

A la mémoire de mon père et mon grand père

*A ma mère, la chère maman extraordinaire
Dont je suis et je serai toujours fière*

To my lovely sister Meriem

A mon adorable petit frère, qui sait toujours comment procurer la joie et le
bonheur pour toute la famille

A ma meilleure amie cylvia IBAOUENE, qui n'a pas cessé de me conseiller,
m'encourager et surtout me soutenir

A Hamou HADDAD, merci pour ton écoute et ton soutien

A toutes les personnes que j'ai connu et aimé, Fatma, Nacima, Lila

Chahinez

Remerciements

Ce travail de recherche a été réalisé au sein du laboratoire de recherche de chimie appliquée et génie chimique (LCAGC) de l'Université MOULOUD MAMMEDRI.

Je tiens à exprimer toute ma profonde gratitude à Madame **ALLAM Djaouida** pour avoir accepté de diriger mes recherches, pour son soutien et ses encouragements tout au long de ce travail.

Je voudrais remercier plus particulièrement Monsieur **HOCINE Smain** pour son dévouement et sa disponibilité avec lesquels il m'a suivi tout au long de ce travail. Cette disponibilité, en particulier pour ces derniers temps, m'a permis de bénéficier pleinement de ses connaissances, de sa rigueur et de sa gentillesse. Qu'il soit assuré de toute ma reconnaissance.

Je suis très honoré que Madame **BOZETINE Hakima** et Madame **AMEUR Nadia** aient accepté d'être rapporteurs de ce mémoire. Qu'elles trouvent ici l'expression de ma sincère reconnaissance et mes salutations respectueuses.

Je remercie très sincèrement Madame **KACI Samira** pour son accueil chaleureux au sein de centre de recherche (CRTSE), Alger.

Ma gratitude s'adresse à Madame **BAAZIZ Bahia**, pour ses réponses à mes questions et son aide durant tout mon cursus.

Mes sincères remerciements vont également à l'ensemble de personnes du laboratoire LCAGC, Monsieur **BOURKACHE** qui a accepté de répondre à toutes mes interrogations avec gentillesse et sympathie. Je voudrais remercier Madame **TAOUINTISSA Nadjia** et Madame **AZIRI Sabrina** pour leurs gentillesse et leurs conseils.

Liste des abréviations

AIE : Agence internationale de l'énergie

BET : Brunauer, Emmett et Teller

CPG : Chromatographie en phase gazeuse

d : Densité

DEG : Diéthylène glycol

DMC : Carbonate de diméthyle

DME : Diméthyléther

D_{pore} : Diamètre de pore

EG : Ethylène glycol

eq. : Equivalent

FID : Détecteur à ionisation de flamme

GES : Gaz à effet de serre

GNL : Gaz naturel liquéfié

IR : Infrarouge

IUPAC : Union internationale de chimie pure et appliquée

M : Masse molaire

MEB : Microscope électronique à balayage

MTBE : Méthyltert-butyléthèr

MTG : Methanol to gasoline

MTH : Methanol to hydrocarbon

MTO : Methanol to olefin

pH : Potentiel de l'hydrogène

r : Rayon

S_{BET} : Surface BET

S_s : Surface spécifique

LISTE DES ABREVIATIONS

Si : Sélectivité en produit « i »

TCD : Détecteur à conductivité thermique

TEG : Tri éthylène glycol

T_{eb} : Température d'ébullition

TTG : Taux de transformation global

TTI : Taux de transformation en composé « i »

TPR : Réduction thermo-programmée

TTEG : Titra éthylène glycol

V_{pore} : Volume de pore

ν : Fréquence

η : Viscosité

Liste des Figures et Tableaux

INTRODUCTION

Figure 1 : Aperçu schématisé du cycle du carbone.....01
à destination des inventaires d'émission

CHAPITRE I : Etude bibliographique

Figure I.1 : Accumulation de CO₂ dans l'atmosphère.....05

Figure I.2 : Captage par oxycombustion.....06

Figure I.3 : Captage postcombustion.....06

Figure I.4 : Captage par absorption.....07

Figure I.5 : Produits synthétisés à partir de CO₂09

Figure I.6 : Le chemin réactionnel des procédés MTO et MTG.....11

Figure I.7 : Utilisations de méthanol.....11

Figure I.8 : Evolution saisonnière de l'utilisation du gaz.....12

Figure I.9 : Gaz naturel évolution de la consommation mondiale.....13

Schéma I.1 : Les voies de valorisation de CO₂.....09

Schéma I.2 : Voies de conversion du CO₂ par hydrogénation.....10

Schéma I.3 : étapes de préparation des nanoparticules.....17
par la méthode Sol-Gel.

