ou totale des

hydrogènes par d'autre élément augmente considérablement la réduction des HPA. Cependant, la substitution de plusieurs métaux électropositifs dans la structure de Keggin diminue le potentiel de réduction. Ce travail montre comment on peut estimer ou de prévoir les possibilités de réduction de catalyseurs HPA de type Keggin. Une carte des potentiels de réduction des catalyseurs HPA a été créée pour fournir une base de conception dans la recherche de procédés d'oxydation catalytique utilisant les HPA.

L'analyse voltampérométrique des catalyseurs étudiés est réalisée à l'aide de 03 électrodes immergées dans un électrolyte contenant les ions des HPA dissous dans un solvant (acétonitrile +H<sub>2</sub>O) 10<sup>-3</sup>M.

La [figure 7](#), montre un voltammogramme cyclique de 0,50 mM [PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sup>3-</sup> anion dans l'acétonitrile / eau (rapport 1 / 1 par volume), en utilisant une électrode rotative en carbone vitreux. On a obtenu une onde d'oxydoréduction à un électron en trois étapes avec des potentiels d'oxydoréduction à demi vague, E<sub>mid</sub> de -0,75, -0,4 et -0,05 V attribué à la réduction successif du molybdène, où  $E_{1/2} = (E_{pc} - E_{pa}) / 2$  ; E<sub>pc</sub> et E<sub>pa</sub> sont respectivement les potentiels cathodiques et anodiques de pic.

Sur le voltampérogramme de l'acide H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> représenté sur la [figure 7](#), nous observons deux ondes de réduction à -0,05 et -0,4 V / SCE, elles correspondent à la réduction d'une paire d'atomes de molybdène.



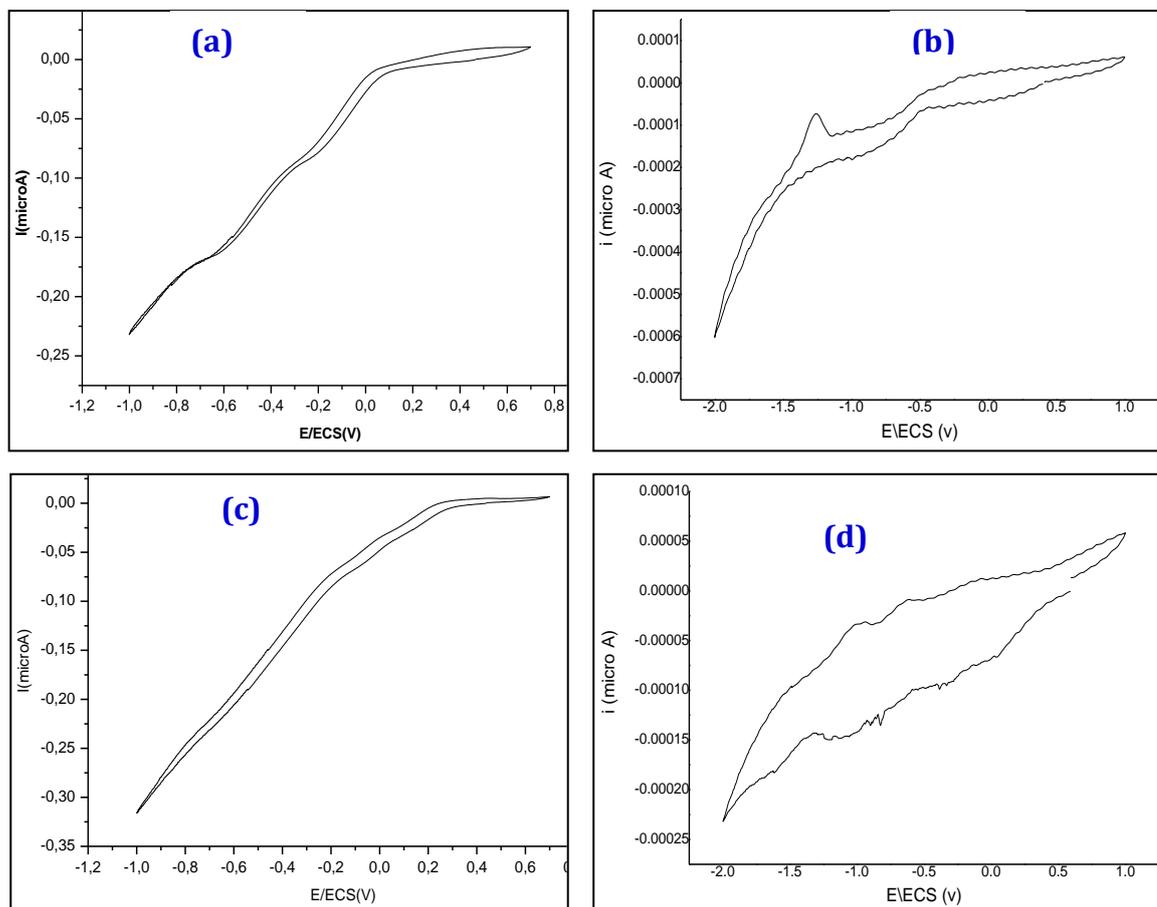
Ces vagues sont caractéristiques de l'ion PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub><sup>3-</sup>. Le potentiel de réduction des demi-vagues pour tous nos catalyseurs est  $E_{1/2} = -0,075$  V.

Le même résultat est observé avec l'hétéropolyomolybdate de fer substitué (FePMo<sub>12</sub>). Les études de voltampérométrie cyclique de HPMo<sub>11</sub>V et PM<sub>11</sub>Fe ont été particulièrement instructives. Les [figures 7 \(c et d\)](#) montrent des voltammogrammes cycliques typiques pour les anions (HPMo<sub>11</sub>VO<sub>40</sub>)<sup>4-</sup> et (PMo<sub>11</sub>FeO<sub>39</sub>)<sup>7-</sup> :



Le nombre de processus redox identifiés et les valeurs des potentiels de pic sont assez similaires. Il se compose d'un système réversible à un électron à -0,11 et -0,7 V pour le HPMo<sub>11</sub>V et le PMo<sub>11</sub>Fe respectivement, attribué aux couples vanadium (V/IV), fer (III/II) et molybdène (VI/V, V/VI), respectivement, et suivi de trois pics redox réversibles à -0,90, -1,61 et -1,8 V pour le PMo<sub>11</sub>V et à -0,85, -1,68 et -1,76 V pour le PMo<sub>11</sub>Fe. Les propriétés redox des hétéropolycomposés de type Keggin peuvent varier sur une large gamme en modifiant la composition chimique. En fait, les propriétés d'acceptation des

électrons de l'anion Keggin sont importantes pour la catalyse oxydative lorsque les mécanismes de transfert d'électrons sont prédominants. Dans d'autres cas, c'est la labilité de certains atomes d'oxygènes terminaux ou la possibilité d'être impliqués dans des réactions de complexations qui en font de bons catalyseurs de l'oxydation des hydrocarbures



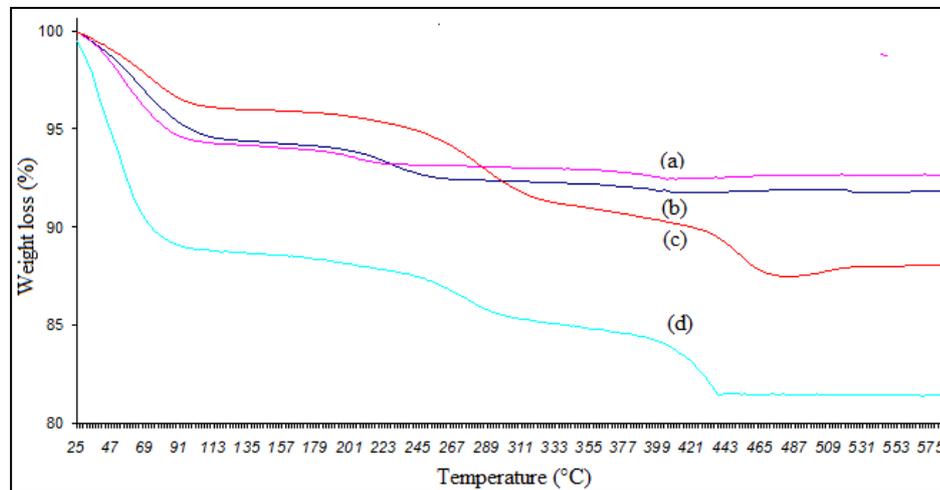
**Figure 7 :** Voltamétrie cycliquedes des HPA (a)  $HPMo_{12}$ ; (b)  $FePMo_{12}$  ; (c)  $HPMo_{11}V$  et (d)  $PMo_{11}Fe$ .

### II.2.5 ANALYSE THERMOGRAVIMÉTRIQUE (ATG)

La stabilité thermique des hétéropolycomposés a été étudiée avec un appareil TG-DTA. Une masse de 92,20 mg de poudre a été placée dans un port-échantillon (creusets), le chauffage est porté jusqu'à 600 °C sous un flux d'air (80 ml/min), avec une montée en température de 5°C/min

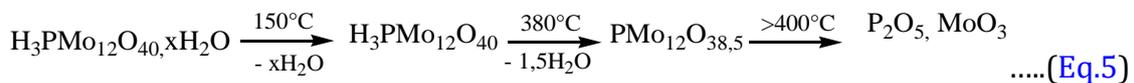
Les profils ATG des polyoxométallates sont illustrés dans la [figure 8](#). La température à laquelle commence leur dégradation dépend du nombre de protons et de

la composition des polyoxométalates. On peut observer que la perte de masse s'est produite en deux étapes, dans le cas des échantillons HPMo<sub>12</sub>, HPMo<sub>11</sub>V et FePMo<sub>12</sub> et en trois étapes dans le cas du composé PMo<sub>11</sub>Fe. La première perte de masse à basse température (<120°C) correspond à la libération de l'eau physisorbée (12 à 13 molécules d'H<sub>2</sub>O), et la seconde perte de masse, entre 120 et 380°C, qui résulte l'élimination des trois ou quatre protons acides associés à 1,5 ou 2 atomes d'oxygène de la structure des POMs de type de Keggin cela entraîna la formation d'un anhydride [42]. La décomposition totale de polyoxométallate correspond à un mélange d'oxyde tel que le trioxyde de molybdène (MoO<sub>3</sub>), le pentoxyde de phosphore (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) et le pentoxyde de vanadium (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), confirmé par diffraction des rayons X et par la spectroscopie IR.