Tableau I.1 : Caractérisations physiques et chimiques.....19
de diéthylène glycol

CHAPITRE II : Elaboration et caractérisation des catalyseurs

Figure II.1 : Montage expérimental utilisé pour la synthèse de nanoparticules.....22

Figure II.2 :L'ajout de promoteur au mélange réactionnel.....25

LISTE DES FIGURES ET TABLEAUX

Figure II.3 : (a) Solution CuZn30Ag avant la synthèse, (b) la même solution.....	26
la synthèse	
Figure II.4 : La Centrifugeuse utilisée	27
Figure II.5: L'étape de séchage et le broyage de la poudre.....	27
Figure II.6 : Four tubulaire NOBERTHERM.....	28
Figure II.7 : Photos des Catalyseurs après calcination.....	28
Figure II.8 : Spectrophotomètre TENSOR27 model BROKER.....	30
Figure II.9 : Spectre infrarouge de catalyseur CuZn30Ag avant	30
et après calcination	
Figure II.10 : Spectre infrarouge de catalyseur CuZn30Li.....	31
Figure II.11 : Spectre infrarouge de catalyseur CuZn30Y.....	32
Figure II.12 : Image prises par le microscope électronique à balayage	33
des catalyseurs (a-b) CuZn30Ag, (c-d) CuZn30Li, (e-f) CuZn30Y	
Figure II.13 : Dégazage du catalyseur de l'humidité à sa surface.....	34
Figure II.14 : Isothermes d'adsorption-désorption de N ₂ par la méthode BET.....	35
Figure II.15 : Les différents types d'hystérésis selon l'IUPAC.....	35
Tableau II.1 : Composition des catalyseurs synthétisés.....	23
Tableau II.2 : Propriétés chimiques des catalyseurs utilisés	24
Tableau II.3 : Valeurs de PH des solutions au début	26
et à la fin de synthèse	
Tableau II. 4 : Les bandes d'adsorption présentes dans les	31
catalyseurs CuZn30Ag non calciné	
Tableau II.5 : Les bandes d'adsorption présentes dans le catalyseur.....	31
CuZn30Li non calciné	

Tableau II. 6 : Les bandes d'adsorption présentes dans les.....32
catalyseurs CuZn30Y non calciné

Tableau III.7 : Résultats BET des catalyseurs: CuZn30Y, CuZn30Li, CuZn30Ag.....34

Schéma II.1 : Paliers des températures respectées durant.....26
les étapes de synthèse des catalyseurs

Schéma II.2 : Les étapes de préparation des catalyseurs par la méthode polyol.....29

CHAPITRE III : Tests catalytiques, résultats et discussions

Figure III.1: (a) la chimisorption et la physisorption de CO₂ sur34
une surface métallique, (b) Formation de CO₂ chimisorbé sur une surface d'oxyde métallique

Figure III.2 : (a) Phénomène de physisorption d'un gaz des44
surfaces solides. (b) Phénomène de physisorption de l'hydrogène sur une surface métallique

Figure III.3 : Evolution de la conversion en fonction du temps46
pour différentes températures sur l'ensemble des catalyseurs

Figure III.4: (a) Taux de transformation global des catalyseurs47
binaire à T=380°C en fonction du temps, (b) Evolution de la sélectivité du méthane
en fonction du temps à T=380°C.

Figure III.5. Conversion de CO₂ en fonction de la température.....48
pour l'ensemble des catalyseurs CuZn30Li, CuZn30Y, CuZn30Ag, CuZn50Ag

Figure III.6: sélectivité des produits en fonction de la température.....49
sur les catalyseurs : (a) CuZn30Ag et (b) CuZn30Y

Figure III.7 : sélectivité des produits en fonction de la température.....49
sur le catalyseur CuZn30Li

Figure III.8 : Sélectivité des produits de catalyseur CuZn30Li à 440°C.....50

Figure III.9 : sélectivité des produits en fonction de la température.....50
sur le catalyseur CuZn50Ag

Figure III.10 : Chromatogrammes obtenus en FID.	51
(a) Catalyseur CuZn50Ag à 460°C. (b) Catalyseur CuZn30Li à t=60 min à 400°C, (b') Catalyseur CuZn30Li à t=210 min 400°C, (c) Catalyseur CuZn30Y à 360°C, (d) Catalyseur CuZn30Ag à 240°C, (d') CuZnO30Ag à T=300°C.	
Figure III.11 : Spectre infrarouge du liquide piégé.....	52
Figure III.12 : Mécanisme proposé pour la réaction d'hydrogénation de CO ₂	52
Tableau III.1 : paramètres des détecteur FID et TCD.....	40
Schéma III.1 : Montage réactionnel pour les Tests.....	39
catalytiques à pression atmosphérique	
Schéma III.2 : Les étapes suivies pour les tests catalytiques.....	41
Schéma III.3: Etapes de la réaction d'hydrogénation de CO ₂	43

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

L'augmentation des émissions du dioxyde de carbone (CO_2) dans l'atmosphère étant une des causes des modifications climatiques. Diminuer les émissions de CO_2 anthropique, principal gaz à effet de serre, constitue un des enjeux majeurs du début de ce siècle. Pour atténuer ces effets, des stratégies se mettent en place, principalement centrées sur la diminution des émissions dans l'atmosphère : rationalisation des ressources fossiles, captage et stockage géologique de CO_2 . La molécule de CO_2 présente un grand intérêt d'un point de vue chimique. En effet, il s'agit d'une source de carbone abondante et peu onéreuse. Son utilisation dans l'industrie chimique est un défi majeur auquel la communauté scientifique essaie de trouver des solutions.

Une approche complémentaire suivant une logique d'économie circulaire, celle de la valorisation de CO_2 , tient sa place dans cette stratégie. Elle consiste à considérer le CO_2 comme une ressource valorisable et non plus comme un « déchet » à éliminer. Le CO_2 constitue en effet un gaz d'intérêt industriel pouvant servir comme source de carbone pour l'élaboration de composés minéraux ou organiques, d'intérêt commercial.

Le CO_2 peut être valorisé de différentes façons. L'utilisation directe, sans transformation, constitue sans doute une des voies les plus utilisées actuellement par l'industrie et la filière pétrolière. L'emploi de CO_2 dans ces secteurs est réel depuis de nombreuses années mais présente un potentiel de développement quantitatif limité. L'utilisation de CO_2 comme matière première et « réactif » en chimie, est réalisable par différentes techniques : minéralisation, synthèse organique, hydrogénation, reformage sec, thermochimie... [1]

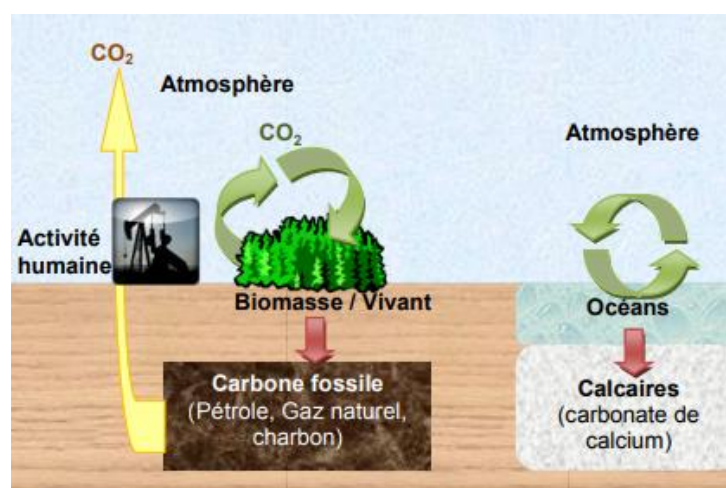


Figure 1 : Aperçu schématisé du cycle du carbone à destination des inventaires d'émission [1]

Les travaux de ce mémoire s'intéressent à la réaction d'hydrogénation catalytique de CO₂ en molécules facilement valorisables, ce qui nécessite l'utilisation des catalyseurs performants sous conditions douces. De telles propriétés peuvent être obtenues en utilisant des voies de synthèse innovantes, telles que le procédé Sol-Gel, la Co-précipitation et la méthode polyol ; Le procédé au polyol est en train de devenir une voie de chimie humide puissante et évolutive pour la production d'une grande variété de nanoparticules inorganiques contrôlées chimiquement.

Les résultats obtenus sur des catalyseurs de type CuZnO/support ont démontré que cette réaction n'est pas aussi simple qu'elle y paraissait [2]. Il existe encore beaucoup de controverses et d'interrogations sur les différentes étapes réactionnelles mises en jeu lors de la synthèse.

L'objectif de ce travail est de développer de nouveaux systèmes catalytiques à base de nanoparticule de cuivre et de zinc pour la synthèse des produits à valeur ajoutée tels que le méthanol, le méthane, le formaldéhyde... Pour cela, des catalyseurs ternaires et binaires à base de zinc et de cuivre ont été synthétisés, et étudiés dans la réaction d'hydrogénation catalytique de dioxyde de carbone afin de mieux comprendre l'influence des différents éléments tel que le cuivre, le zinc et l'agent promoteur [3].

- ❖ **Le premier chapitre** de ce manuscrit est consacré à une étude bibliographique sur l'hydrogénation catalytique de CO₂ en produits valorisables tels que le méthane, l'acide formique et le méthanol, qui est à la fois un intermédiaire pour l'industrie chimique et un produit à valeur énergétique.
- ❖ **Le deuxième chapitre** se consacre aux descriptions des synthèses utilisées pour la préparation des catalyseurs, à la présentation des différentes méthodes de caractérisation utilisées dans ce chapitre (Spectroscopie Infrarouge, microscope électronique à balayage et N₂ adsorption- désorption(BET)).
- ❖ **Le troisième chapitre** porte sur l'étude de plusieurs catalyseurs modèles préparés à base de Cu-ZnO. Une description du montage expérimental permettant de tester les catalyseurs sur la réaction d'hydrogénation du CO₂ sera réalisée. L'effet de la température ainsi l'effet de la composition chimique des catalyseurs sur l'activité des catalyseurs ont été étudié.