**Figure 8:** Les profils ATG des catalyseurs de keggin (a): HPMo<sub>12</sub>; (b): HPMo<sub>11</sub>V; (c): FePMo<sub>11</sub>; (d): PMo<sub>11</sub>F

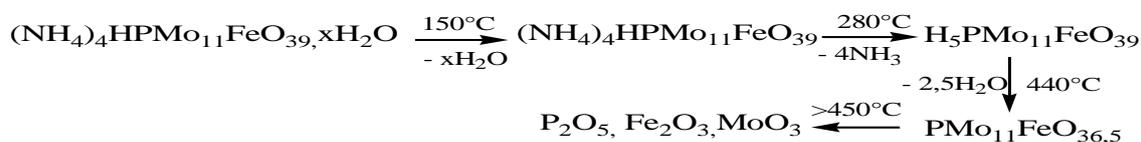
La décomposition totale de ce précurseur pendant le traitement thermique à l'azote peut être décrit par les réactions suivantes :



**Schéma 3 :** Décomposition thermique de H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> et H<sub>4</sub>PMo<sub>11</sub>VO<sub>40</sub>

Le PMo<sub>11</sub>Fe présente une meilleure stabilité (Figure 8). On sait que les pertes masse de (NH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>PMo<sub>11</sub>FeO<sub>39</sub> commence à 175 °C et implique trois étapes dans le processus de transformation de (NH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>PMo<sub>11</sub>FeO<sub>39</sub> en mélanges oxydes P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MoO<sub>3</sub> et Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, situés à environ 150, 280 et 450°C. Le premier pic est associé à l'élimination de l'eau du

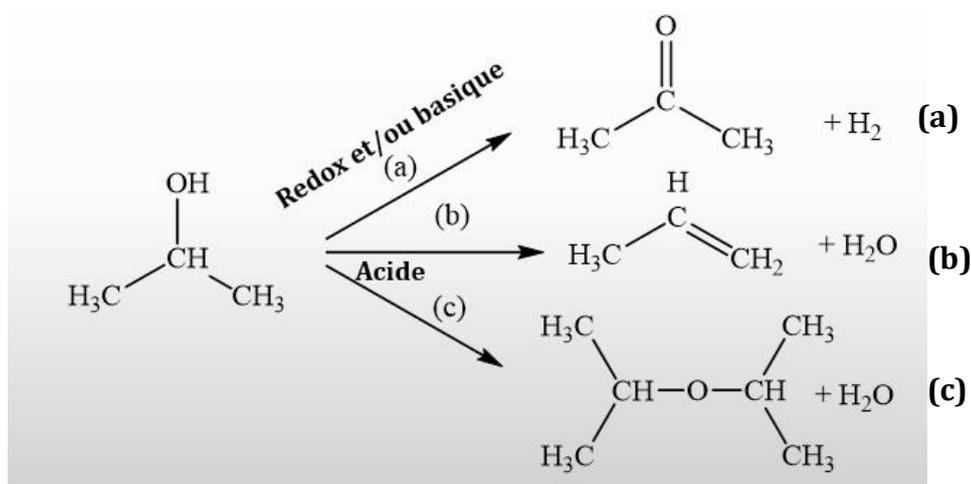
polyoxométalate. Le pic principal observé à 250 °C correspond à la perte d'eau de constitution. Le troisième pic peut être lié à la décomposition des cations d'ammonium en ammoniac et peut s'expliquer comme suit :



**Schéma 4** : Décomposition thermique du (NH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>HPMo<sub>11</sub>Fe

## II.2.6 TEST D'ACIDITE DES CATALYSEURS DE KEGGIN

Les tests de décomposition de l'isopropanol sont utilisés pour connaître des informations sur les propriétés acido-basiques des hétéropolyanions. Les tests d'acidités sont effectués à la pression atmosphérique, dans un réacteur conventionnel au lit fixe à un flux continu, en utilisant 0,2 g de catalyseur. L'azote est utilisé comme gaz porteur de l'isopropanol avec un débit de 50 mL/min. Les produits de la réaction ont été analysés par la chromatographie en phase gazeuse, à l'aide d'un chromatographe équipé de 2 détecteurs FID et TCD. La décomposition de l'isopropanol en phase gazeuse est une réaction sonde importante, car la sélectivité du produit dépend de la concentration en surface des sites redox, basiques et acides [43]. Les sites redox ou/et basiques forts produisent la propanone par réaction de déshydrogénation (a), tandis que les sites acides donnent naissance au propène (b) et au di-isopropyléther (c), [44] par des réactions de déshydratation (b, c).



**Schéma 5** : Réaction de décomposition de l'isopropanol sur les catalyseurs de Keggin

Les résultats de décomposition de l'isopropanol sur les catalyseurs de Keggin comme catalyseurs en fonction de la température de la réaction sont présentés dans le [tableau 3](#). Il est clair que HPMo<sub>11</sub>V et HPMo<sub>12</sub> sont les catalyseurs les plus actifs. L'activité élevée peut être corrélée à l'augmentation de l'acidité de surface associée à la présence des protons dans la structure de Keggin.

Le propène est le principal produit de la réaction en présence des catalyseurs HPMo<sub>12</sub>, HPMo<sub>11</sub>V et FePMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, cependant, on observe également que, lorsque les protons des acides partent, ils sont partiellement échangés par des cations Fe<sup>3+</sup> et NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (NH<sub>4</sub>FePMo<sub>12</sub>), l'activité à l'état stationnaire des acides correspondants augmente. Ceci peut être attribué à l'hydrolyse partielle du polyanion pendant la préparation, qui a formé des cations H<sup>+</sup> faiblement acide. Au contraire, lorsque le fer est en position anionique (PMo<sub>11</sub>Fe), l'activité initiale diminue, entraînant une conversion relativement inférieure à celle du fer en position cationique (FePMo<sub>12</sub>). Cette diminution est attribuée à la diminution du nombre et de la force des sites acides du catalyseur. La présence d'espèces redox Mo<sup>IV</sup>/Mo<sup>VI</sup>, V<sup>V</sup>/V<sup>IV</sup> et Fe<sup>III</sup>/Fe<sup>II</sup> dans les catalyseurs peuvent contribuer à la déshydratation et à la déshydrogénation de l'isopropanol.

**Tableau 3** : Activité catalytique des catalyseurs à différentes températures dans la décomposition de l'isopropanol.

Catalyseurs	T (°C)	Conversion (%)	Produits Sélectivités (%)		
			Propylène	Di-isopropylether	Acétone
H <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	100	17	60	30	10,0
	150	60	80	13	7,0
	200	90	92	4,0	4,0
H <sub>4</sub> PMo <sub>11</sub> VO <sub>40</sub>	100	19	56	16	28
	150	65	84	6,0	10
	200	97	90	2,0	8,0
FePMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	100	10	72	20	8,0
	150	80	90	9,0	1,0
	200	95	98	1,0	1,0
PMo <sub>11</sub> FeO <sub>39</sub>	100	5,0	15	5,0	80
	150	32	35	3,0	62
	200	45	69	1,0	30

### III. REACTIVITE DES HPA DE KEGGIN DANS LA REACTION D'OXYDATION PARTIELLE DU TOLUENE PAR LE CO<sub>2</sub>

Les tests catalytiques ont été réalisés à la pression atmosphérique dans un réacteur tubulaire en verre à lit fixe à flux continu avec 1 g de catalyseur prétraité sous courant d'azote (2 L/h) pendant 1 h à la température de réaction. Le flux de dioxyde de carbone (2 L/h) était saturé de toluène (50 Torr). L'oxydation du toluène a été effectuée à des températures relativement basses, 250-350°C. Le mélange réactionnel (toluène, benzaldéhyde, benzène, alcool benzylique, méthane et CO) a été analysé par chromatographie en phase gazeuse (DTC et FID CG, Shimadzu 14B) équipé de colonnes de moléculaire Seive 5A et Porapak QS.

#### III.1 EFFET DE LA TEMPÉRATURE DE RÉACTION

L'effet de la température de réaction sur l'oxydation partielle du toluène sur les polyoxométalates a été estimé à 250, 300 et 350°C. La conversion du toluène et la sélectivité du produit dans une atmosphère de CO<sub>2</sub> sont représenté dans le [tableau 4](#). La conversion du toluène a augmenté avec l'augmentation de la température pour tous les catalyseurs. Cependant, les températures élevées favorisent également un processus parallèle indésirable, la réaction de dés-alkylation (benzène et méthane) qui réduit la sélectivité du produit souhaité (alcool benzylique ou benzaldéhyde).