Enfin une conclusion présentera les résultats majeurs obtenus lors des travaux de ce mémoire.

Références

1. https://record-net.org/storage/etudes/12-0237-1A/synthese/Synth_record12-0237_1A.
2. F. Arena, K. Barbera, G. Italiano, G. Bonura, L. Spadaro, F. Frusteri, J. « Synthesis, characterization and activity pattern of Cu–ZnO/ZrO₂ catalysts in the hydrogenation of carbon dioxide to methanol ». 249.2. 185-194. 2007
3. M. Saito, T. Fujitani, M. Takeuchi, T. Watanabe. « Development of copper/zinc oxide-based multicomponent catalysts for methanol synthesis from carbon dioxide and hydrogen ». 138.2.311-318. 1996

CHAPITRE I
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I Introduction

Diminuer les émissions du CO₂ anthropique, principal gaz à effet de serre, constitue un des enjeux majeurs du début de ce siècle. L'augmentation des émissions de dioxyde de carbone (CO₂) dans l'atmosphère étant une des causes de ces modifications climatiques, la maîtrise et la capture du CO₂ lors des processus industriels sont des sujets en fort développement. Le but de ce chapitre est de présenter les bases bibliographiques nécessaires à la compréhension de l'étude. Dans la première partie, l'effet de serre a été décrit en général, la deuxième partie représente une étude sur les oxydes métalliques, leurs propriétés et leurs méthodes de préparation.

I.1 L'effet de serre

Les gaz à effet de serre (GES) contenus dans l'atmosphère ont un rôle important dans la régulation du climat. Ils empêchent une large part de l'énergie solaire (les rayonnements infrarouges) d'être renvoyée de la Terre vers l'espace. C'est l'effet de serre. Grâce à lui, la température moyenne sur Terre est d'environ 15 °C. Sans lui, elle serait de -18 °C. L'effet de serre est déséquilibré par les activités humaines, en particulier l'utilisation des énergies fossiles (pétrole, gaz, charbon). Celles-ci provoquent artificiellement l'augmentation des concentrations de gaz à effet de serre dans l'atmosphère et, [1] par conséquent Le climat se réchauffe. Un réchauffement de plus de 2°C par rapport aux niveaux préindustriels pourrait avoir des conséquences irrévocables. Récapitulatif de la situation en 2021. [2]

I.2 Gaz à effet de serre

La vapeur d'eau est responsable à elle seule de la grande majorité de l'effet de serre naturel. Elle a également un effet de rétroaction important sur le changement climatique : lorsque la température augmente, l'évaporation augmente et la quantité de vapeur d'eau relâchée dans l'atmosphère aussi, accélérant encore le réchauffement.

Le dioxyde de carbone, ou CO₂, dont la concentration peut augmenter du fait de processus naturels comme les éruptions volcaniques et les feux de forêts ou de brousse. Mais ce sont les activités humaines avec l'utilisation de carbone fossile (pétrole, gaz naturel et charbon notamment pour l'industrie, le chauffage et les transports), ou encore la fabrication du ciment et les changements d'occupation des sols, qui sont responsables de l'augmentation de sa concentration depuis 1750.

Le méthane est un gaz à effet de serre bien plus puissant que le CO₂, mais moins concentré. L'agriculture intensive est ainsi l'un des responsables de l'augmentation des concentrations de méthane dans l'atmosphère au cours des derniers siècles.

L'ozone présent naturellement dans la stratosphère, vers 20 km d'altitude, il nous protège du rayonnement solaire ultraviolet qu'il absorbe. De l'ozone est également produit dans les basses couches de l'atmosphère à partir de composés organiques volatils émis par les activités humaines (transport).

Le protoxyde d'azote, appelé également « gaz hilarant », est émis naturellement par les sols et provient notamment de l'utilisation d'engrais azotés [3].

En un siècle, les concentrations des gaz à effet de serre dans l'atmosphère ont augmenté de 50% ; celles de CO₂ de 31% [4].

I.3 Le dioxyde de carbone

Le dioxyde de carbone (CO₂), gaz incolore, inerte et non toxique, est le principal gaz à effet de serre à l'état naturel (avec la vapeur d'eau). Sa durée de vie dans l'atmosphère est d'environ 100 ans. Il est produit lorsque des composés carbonés sont brûlés, en présence d'oxygène [5]. Le CO₂ représente près des 2/3 des émissions mondiales de gaz à effet de serre induites par les activités humaines. C'est pourquoi on mesure usuellement l'effet des autres gaz à effet de serre en équivalent CO₂ (eq.CO₂). Les émissions de CO₂ actuelles auront un impact sur les concentrations dans l'atmosphère et sur la température du globe pendant des dizaines d'années [1].

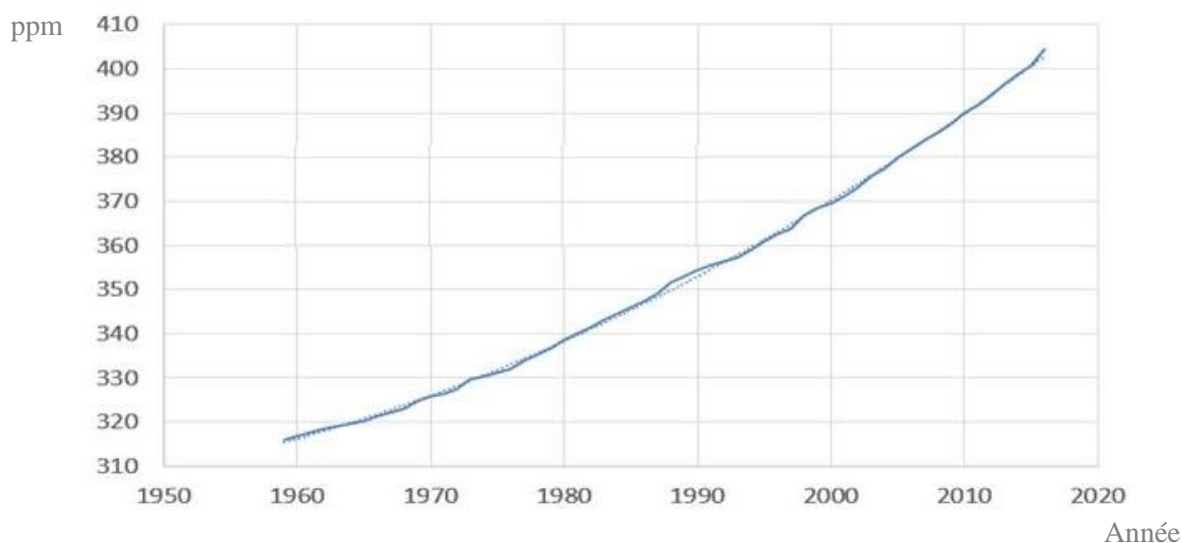


Figure I.1 : Accumulation de CO₂ dans l'atmosphère [6]

I.3.1 Captage de CO₂

En effet, selon l'AIE (Agence internationale de l'énergie), le captage-stockage de CO₂ pourrait contribuer jusqu'à 14% des réductions des émissions mondiales de gaz à effet de serre à horizon 2050, ce qui représente environ 120 milliards de tonnes de CO₂ captées et stockées entre 2015 et 2050 [7]. Plusieurs procédés industriels de captage existent, en fonction de la nature des fumées à traiter (composition, température, pression). Ils relèvent de trois catégories principales [8] :

I.3.1.1 Captage par oxycombustion

Il s'agit de produire une fumée concentrée en CO₂ en modifiant le procédé de combustion qui repose sur l'utilisation d'oxygène pur à la place de l'air (Figure I.2).

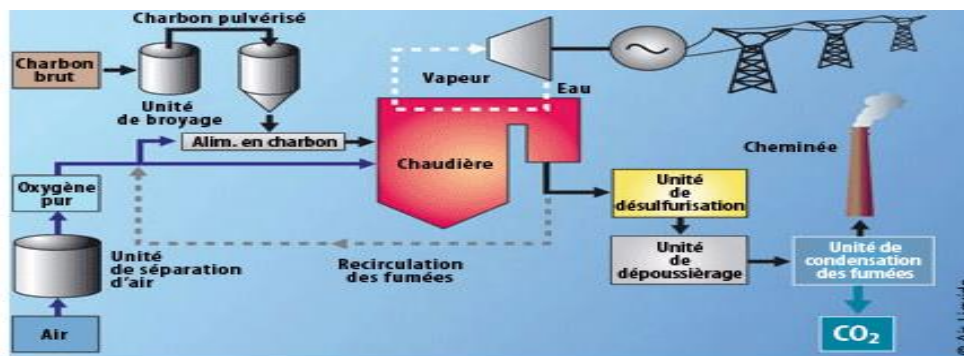


Figure I.2 : Captage par oxycombustion

I.3.1.2 Captage postcombustion

Le captage postcombustion peut s'intégrer aux installations existantes sans nécessiter de modifications trop importantes. La méthode par absorption est la plus couramment utilisée dans ce type de captage.