**Tableau 4 :** Effet de la température sur la réaction sur l'oxydation partielle du toluène

Catalyseurs	T <sub>R</sub> (°C)	Conversion (%)	Sélectivité des Produits (%)		
			C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>2</sub> OH	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CHO
H <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	250	07,0	37	--	63
	300	14,5	51	--	49
	350	52,3	64	--	36
H <sub>4</sub> PMo <sub>11</sub> VO <sub>40</sub>	250	06,1	12	08	80
	300	16,4	18	10	72
	350	54,7	31	02	67
FePMo <sub>12</sub>	250	14,0	39	21	40
	300	31,0	51	19	30
	350	55,1	61	18	21
PMo <sub>12</sub> Fe	200	5,0	30	65	5,0
	250	26,0	25	50	25
	300	44,40	20	32	48
	350	75,40	19	15	66

Dans la réaction avec le catalyseur H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, la conversion du toluène a augmenté de 7 à 52,3% avec l'augmentation de la température de réaction de 250 à 350°C. La sélectivité du benzaldéhyde a diminué de 63 % à 36,0 % dans le domaine de température étudiée, tandis que celle du produit de dés-alkylation a augmenté de 37% à 64 %. Par conséquent, des températures plus élevées favorisent la dés-alkylation du toluène et la formation de plus faibles quantités de benzaldéhyde. La substitution de l'ion Mo par l'ion V dans HPMo<sub>12</sub> a montré une conversion similaire à HPMo<sub>12</sub> sur toute la gamme de température étudiée, mais l'acide HPMo<sub>11</sub>V est plus sélective vis-à-vis du benzaldéhyde (sélectivité de 80-67%), l'alcool benzylique a également été observé comme produit mineur. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par d'autres auteurs qui ont démontré que l'utilisation de polyoxométalates contenant du vanadium améliore les performances catalytiques des catalyseurs (conversion et sélectivité) comme dans le cas de l'oxydation des isobutanes [29,45]. D'autre part, on a signalé que les espèces V<sup>5+</sup> et V<sup>4+</sup> sont probablement les sites actifs de l'oxydation sélective du toluène en benzaldéhyde [46]. Dans le cas du H<sub>4</sub>PMo<sub>11</sub>VO<sub>40</sub>, la réduction de V<sup>5+</sup> à V<sup>4+</sup> est très rapide, ce qui conduit à une stabilité de la sélectivité du benzaldéhyde dès le début de la réaction. Ceci concorde avec l'obtention des résultats par Cavani et al, dans la réaction d'oxydation de l'isobutane [47], la présence de vanadium accélérera la réduction du composé, ce qui suggère que les espèces V<sup>4+</sup> agissent en tant qu'espèces réductrices de Mo<sup>6+</sup>, ce qui mène aux espèces Mo<sup>5+</sup> et V<sup>5+</sup>. Dans la réaction avec le catalyseur FePMo<sub>12</sub> (tableau 4), la conversion du toluène est similaire à celle observée avec le catalyseur HPMo<sub>12</sub>. La sélectivité du benzaldéhyde à la température de réaction de 250 °C est inférieure à 40 %, elle diminue lorsque la température de la réaction augmente, elle passe de 40% à 250°C pour atteindre 21% à 350 °C. Toutefois, la sélectivité de l'alcool benzylique reste constante dans la plage de 250 à 350°C. Une plus grande sélectivité en benzène est observée à toutes les températures de réaction, elle passe de 39% à 61% lorsque la température de la réaction passe de 250°C à 350°C. Les résultats obtenus indiquent que la sélectivité du benzène augmente avec l'augmentation de la température et de l'acidité du catalyseur, par ailleurs la surface du catalyseur FePMo<sub>12</sub> présente des sites acides forts, ce qui est évident de favoriser le processus de désalkylation au détriment de la déshydrogénation. Ces résultats sont en bon accord avec ceux observés dans la réaction de décomposition de l'isopropanol, le catalyseur FePMo<sub>12</sub> conduit sélectivement à la formation du propène. Des résultats similaires sont obtenus sur le catalyseur PMo<sub>11</sub>Fe, présentés dans le tableau 2, l'alcool

benzylique, le benzaldéhyde et le benzène ont été obtenus. En général, sur le catalyseur PMo<sub>11</sub>Fe, la conversion du toluène en produits oxygénés a été beaucoup plus efficace que celle réalisée sur les autres catalyseurs énumérés dans le [tableau 4](#). Avec le catalyseur PMo<sub>11</sub>Fe, la conversion du toluène est plus importante et il est très sélectif en alcool benzylique à basses températures. Le catalyseur produit également du benzène, mais seulement en faible quantité, le benzaldéhyde étant le produit majoritaire à T<300°C. Ceci suggère que le fer en position anionique diminue l'acidité et accélère davantage le processus redox. Les résultats obtenus sur le catalyseur PMo<sub>11</sub>Fe montrent que la conversion du toluène en produits oxygénés (alcool benzylique + benzaldéhyde) est plus importante par rapport au produit de désalkylation (benzène) impliquant le potentiel redox du PMo<sub>11</sub>Fe. La facilité du cycle redox entre les espèces de fer oxydé et réduit (Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>) génère un catalyseur très actif.

### **III.2 ETUDE CINÉTIQUE DE LA REACTION (TOLUÈNE/CO<sub>2</sub>) SUR PMo<sub>11</sub>Fe**

#### **III.2.1 ORDRES RÉACTIONNELS**

Une étude cinétique de l'oxydation partielle du toluène a été réalisée à 200°C sur le catalyseur PMo<sub>11</sub>Fe, avec un débit total de 50 ml/min et sur une masse de catalyseur de 200 mg. Pour déterminer l'ordre par rapport au toluène, le pourcentage de toluène est compris entre 2,5 et 25% et le pourcentage de CO<sub>2</sub> fixé à 50%. Pour déterminer l'ordre par rapport au CO<sub>2</sub> le pourcentage de toluène a été fixé à 5% et le pourcentage en CO<sub>2</sub> compris entre 5 et 10%. Nous avons travaillé avec un temps de contact constant et une conversion de l'ordre de 5 à 10%.

Les résultats de l'étude des variations de vitesse en fonction des pressions partielles en toluène et en dioxyde de carbone (à pressions constantes en CO<sub>2</sub> et en toluène respectivement) sont rapportés dans les figures-3.5 et 3.6. Il ressort des courbes de ces figures que la vitesse de la réaction augmente avec la pression partielle en toluène (Figure 3.7) mais elle est indépendante de celle de CO<sub>2</sub> (Figure 3.8). L'allure de ces courbes indique l'existence d'un ordre 1 en toluène et 0 en CO<sub>2</sub>. Ces valeurs ont été vérifiées expérimentalement. En effet, en appelant  $\alpha$  et  $\beta$  les ordres réactionnels par rapport au toluène et au dioxyde de carbone.

La vitesse de réaction de l'oxydation du toluène par le dioxyde de carbone a été donnée par la relation suivante :

$$r = kP_{\text{Toluène}}^{\alpha} P_{\text{CO}_2}^{\beta}$$

La valeur de ces ordres peut alors être obtenue en linéarisant cette équation et en traçant les courbes logarithmiques correspondantes :

$$\ln r = \ln k + \alpha \ln P_{\text{toluène}} + \beta \ln P_{\text{CO}_2}$$

Les résultats ont indiqué une réaction d'ordre zéro en ce qui concerne le dioxyde de carbone et de premier ordre en ce qui concerne le toluène.

Ces ordres suggéraient que la réaction était de type Mars et Van Krevelen, l'étape de détermination du taux étant la réduction de la surface du catalyseur par l'hydrocarbure [48].

Selon le modèle de Mars et van Krevelen, la réaction d'oxydation partielle du toluène se produit en deux étapes, l'oxydation du toluène par le catalyseur oxydé (1) et la réoxydation du catalyseur réduit (2).



Dans ces équations, SO, S, k (red) et k (ox) représentent respectivement les sites oxydés et réduits des catalyseurs, les constantes de vitesse des étapes de réduction et d'oxydation du catalyseur. Le taux des étapes (1) et (2) serait alors :

$$r(\text{red}) = k(\text{red}) P_{\text{toluène}}[\text{SO}] \text{ et } r(\text{ox}) = k(\text{ox}) P_{\text{CO}_2}[\text{S}]$$

En régime permanent, ces taux sont égaux :  $r = r(\text{red}) = r(\text{ox})$

De plus, le bilan matière correspondant aux sites de réaction est :  $[\text{SO}] + [\text{S}] = [\text{S}]_0$

$[\text{SO}]$ ,  $[\text{S}]$  et  $[\text{S}]_0$  sont respectivement les concentrations des sites oxydés, réduits et totaux.

La résolution du système d'équations ci-dessus permet d'obtenir l'expression de la vitesse de réaction en régime permanent :

$$r = \frac{k_{(\text{red})} P_{\text{toluène}} \times k_{(\text{ox})} P_{\text{CO}_2}^n}{k_{(\text{red})} P_{\text{toluène}} + k_{(\text{ox})} P_{\text{CO}_2}^n} \quad (3) \quad \text{Où } [\text{S}]_0 = 1.$$

$$r = \frac{k_{(\text{red})} P_{\text{toluène}} \times k_{(\text{ox})} P_{\text{CO}_2}^n}{k_{(\text{red})} P_{\text{toluène}} + k_{(\text{ox})} P_{\text{CO}_2}^n} \times [\text{S}]_0 \quad (4)$$

Si le pas de réduction est limité, il est possible d'écrire :  $k(\text{ox}) \gg k(\text{red})P_{\text{CO}_2}$  d'où :

$$r \cong k_{(\text{red})} P_{\text{toluène}} = k_{(\text{ox})} P_{\text{toluène}}$$

Où  $k$  est la constante de vitesse du processus global. La cinétique est en effet du premier ordre par rapport au toluène.