Figure I.3 : Captage postcombustion

I.3.1.3 Captage par absorption

Le CO₂ contenu dans les fumées en est extrait par un solvant chimique, qui est ensuite régénéré par apport énergétique. Le CO₂ est donc séparé du solvant et le solvant appauvri est, quant à lui, redirigé vers l’Absorbeur.

Le procédé de captage le plus couramment utilisé est le captage du CO₂ par un solvant chimique tel que les amines, les liquide ioniques, l’ammoniaque réfrigérée

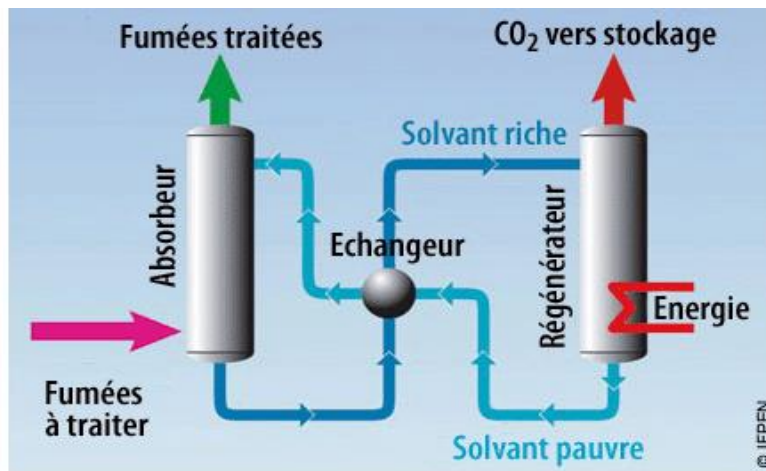


Figure I.4 : Captage par absorption

I.3.2 Stockage de CO₂

Après sa capture, le CO₂ doit être stocké pour des durées importantes, couvrant au minimum la période pendant laquelle le problème des émissions de CO₂ risque de demeurer critique. Il faut se baser sur les rythmes naturels. Le cycle du carbone est régi par les échanges entre l’atmosphère et l’océan d’une part, la biosphère et l’atmosphère d’autre part. Si les échanges avec la biosphère se font sur des échelles décennales, le cycle de l’océan s’étend sur plusieurs siècles. Une stabilisation des teneurs en CO₂ dans l’atmosphère impose donc de le conserver, dans le sous-sol sur des durées compatibles avec le cycle océanique. Par mesure de précaution, on envisage des solutions qui permettront d’effectuer ce stockage sur des périodes pouvant atteindre des milliers d’années et au moins dépasser l’ère d’utilisation massive des énergies fossiles, c’est-à-dire au moins quelques siècles. Il avait été envisagé de stocker le CO₂ dans les grands fonds océaniques, solution étudiée et poussée par certains pays comme le Japon (pays fortement côtier). En effet, le CO₂ est sous forme liquide en dessous de 500 mètres. Cette solution a été, pour l’instant, abandonnée à cause des risques d’acidification des eaux marines et des risques de remontée de bulles de CO₂. [9]

I.3.3 Valorisation de CO₂

Depuis 1980, de nombreux travaux de recherches étudient le potentiel de valorisation du CO₂ : en effet, une fois capté, ne serait-il pas possible de l'utiliser dans les domaines d'activités déjà consommateurs de CO₂ ou de ses dérivés ou de lui trouver de nouvelles utilités ?

- **Concept**

L'idée de la valorisation est de tirer profit du potentiel commercial du CO₂ en l'exploitant comme matière première. Il s'agit toujours de le capter pour l'extraire des fumées industrielles, mais au lieu de le stocker dans le sous-sol, le CO₂ est réutilisé dans de nouvelles applications chimiques, industrielles ou biologiques.

La valorisation ne se substitue pas au stockage du CO₂, car selon les applications il pourrait éventuellement retourner dans l'atmosphère après son utilisation. Tout l'intérêt de cette filière réside dans le fait qu'en se servant du CO₂ déjà capté, on évite ainsi de le produire spécifiquement pour les activités qui nécessitent son utilisation.

- **Les trois Types de valorisation**

- **Utilisations industrielles**

Sans avoir besoin d'être transformé, le CO₂ est utilisé pour ses propriétés physiques en tant que solvant ou réfrigérant. Il est également utilisé pour la Récupération Assistée de Pétrole tel que pour le projet Alberta Carbon Trunk line au Canada.

- **Production de micro algues et biocatalyse**

Consommé par des organismes vivants, comme les algues, le CO₂ peut être utilisé pour produire de la biomasse et conduire ainsi à la synthèse de produits d'intérêt (glucides, huiles et composés cellulosiques). Associé à des enzymes naturels ou synthétiques (biocatalyse), il pourrait générer des molécules à haute valeur ajoutée, notamment pour l'industrie pharmaceutique.....

- **Produits chimiques et produits à valeur énergétique**

Associé à un composant fortement réactif, le CO₂ peut mener à la synthèse d'un produit chimique de base ou d'un produit à valeur énergétique (pour produire du carburant par exemple) [8].

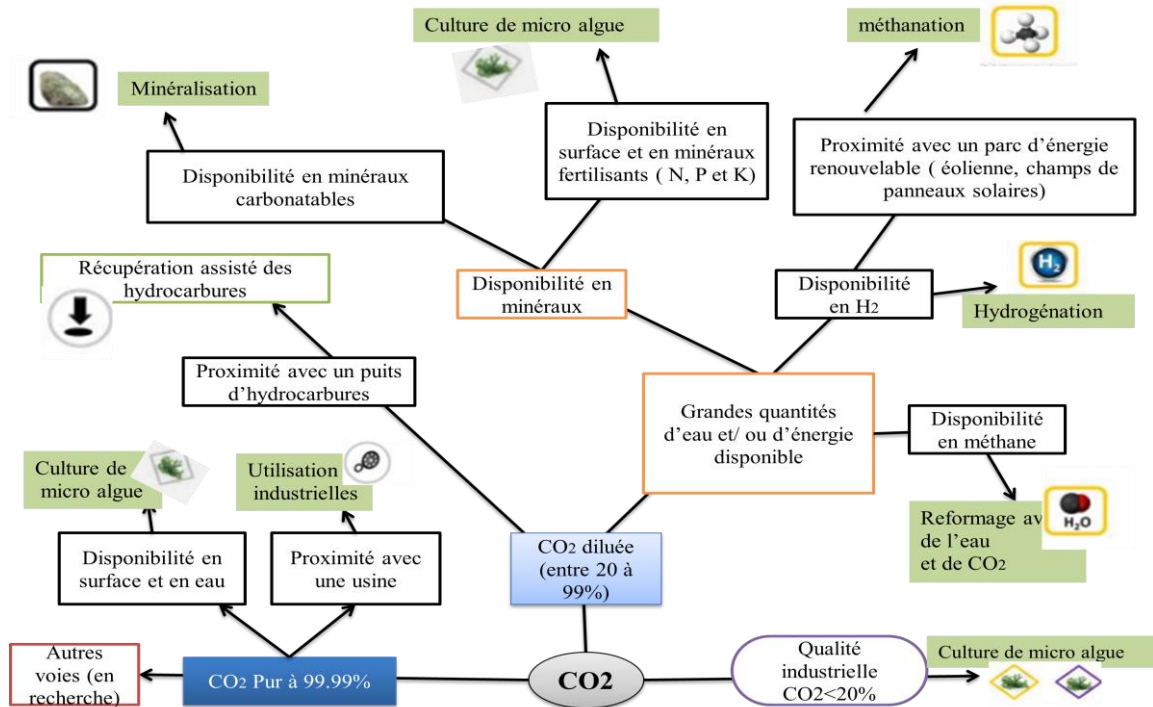


Schéma I.1 : Les voies de valorisation de CO₂ [10]

Le CO₂ peut également remplacer dans certains cas les hydrocarbures pour la production de produits chimiques. Il est notamment déjà utilisé comme brique moléculaire pour la synthèse d'urée et de polycarbonate à l'échelle industrielle. Cependant avec l'intérêt accru porté au CO₂ cette dernière décennie, la synthèse de nombreux produits à partir de ce dernier a été particulièrement considérée. Le procédé Bosch-Meiser est le premier procédé qui a utilisé le CO₂ à l'échelle industrielle.

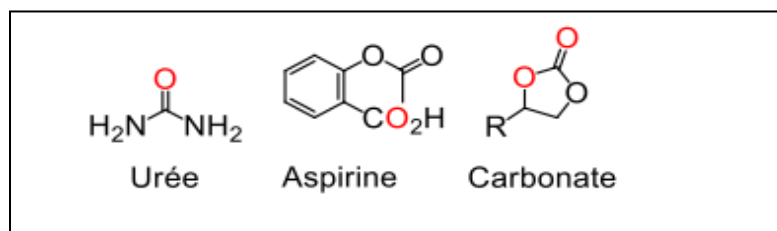


Figure I.5 : Produits synthétisés à partir de CO₂ [11]

I.3.4 Réduction catalytique de CO₂

En présence d'un catalyseur, le dioxyde de carbone peut réagir avec différents substrats pour produire des produits organiques à forte valeur ajoutée. Pour atteindre ce but, la réduction catalytique de CO₂ apparaît comme une méthode attractive.

IL a été montré à l'échelle du laboratoire que la réduction de CO₂ pouvait être couplée à la réaction d'hydroformylation et produire des aldéhydes, réactifs de base, pour la préparation

d'alcools, esters, acides, amines... Le but ultime est de remplacer le CO matière première, par le CO₂ en concevant de nouveaux catalyseurs moléculaires efficaces, de type métallique, et susceptibles d'ouvrir de nouvelles voies de catalyse [12].