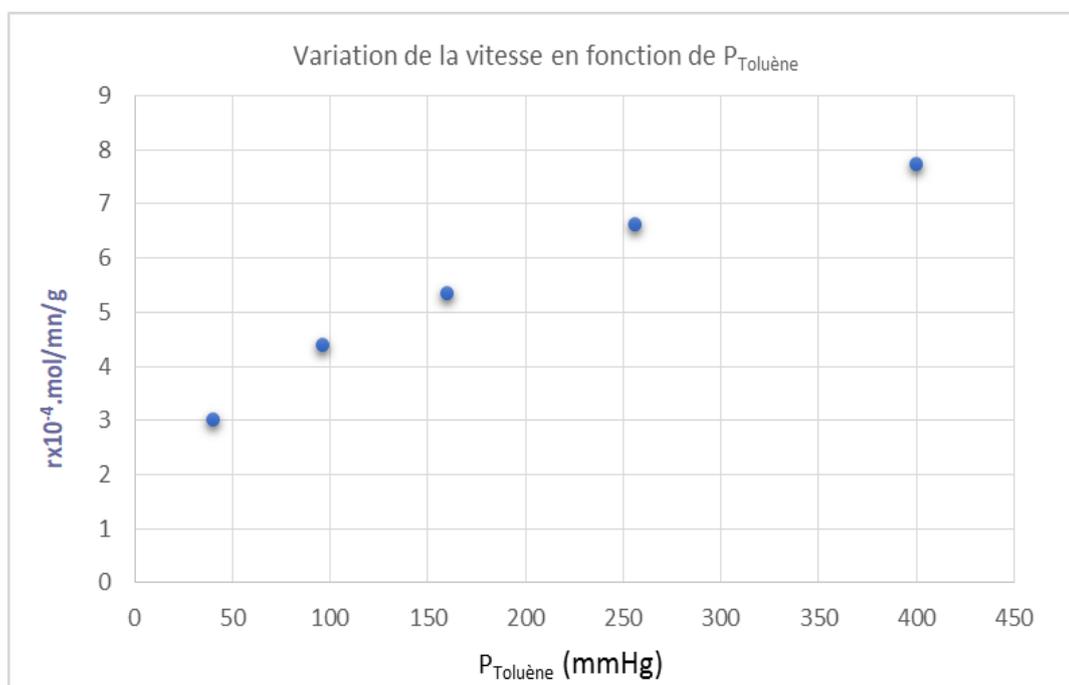
De plus, les valeurs des constantes de vitesse des étapes de réduction et de réoxydation ont été déterminées graphiquement en linéarisant l'équation du taux global :

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{k(\text{red}) P_{\text{toluène}}} + \frac{1}{k(\text{ox})P_{\text{CO}_2}}$$

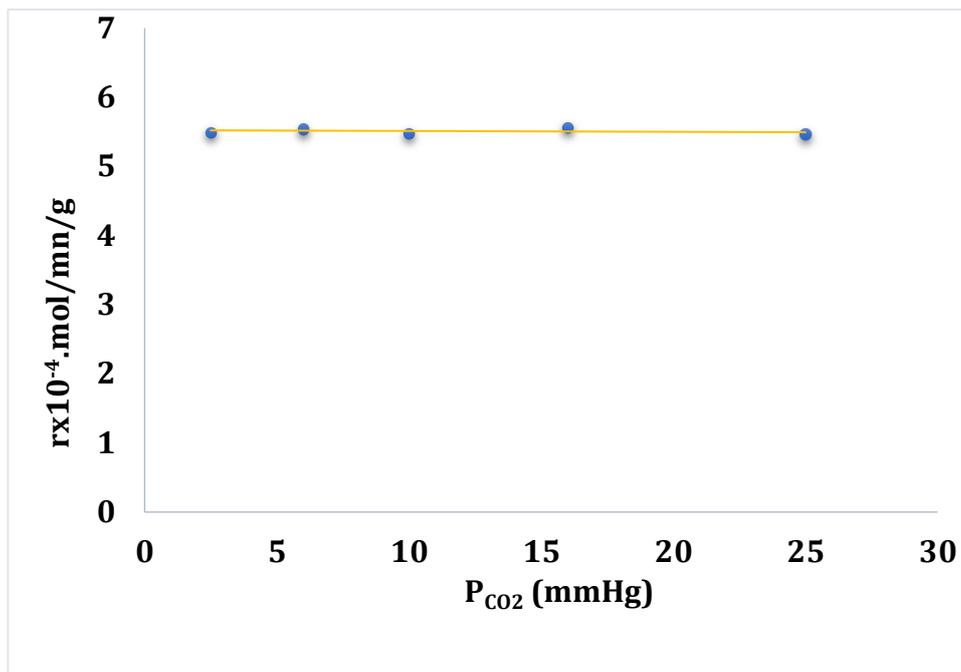
Le tracé des courbes correspondantes à pression constante de toluène ou de dioxyde de carbone conduit aux valeurs suivantes :

$$k(\text{red}) = 4,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{torr}^{-1} \text{ et } k(\text{ox}) = 0,50 \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{torr}^{-1}.$$

Les valeurs relatives montrent bien que l'étape de réduction du catalyseur est l'étape déterminante.



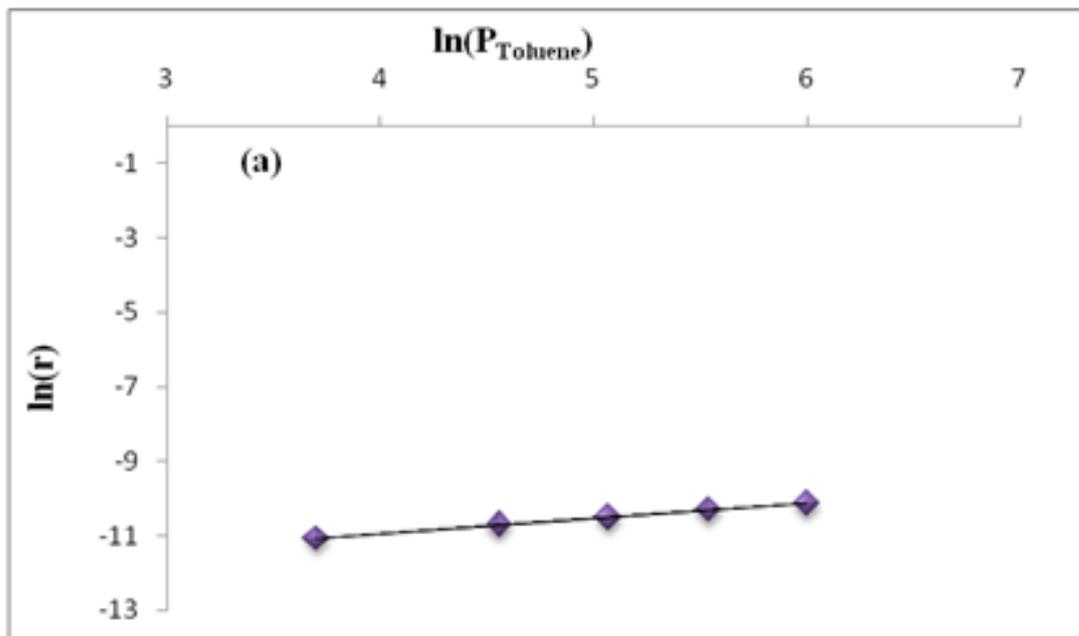
**Figure 9** : Variation de la vitesse en fonction de la pression partielle de Toluène à pression constante de CO<sub>2</sub>



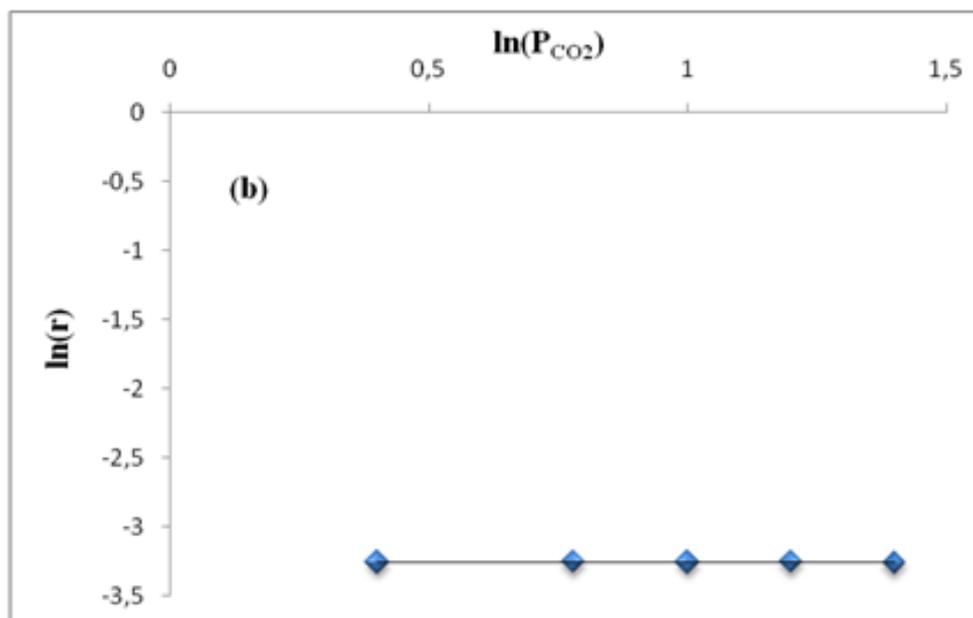
**Figure 10 :** Variation de la vitesse en fonction de la pression partielle de CO<sub>2</sub> à pression de toluène constante

La valeur de ces ordres peut alors être obtenue en linéarisant cette équation et en traçant les courbes logarithmiques correspondantes :

$$\ln r = \ln k + \ln P_{\text{toluène}} + \ln P_{\text{CO}_2}$$



**Figure 11 :** Ordre de réaction par rapport au toluène

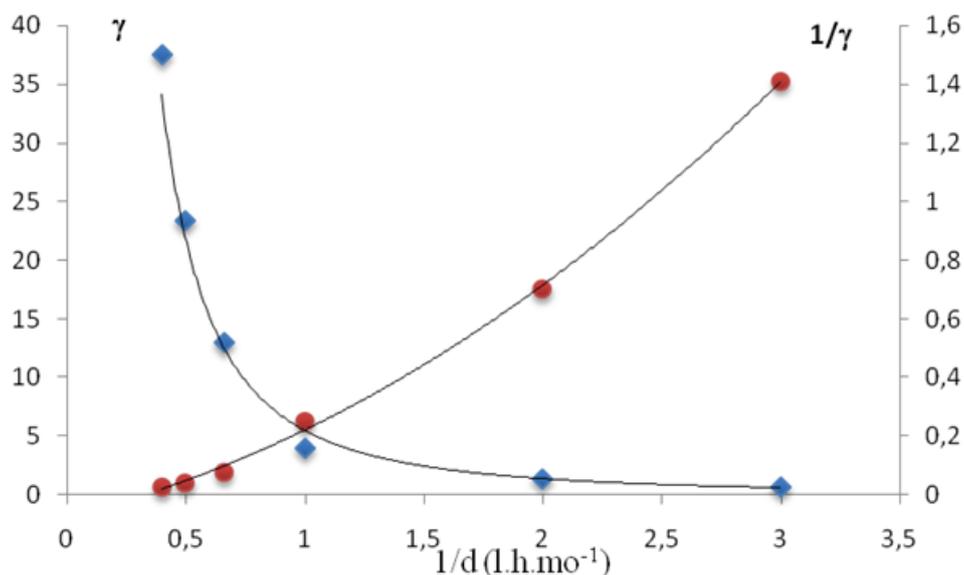


**Figure 12** : Ordre de réaction par rapport au dioxyde de carbone

Le tracé des courbes correspondantes à pression constante de toluène ou de dioxyde de carbone (figure 11 et 12) conduit aux valeurs suivantes :  $k(\text{red}) = 4,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{torr}^{-1}$  et  $k(\text{ox}) = 0,50 \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{torr}^{-1}$ . Cette conclusion concorde bien avec la décomposition de l'isopropanol (tableau 4) et les études de voltampérométrie cyclique montrant les propriétés redox du catalyseur  $\text{PMo}_{11}\text{Fe}$ . Puisque  $k(\text{red}) \ll k(\text{ox})$ , l'étape limite de la réaction est la ré-oxydation du catalyseur telle trouvée par Van Der Wiele K et al [21]. Dans les conditions cinétiques initiales, seul l'alcool benzylique et le benzaldéhyde comme produits oxygénés ont été détectés. De plus, lorsque le temps de contact tend vers zéro, les rapports  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3\text{OH}/\text{C}_6\text{H}_5\text{-CHO}$  ( $\gamma$ ) ou  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CHO}/\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3\text{OH}$  ( $1/\gamma$ ) tendent vers zéro ou vers une valeur infinie respectivement (Figure 13). Ces tendances suggéraient que l'alcool benzylique était un intermédiaire dans la formation de benzaldéhyde, comme le montre la voie de réaction suivante :

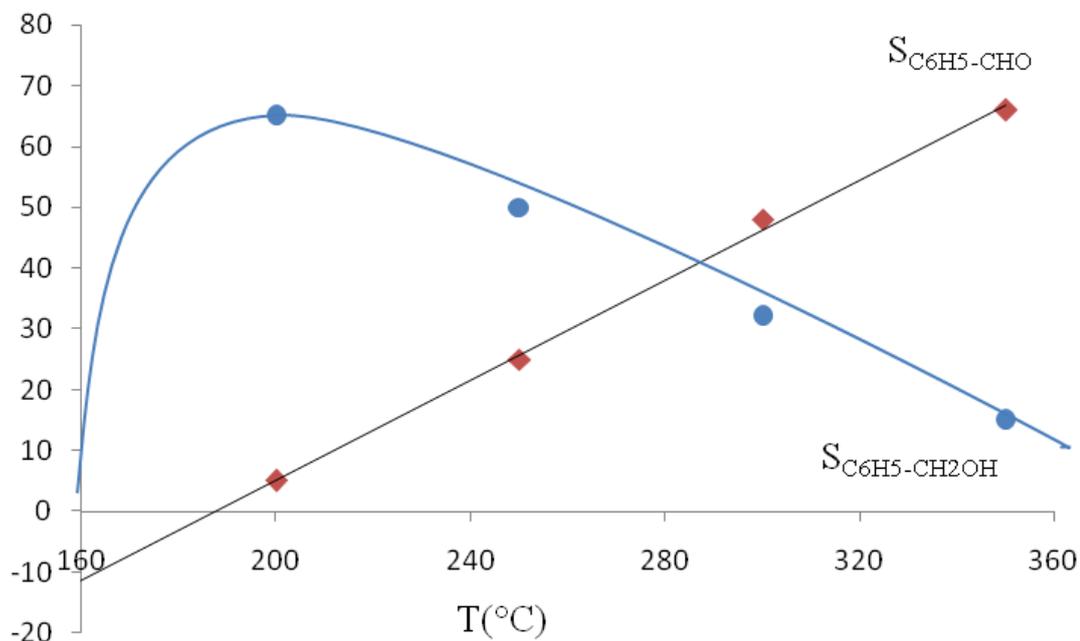


La même tendance a été observée lors de l'étude de l'effet de la température de réaction sur la sélectivité des produits.



**Figure 13 :** Effet du temps de contact sur les sélectivités relatives dans l'oxydation partielle du toluène à 200°C sur  $\text{PMo}_{11}\text{Fe}$  : a)  $\gamma$  ; b)  $1/\gamma$ .

La figure 14 montre que la sélectivité de l'alcool benzylique diminue lorsque la température augmente, tandis que celle du benzaldéhyde augmente avec la température de réaction. Ce résultat a confirmé que l'alcool benzylique était un précurseur dans la formation du benzaldéhyde.



**Figure 14 :** Effet de la température de réaction sur les sélectivités dans l'oxydation partielle du toluène sur  $\text{PMo}_{11}\text{Fe}$

L'énergie d'activation de l'oxydation catalytique du toluène en benzaldéhyde, en utilisant du CO<sub>2</sub> comme oxydant, a été déterminée à partir de la courbe de 1/T (figure 15). L'énergie d'activation a été calculée à l'aide de l'équation suivante :  $\text{Pente} = -E_a/R$  où  $E_a$  est l'énergie d'activation, R est la constante de gaz. La valeur de l'énergie d'activation a été établie à 62,639 kJ/mole.

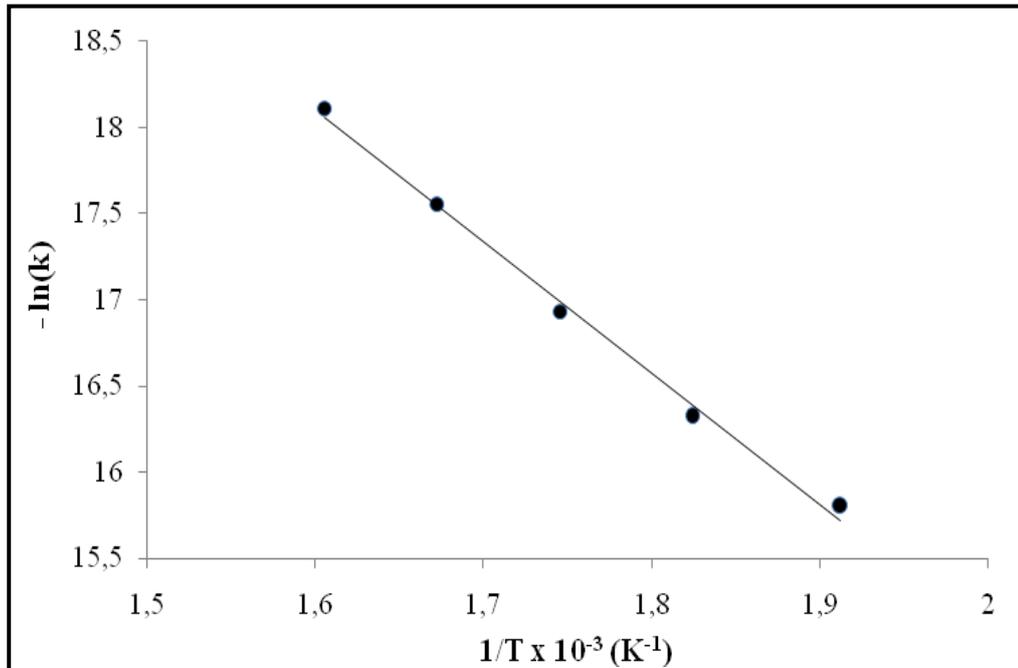
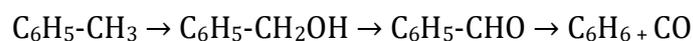


Figure 15 : Diagramme d'Arrhenius pour la détermination de l'énergie d'activation

### III.3 MECANISME ET CHEMINNEMENT DE L'OXYDATION PARTIELLE DU TOLUENE

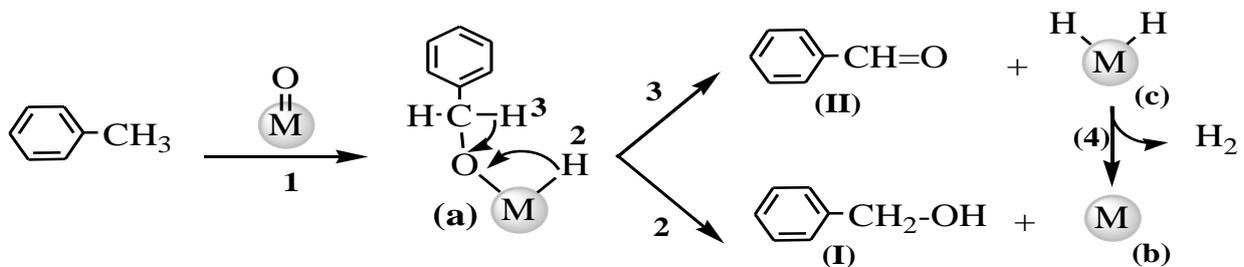
#### PAR LE CO<sub>2</sub>

Il est bien connu que l'oxydation sélective du toluène se faisait par un mécanisme d'oxydoréduction Mars Van-Krevelen [31], mais les voies et la distribution du produit dépendaient de la nature des catalyseurs et des conditions de réaction. Pour l'oxydation partielle du toluène en alcool benzylique et en benzaldéhyde en utilisant le dioxyde de carbone comme oxydant, le mécanisme le plus fortement soutenu consiste en un schéma de conversion consécutif



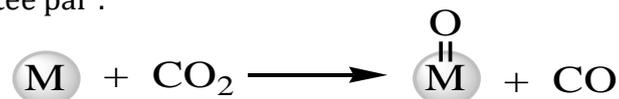
Ceci indique que l'alcool benzylique peut être formé comme précurseur du benzaldéhyde dans l'oxydation catalytique du toluène sur un catalyseur d'oxyde métallique de

transition. Selon le mécanisme largement accepté d'oxydation partielle du toluène par le CO<sub>2</sub>, la rupture de la liaison C-H dans le toluène est l'étape déterminante du taux [49]. Dans le cas de l'oxydation catalytique partielle du toluène par le CO<sub>2</sub> sur des catalyseurs polyoxométalates, la formation de benzaldéhyde et d'alcool benzylique pendant l'adsorption du toluène suggère que le toluène est activé par extraction d'un atome d'hydrogène du groupe méthyle. Ceci est suivi par la liaison de l'oxygène du réseau à proximité des centres M=O avec le carbone primaire des espèces benzyliques conduisant à la formation des espèces de benzyloxyde (a). Il s'agit d'un accord avec les travaux de Busca et al [50]. Ils ont étudié par spectroscopie IR l'interaction des hydrocarbures légers sur le MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Il a été conclu que chaque hydrocarbure réagit à sa liaison C-H la plus faible, donnant naissance aux espèces d'alkoxyde correspondantes. Dans la première étape du mécanisme, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CH<sub>3</sub> adsorbé sur les centres M=O pour former une espèce de benzyloxyde (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CH<sub>2</sub>-O-M-H)(a) (étape 1). L'alcool benzylique (I) est ensuite formé par le transfert d'un atome d'hydrogène du groupe hydrure au benzyloxyde (étape 2). Les groupes benzyloxyde de surface se décomposent en C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CHO adsorbés, la désorption du benzaldéhyde (II) et du dihydrogène conduit aux produits finis et à une surface de catalyseur réduite (étape 3). La voie d'oxydation du toluène sur les polyoxométalates est illustrée à la figure 16.



**Figure 16 :** Mécanisme proposé pour l'oxydation partielle du toluène sur les centres M=O

La ré-oxydation du catalyseur par le CO<sub>2</sub> restaure l'atome d'oxygène du réseau du métal M, puis les centres M=O sont rétablis pour le cycle de renouvellement suivant. Cette séquence est représentée par :



Le toluène, lorsqu'il est passé sur différents catalyseurs hétéropolycomposés à 250-400°C, produit de l'alcool benzylique et du benzaldéhyde en plus des produits

d'hydrodésalkylation [51] benzène (III) et méthane (IV). Ici, le toluène réagit avec l'hydrogène adsorbé pour produire du benzène et du méthane comme le montre la figure 17.

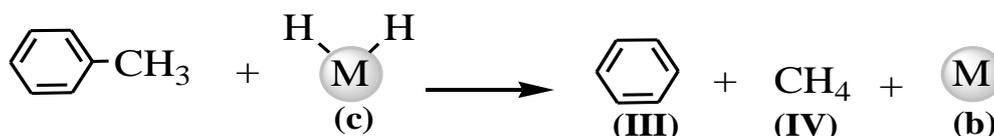


Figure 17 : Mécanisme d' Hydro-désalkylation du Toluène

#### IV. CONCLUSION

La spectroscopie IR et la diffraction des rayons X indiquent pour les sels de FePMo<sub>12</sub> et PMo<sub>11</sub>Fe, la présence d'une phase monocristalline et de spectres IR typiques de l'anion Keggin et, TGA montre que les sels contenant du fer sont plus stables que les H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> et H<sub>4</sub>PMo<sub>11</sub>VO<sub>40</sub> acides purs. Ces résultats montrent également que le vanadium et le fer jouent un rôle très important dans la sélectivité du benzaldéhyde et indiquent clairement que la substitution des protons par des cations NH<sub>4</sub><sup>+</sup> et Fe<sup>3+</sup>, ou Mo<sup>6+</sup> par V<sup>5+</sup> et Fe<sup>3+</sup> induit des changements importants dans les propriétés acide-base et oxydo-réductrice des hétéropolyanions phosphomolybdate de structure Kéggin. Dans cette étude, PMo<sub>11</sub>V et PMo<sub>11</sub>Fe ont catalysé l'oxydation partielle du toluène avec du dioxyde de carbone comme oxydant en composés oxygénés correspondants de manière efficace et sélective.

L'oxydation partielle du toluène produit sélectivement des composés oxygénés en plus du benzène. Les ordres de réaction étaient 1 et 0 pour le toluène et le dioxyde de carbone respectivement. L'ensemble du processus semblait obéir à un mécanisme d'oxydoréduction du type Mars et Van Krevelen, dans lequel l'étape de réduction serait l'étape déterminante. L'alcool benzylique est apparu comme intermédiaire de réaction dans la formation du benzaldéhyde.

## RÉFÉRENCES

1. Appelbaum, A. I. (**1919**). *U.S. Patent No. 1,302,273*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
2. Kantam, M. L., Choudary, B. M., Sreekanth, P., Rao, K. K., Naik, K., Kumar, T. P., & Khan, A. A. (**2002**). *U.S. Patent No. 6,495,726*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
3. D. Haen, 1901 German Patent 128616 (**1900**), US Patent 687834
4. Ciambelli, P., Lisi, L., Ruoppolo, G., Russo, G., & Volta, J. C. (**1997**). Oxidative dehydrogenation of ethane over vanadium and niobium oxides supported catalysts. In *Studies in Surface Science and Catalysis*, 110, 285-294.
5. Gao, X., Bañares, M. A., & Wachs, I. E. (**1999**). Ethane and n-butane oxidation over supported vanadium oxide catalysts: an in situ UV-visible diffuse reflectance spectroscopic investigation. *Journal of Catalysis*, 188(2), 325-331.
6. Chaar, M. A., Patel, D., Kung, M. C., & Kung, H. H. (**1987**). Selective oxidative dehydrogenation of butane over VMgO catalysts. *Journal of Catalysis*, 105(2), 483-498.
7. Blasco, T., & Nieto, J. L. (**1997**). Oxidative dehydrogenation of short chain alkanes on supported vanadium oxide catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 157(1-2), 117-142.
8. Deo, G., & Wachs, I. E. (**1994**). Reactivity of supported vanadium oxide catalysts: The partial oxidation of methanol. *Journal of catalysis*, 146(2), 323-334.
9. Quaranta, N. E., Soria, J., Corberan, V. C., & Fierro, J. L. G. (**1997**). Selective Oxidation of Ethanol to Acetaldehyde on V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> Catalysts. *Journal of catalysis*, 171(1), 1-13.
10. Velusamy, S., & Punniyamurthy, T. (**2004**). Novel vanadium-catalyzed oxidation of alcohols to aldehydes and ketones under atmospheric oxygen. *Organic letters*, 6(2), 217-219.
11. Sun, Q., Jehng, J. M., Hu, H., Herman, R. G., Wachs, I. E., & Klier, K. (**1997**). In Situ Raman Spectroscopy during the Partial Oxidation of Methane to Formaldehyde over Supported Vanadium Oxide Catalysts. *Journal of Catalysis*, 165(1), 91-101.
12. Fang, K. G., Wang, B., & Sun, Y. H. (**2009**). Partial Oxidation of Toluene on VO<sub>x</sub>-TiO<sub>x</sub>/SBA-15. *Chemical Research in Chinese Universities*, 25(6), 924-928.

13. Ge, H., Chen, G., Yuan, Q., & Li, H. (2005). Gas phase catalytic partial oxidation of toluene in a microchannel reactor. *Catalysis today*, 110(1-2), 171-178.
14. Yoon, J. W., Jhung, S. H., & Chang, J. S. (2007). Vapor-Phase Oxidation of Alkylaromatics over V/TiO<sub>2</sub> and VSb/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts: Effect of Alkali Metals. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 28(12), 2405-2408.
15. Tomskii, I. S., Vishnetskaya, M. V., & Kokorin, A. I. (2008). The partial catalytic oxidation of toluene on vanadium and molybdenum oxides. *Russian Journal of Physical Chemistry B, Focus on Physics*, 2(4), 562-567.
16. Nag, N. K., Fransen, T., & Mars, P. (1981). The oxidation of toluene on various molybdenum-containing catalysts. *Journal of catalysis*, 68(1), 77-85.15.
17. Van Geem, P. C., & Teunissen, A. J. (1979). *U.S. Patent No. 4,137,259*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
18. Larrondo, S., Barbaro, A., Irigoyen, B., & Amadeo, N. (2001). Oxidation of toluene to benzaldehyde over VSb<sub>0.8</sub>Ti<sub>0.2</sub>O<sub>4</sub>: Effect of the operating conditions. *Catalysis Today*, 64(3-4), 179-187.
19. Subrahmanyam, C., Louis, B., Rainone, F., Viswanathan, B., Renken, A., & Varadarajan, T. K. (2003). Catalytic oxidation of toluene with molecular oxygen over Cr-substituted mesoporous materials. *Applied Catalysis A: General*, 241(1-2), 205-215.
20. Papadatos, K., & Shelstad, K. A. (1973). Catalyst screening using a stone DTA apparatus: I. Oxidation of toluene over cobalt-metal-oxide catalysts. *Journal of Catalysis*, 28(1), 116-123.
21. Van der Wiele, K., & Van den Berg, P. J. (1975). Oxidation of toluene over bismuth molybdate catalysts. *Journal of Catalysis*, 39(3), 437-448.
22. Xue, M., Gu, X., Chen, J., Zhang, H., & Shen, J. (2005). Characterization of acidic and redox properties of Ce-Mo-O catalysts for the selective oxidation of toluene. *Thermochimica acta*, 434(1-2), 50-54.
23. Perdomo, C., Pérez, A., Molina, R., & Moreno, S. (2016). Storage capacity and oxygen mobility in mixed oxides from transition metals promoted by cerium. *Applied Surface Science*, 383, 42-48.
24. Mizuno, N., Tateishi, M., & Iwamoto, M. (1996). Oxidation of isobutane catalyzed by Cs<sub>x</sub>H<sub>3-x</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>-based heteropoly compounds. *Journal of Catalysis*, 163(1), 87-94.

25. Hocine, S., Rabia, C., Bettahar, M. M., & Fournier, M. (**2000**). Oxidative dehydrogenation of cyclohexane over heteropolymolybdates. In *Studies in Surface Science and Catalysis* 130, 1895-1900.
26. Cavani, F., Koutyrev, M., & Trifiro, F. (**1995**). Oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene over antimony-containing Keggin-type heteropolyoxomolybdates. *Catalysis today*, 24(3), 365-368.
27. Dimitratos, N., & Védrine, J. C. (**2003**). Role of acid and redox properties on propane oxidative dehydrogenation over polyoxometallates. *Catalysis today*, 81(4), 561-571.
28. Mansouri, S., Benlounes, O., Rabia, C., Thouvenot, R., Bettahar, M. M., & Hocine, S. (**2013**). Partial oxidation of methane over modified Keggin-type polyoxotungstates. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 379, 255-262.
29. Cavani, F., Etienne, E., Finocchio, E., Galli, A., Selli, G., & Trifirò, F. (**1996**). Reactivity of Keggin-type heteropolycompounds in the oxidation of isobutane to methacrolein and methacrylic acid: Reaction mechanism. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 114(1-3), 343-359.
30. Jiang, H. S., Mao, X., Xie, S. J., & Zhong, B. K. (**2002**). Partially reduced heteropoly compound catalysts for the selective oxidation of propane. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 185(1-2), 143-149.
31. Zhe, Z., Zhen, Z., & Chunming, X. (**2005**). Research advances in the catalysts for the selective oxidation of ethane to aldehydes. *Chinese Science Bulletin*, 50(9), 833-840.
32. Bulánek, R., & Novoveská, K. (**2003**). Oxidative dehydrogenation of propane by nitrous oxide and/or oxygen over Co beta zeolite. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 80(2), 337-343.
33. Nakagawa, K., Okumura, K., Shimamura, T., Ikenaga, N. O., Suzuki, T., Kobayashi, T., ... & Ando, T. (**2003**). Novel selective oxidation of light alkanes using carbon dioxide. Oxidized diamond as a novel catalytic medium. *Chemistry letters*, 32(9), 866-867.
34. Yoo, J. S. (**1998**). Selective gas-phase oxidation at oxide nanoparticles on microporous materials. *Catalysis Today*, 41(4), 409-432.
35. Tsigdinos, G. A. (**1974**). Preparation and characterization of 12-molybdophosphoric and 12-molybdosilicic acids and their metal salts. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, 13(4), 267-274.

36. Kern, F., & Emig, G. (1997). Vapour-phase trimerization of formaldehyde to trioxane catalysed by 1-vanado-11-molybdophosphoric acid. *Applied Catalysis A: General*, 150(1), 143-151.
37. Tatsumisago, M., Kishida, K., & Minami, T. (1993). Preparation and proton-conduction of silica gels containing heteropoly acids. *Solid State Ionics*, 59(3-4), 171-174.
38. Rabia, C., Bettahar, M. M., Launay, S., Hervé, G., & Fournier, M. (1995). Preparation et caractérisation de l'acide 1-vanado-11-molybdophosphorique et de ses sels alcalins. *Journal de chimie physique*, 92, 1442-1456.
39. Marchal-Roch, C., Bayer, R., Moisan, J. F., Tézé, A., & Hervé, G. (1996). Oxidative dehydrogenation of isobutyric acid: characterization and modeling of vanadium containing polyoxometalate catalysts. *Topics in Catalysis*, 3(3-4), 407-419.
40. Mizuno, N., Min, J. S., & Taguchi, A. (2004). Preparation and Characterization of Cs<sub>2</sub>.<sub>8</sub>H<sub>1.2</sub>PMo<sub>11</sub>Fe(H<sub>2</sub>O)O<sub>39</sub>.6H<sub>2</sub>O and Investigation of Effects of Iron-Substitution on Heterogeneous Oxidative Dehydrogenation of 2-Propanol. *Chemistry of materials*, 16(14), 2819-2825.
41. Rocchiccioli-Deltcheff, C., Thouvenot, R., & Franck, R. (1976). Spectres ir et Raman d'hétéropolyanions  $\alpha$ -XM<sub>12</sub>O<sub>40</sub><sup>n-</sup> de structure de type Keggin (X= B<sup>III</sup>, Si<sup>IV</sup>, Ge<sup>IV</sup>, P<sup>V</sup>, As<sup>V</sup> et M= W<sup>VI</sup> et Mo<sup>VI</sup>). *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, 32(3), 587-597.
42. Yue, L., Wang, L., Shi, F., Guo, J., Yang, J., Lian, J., & Luo, X. (2015). Application of response surface methodology to the decolorization by the electrochemical process using FePMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> catalyst. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21, 971-979.
43. Gervasini, A., Fenyvesi, J., & Auroux, A. (1997). Study of the acidic character of modified metal oxide surfaces using the test of isopropanol decomposition. *Catalysis Letters*, 43(3-4), 219-228.
44. Ai, M., & Ikawa, T. (1975). The acid-base properties of MoO<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalysts and their correlation with catalytic activity and selectivity. *Journal of Catalysis*, 40(2), 203-211.
45. Mizuno, N., Tateishi, M., & Iwamoto, M. (1994). Enhancement of catalytic activity of Cs<sub>2</sub>.<sub>5</sub>Ni<sub>0.08</sub>H<sub>0.34</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> by V<sup>5+</sup>-substitution for oxidation of isobutane into methacrylic a. *Applied Catalysis A: General*, 118(1), L1-L4.

46. Zhang, T., Mao, L., & Liu, W. (2004). Gas phase selective catalytic oxidation of toluene to benzaldehyde on V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Ag<sub>2</sub>O/ $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 13(4), 238-243.
47. Cavani, F., Mezzogori, R., Pigamo, A., Trifirò, F., & Etienne, E. (2001). Main aspects of the selective oxidation of isobutane to methacrylic acid catalyzed by Keggin-type polyoxometalates. *catalysis Today*, 71(1-2), 97-110.
48. Mars, P., & Van Krevelen, D. W. (1954). Oxidations carried out by means of vanadium oxide catalysts. *Chemical Engineering Science*, 3, 41-59.
49. Chen, K., Khodakov, A., Yang, J., Bell, A. T., & Iglesia, E. (1999). Isotopic tracer and kinetic studies of oxidative dehydrogenation pathways on vanadium oxide catalysts. *Journal of Catalysis*, 186(2), 325-333.
50. Busca, G., Finocchio, E., Lorenzelli, V., Ramis, G., & Baldi, M. (1999). IR studies on the activation of C-H hydrocarbon bonds on oxidation catalysts. *Catalysis today*, 49(4), 453-465.
51. Simell, P. A., Hepola, J. O., & Krause, A. O. I. (1997). Effects of gasification gas components on tar and ammonia decomposition over hot gas cleanup catalysts. *Fuel*, 76(12), 1117-1127.



# ***CONCLUSION GENERALE***

## CONCLUSION GENERALE

Ce travail avait un double objectif, le premier est l'utilisation de CO<sub>2</sub> comme source du carbone qui permet d'obtenir des composés à forte valeur ajoutée, et le second est l'étude de l'activation de la liaison C-H et sa fonctionnalisation en présence de CO<sub>2</sub> comme agent oxydant pour produire des composés oxygénés. Cette fonctionnalisation à basse température est importante d'un point de vue industriel et environnemental parce que l'utilisation des oxydants forts tels que l'oxygène moléculaire conduisent souvent dans les conditions réactionnelles à la formation de CO<sub>2</sub> qui est un handicap majeur dans l'utilisation de cet oxydant à grande échelle.

Dans un premier temps, des catalyseurs binaires et ternaires (CuO-CeO<sub>2</sub>, ZnO-CeO<sub>2</sub>, CuO-ZnO-CeO<sub>2</sub> et CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ont été préparés par deux procédés différents (co-précipitation et polyol), caractérisés par différentes techniques physico-chimiques, puis testés dans la réaction d'hydrogénation du CO<sub>2</sub> en méthanol à pression atmosphérique, les premiers résultats sont les suivant :

**1-** L'analyse thermogravimétrie des précurseurs catalytiques synthétisés par co-précipitation ont été identifiés comme hydrozincite (Zn<sub>5</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>), hydrotalcites (Cu,Zn)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) et malachite (Cu<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>). Ces composés se décomposent sous air à 350°C pour former des oxydes métalliques CuO et ZnO. Les précurseurs préparés par voie polyol après décomposition des groupes hydroxyles sous forme d'eau de constitution conduisent à la formation des oxydes CuO et ZnO.

**2-** L'analyse par la fluorescence X a montré que la composition chimique expérimentale et théorique sont identiques pour chaque élément.

**3-** La spectrométrie à dispersion d'énergie (EDX) couplée au MEB a mis en évidence la présence des grains homogènes de forme sphérique pour les catalyseurs co-précipités et une forme spongieuse poreuse pour les catalyseurs préparés par la voie polyol.

**4-** Les surfaces spécifiques obtenues par la méthode de BET pour les catalyseurs préparés par Co-précipitation (CuO-ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, S<sub>BET</sub> = 37 m<sup>2</sup>/g) ou par voie de polyol (CO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> S<sub>BET</sub> = 30 m<sup>2</sup>/g) sont très proches.

**5-** La diffraction des rayons X (DRX) a mis en évidence la présence des phases CuO, ZnO, CeO<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour les catalyseurs co-précipités et des spinelles CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pour ceux préparés par le procédé polyol.

**6-** L'étude de la stœchiométrie superficielle des catalyseurs a été effectuée par XPS, elle montre que le cuivre, zinc et le cérium sont respectivement dans les états d'oxydation Cu<sup>0</sup>, Cu<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup> ; Zn<sup>0</sup>, Zn<sup>+</sup>, Zn<sup>2+</sup> et Ce<sup>0</sup>, Ce<sup>+</sup>, Ce<sup>2+</sup>, Ce<sup>3+</sup>, Ce<sup>4+</sup>

**7-** Les produits de la réaction d'hydrogénation de CO<sub>2</sub> sur nos catalyseurs sont le méthane et le méthanol comme produit principal. Les tests catalytiques ont permis aussi de cerner l'influence de la température, de la composition du catalyseur. Le résultat le plus remarquable est la sélectivité élevée en méthanol pour l'ensemble des catalyseurs.

**8-** Le catalyseur CuO-ZnO-CeO<sub>2</sub> préparé par le procédé de polyéthylène glycol est très efficace dans l'hydrogénation du CO<sub>2</sub> en méthanol, une meilleure conversion (20 %) et une sélectivité MeOH (jusqu'à 90%) ont été obtenues à 230°C

Dans la deuxième partie de la thèse, nous avons préparé et étudié la structure des hétéropolyanions de type Keggin PMo<sub>12</sub> modifiés par les ions V<sup>5+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Fe<sup>3+</sup>. Leurs propriétés oxydo-réductrices et acido-basiques ont été testées dans la réaction d'oxydation partielle du toluène. Les principaux résultats obtenus sont les suivants :

**9-** La synthèse des catalyseurs a été effectuée en solution à partir des acides H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> et H<sub>4</sub>PMo<sub>11</sub>VO<sub>40</sub>. Le fer a été introduit sous forme de contre-ion. D'un point de vue moléculaire, la présence de l'entité de Keggin PMo<sub>12</sub> a été confirmée pour tous les catalyseurs par la spectroscopie infrarouge et Uv-visible.

**9- 1** La morphologie (MEB) des composés obtenus dépend fortement du mode opératoire, de la composition de l'HPA et de la position du fer dans la structure hétéropolyanionique.

**9-2** L'étude structurale par diffraction des rayons X montre que les hétéropolyacides ( $H_3PMo_{12}O_{40}$  et  $H_4PMo_{11}VO_{40}$ .) cristallisent dans des systèmes tricliniques. Lorsque le fer se trouve à l'extérieure de la structure le sel mixte ( $FePMo_{12}O_{40}$ ) cristallise dans un système cubique, tandis que lorsque le fer à l'intérieure de la structure le catalyseur ( $(NH_4) Fe PMo_{12}O_{40}$ ) l'hétéropolysel se cristallise dans la maille monoclinique.

**9-3** Les études de voltampérométrie cyclique de  $HPMo_{12}$ ,  $HPMo_{11}V$ ,  $FePMo_{12}$  et  $PM_{11}Fe$  ont été particulièrement instructives et révèlent l'existence des couples vanadium (V/IV), fer (III/II) et molybdène (VI/V, V/IV), respectivement.

**9-4** L'analyse thermogravimétrique (ATG/ATD) de l'acide  $H_4PMo_{11}VO_{40}$ ,  $H_3PMo_{12}O_{40}$  et le sel  $(NH_4) Fe PMo_{12}O_{40}$  présente deux pertes d'eau : la première perte entre 20 et 150°C correspond à l'eau d'hydratation ; la deuxième perte entre 300 et 380°C est attribuée au départ de l'eau de constitution de l'hétéropolyanion. Dans le cas du sel  $(NH_4)_4PMo_{11}FeO_{39}$ , l'ATG montre trois pertes de masse : Une première observée au environ de 100°C est interprétée comme un départ de l'eau physisorbée, une deuxième perte s'effectue aux alentours de 240 et 300°C attribuée aux molécules d'eau de constitution. Enfin une perte de masse est observée entre 300 et 440°C correspondant à un départ de l'ammoniac.

**9-5** Les propriétés acido-basiques des polyoxométallates ont été évaluées dans la réaction de décomposition de l'isopropanol utilisée comme molécule sonde. Le catalyseur  $PMo_{11}Fe$  est très actif dans la réaction de décomposition de l'isopropanol, il présente à la fois les propriétés acides et rédox, tandis que le sel mixte  $FePMo_{12}O_{40}$ , les acides  $H_3PMo_{12}O_{40}$  et  $H_3PMo_{11}WO_{40}$  ont un caractère acide.

**10-1** Les produits de la réaction d'oxydation du toluène par le  $CO_2$  sur nos catalyseurs sont le benzène, alcool benzylique, benzaldéhyde (produit principal), méthane et le CO. Les tests catalytiques ont permis aussi de cerner l'influence de la température, de la nature de l'ion de coordination. Le résultat le plus remarquable est la sélectivité élevée en alcool benzylique des sels par rapport aux acides correspondants. L'ensemble des résultats obtenus dans cette étude montre que les HPA sont capables d'activer la liaison C-H du toluène aux basses températures avec un rendement élevé par rapport aux résultats obtenus dans la littérature sur les oxydes à des températures supérieures à

500°C. En outre, la position anionique du fer dans la structure jouerait un rôle important car elle semble être liée directement à l'augmentation de la sélectivité en alcool benzylique.

**10-2** Les tests catalytiques concernant l'influence de l'atome de coordination ont mis en évidence une amélioration de l'activité avec le fer. L'ion  $\text{Fe}^{3+}$  conduirait pour sa part à un HPA plus sélectif en alcool benzylique à 200°C et en benzaldéhyde à 350°C. Quant au vanadium, il conduit à une augmentation de sélectivité en benzaldéhyde alors que la conversion en toluène à 350°C reste comparable à celle de l'acide non substitué à la température de test de 350°C.

**10-3** Une étude mécanistique par la variation des sélectivités relatives par rapport au temps de contact montre que le benzaldéhyde est issu du toluène via l'alcool benzylique par une suite de réaction :



Par ailleurs, la détermination des ordres cinétiques expérimentaux montre que l'équation de vitesse est de la forme :  $r = k P_{\text{Toluène}}$ . La réaction serait indépendante de la pression partielle en  $\text{CO}_2$ , ce qui signifierait que l'activation du toluène par le catalyseur est l'étape limitante de la réaction. Ce résultat est compatible avec un mécanisme redox de type Mars et Van Krevelen.

L'énergie d'activation déterminée dans le cas du catalyseur  $\text{PMo}_{11}\text{FeO}_{39}$  serait de l'ordre de 62,639 kJ/mole. L'ensemble de nos résultats cinétiques et mécanistiques sont en bon accord avec les données de la littérature.

# REACTIVITE CATALYTIQUE DE CO<sub>2</sub> SUR DES CATALYSEURS D'OXYDES METALLIQUES ET HETEROPOLYANIONIQUES

## Résumé

Des Catalyseurs oxydes à base de cuivre et de zinc ont été préparés par co-précipitation et par voie polyol et caractérisés par plusieurs méthodes physico-chimiques (MEB, EDX, DRX, XPS, XRF et ATG) et leur surface mesurée par la méthode BET. Leurs propriétés catalytiques ont été évaluées dans la réaction d'hydrogénation du dioxyde de carbone entre 190 et 240°C.

Dans cette première partie de travail, des catalyseurs binaires et ternaires (CuO-CeO<sub>2</sub>, ZnO-CeO<sub>2</sub>, CuO-ZnO-CeO<sub>2</sub> et CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ont été utilisés pour l'hydrogénation du CO<sub>2</sub> en méthanol à pression atmosphérique et caractérisés par les mêmes techniques que celles déjà citées dans la méthode précédente (co-précipitations). Les catalyseurs, préparés par la méthode polyol en utilisant du polyéthylène glycol en tant que solvant, présentent une activité et une sélectivité supérieures à celles de catalyseurs préparés par des procédés plus conventionnels, pour la synthèse du méthanol par hydrogénation du CO<sub>2</sub>.

Dans cette deuxième partie les hétéropolyacides H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (HPMo<sub>12</sub>), H<sub>4</sub>PMo<sub>11</sub>VO<sub>40</sub> (HPMo<sub>11</sub>V) et hétéropolysels (NH<sub>4</sub>)<sub>2.5</sub>Fe<sub>0.1</sub>H<sub>0.2</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (FePMo<sub>12</sub>) et (NH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>PMo<sub>11</sub>(H<sub>2</sub>O)FeO<sub>39</sub>(PMo<sub>11</sub>Fe) ont été préparés, caractérisés par différentes méthodes (FT-IR, UV-visible, MEB, XRD, TGA et Voltampérométrie cyclique) et les propriétés acide/base ont été évaluées en utilisant la décomposition isopropanol. La performance catalytique des catalyseurs a été étudiée dans l'oxydation partielle du toluène à des températures comprises entre 200 et 350°C à la pression atmosphérique en utilisant le dioxyde de carbone comme oxydant. Le mécanisme de réaction et la cinétique sont discutés. L'étude cinétique a été réalisée sur le catalyseur PMo<sub>11</sub>Fe à 200°C.

## Abstract

Copper and zinc oxide catalysts were prepared by co-precipitation and by polyol process and characterized by several physico-chemical methods (SEM, EDX, XPS, XPS, ATD, TG) and their surface area measured by the BET method. The catalytic properties were evaluated in the hydrogenation of carbon dioxide in the range of temperature of 190 - 240 °C.

In the first, binary and ternary catalysts (CuO-CeO<sub>2</sub>, ZnO-CeO<sub>2</sub>, CuO-ZnO-CeO<sub>2</sub> and CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) were used for the hydrogenation of CO<sub>2</sub> in methanol at atmospheric pressure and characterized by the same techniques as those mentioned in the previous method (co-precipitation). The influence of metal dispersion, spinel formation and surface properties on catalytic performance was studied. The catalysts, prepared by the polyol method using polyethylene glycol as a solvent, exhibited higher activity and selectivity than the catalysts prepared by conventional processes for the synthesis of methanol by hydrogenation of CO<sub>2</sub>.

In this second part the heteropolyacids H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (HPMo<sub>12</sub>), H<sub>4</sub>PMo<sub>11</sub>VO<sub>40</sub> (HPMo<sub>11</sub>V), heteropolysels (NH<sub>4</sub>)<sub>2.5</sub>Fe<sub>0.1</sub>H<sub>0.2</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (FePMo<sub>12</sub>) and (NH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>PMo<sub>11</sub>(H<sub>2</sub>O)FeO<sub>39</sub> (PMo<sub>11</sub>Fe) were prepared, characterized by various methods (FT-IR, UV-visible, SEM, XRD, TGA and Cyclic Voltammetry) and acid/base properties were evaluated using isopropanol decomposition. The catalytic performance of the catalysts was studied in the partial oxidation of toluene at different temperatures (200 and 350 °C) at atmospheric pressure using carbon dioxide as oxidant. The reaction mechanism and kinetics are discussed. The kinetic study was carried out on the PMo<sub>11</sub>Fe catalyst at 200 °C.