L'hydrogénation de CO₂ est la voie de conversion la plus étudiée, elle conduit à des produits à haute valeur énergétique. Elle peut se diviser en deux principales catégories (schéma I.2) :

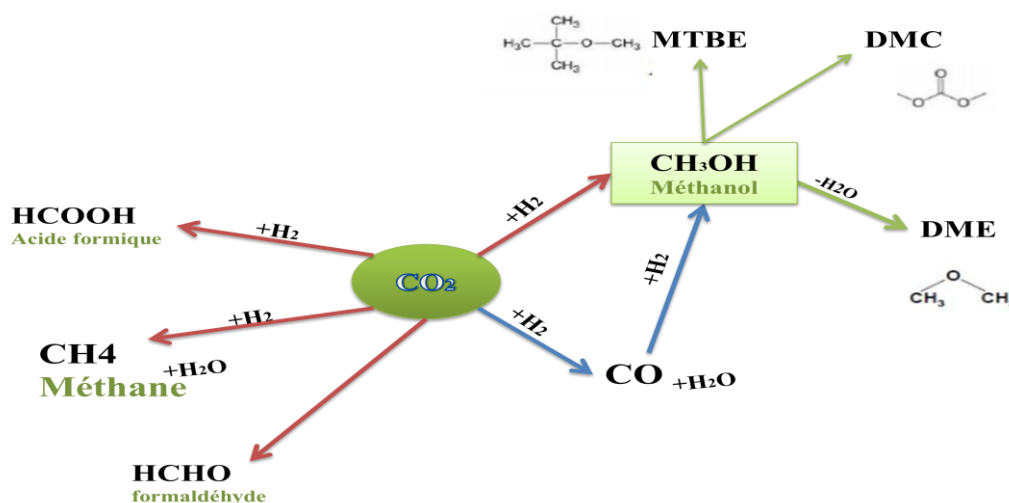
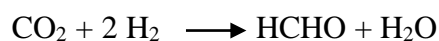
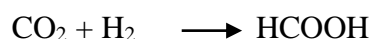
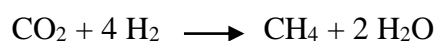


Schéma I.2 : Voies de conversion de CO₂ par hydrogénation.

- **L'hydrogénation du CO₂ en une étape (flèches rouges) :** L'hydrogénation conduit directement aux alcools et hydrocarbures. Les synthèses du méthanol et de l'acide formique et le formaldéhyde sont souvent envisagées en une étape :



Il existe également la réaction de Sabatier qui mène au méthane :



Toutefois, cette réaction implique une large consommation de dihydrogène.

- **L'hydrogénation du CO₂ en deux étapes (flèches bleues) :** La première étape consiste à convertir le CO₂ en CO (et H₂O). Ensuite de l'hydrogène est ajouté pour former du syngaz (mélange de CO et d'H₂), qui est converti en méthanol qui est ensuite converti en hydrocarbure.

I.4 Le méthanol

Le méthanol (ou alcool méthylique, alcool de bois, naphte de bois ou esprit de bois) est un composé organique de formule CH_3OH . C'est le plus simple des alcools, c'est un liquide léger, volatil, inflammable, toxique avec une odeur caractéristique, plus douce et sucrée que celle de l'éthanol (alcool éthylique).

Le plus grand débouché du méthanol est, de loin, son utilisation comme matière première pour la synthèse d'autres produits chimiques. Environ 40 % du méthanol est converti en formaldéhyde, pour être transformé en produits aussi divers que des matières plastiques, des résines synthétiques (dont certaines entrent dans la fabrication du contreplaqué), des peintures, des explosifs, et des tissus infroissables [13].

Le méthanol qui peut être produit à partir de CO_2 est une molécule avec une grande valeur ajoutée car il est directement utilisable dans des procédés industriels déjà efficaces : « methanol-to-olefin » (MTO), « methanol-to-gasoline » (MTG), « methanol-to-hydrocarbons » (MTH) [14].

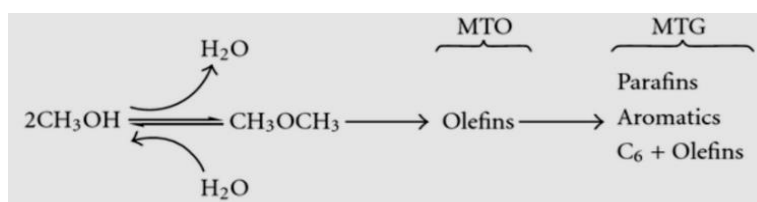


Figure I.6 : Le chemin réactionnel des procédés MTO et MTG [15]

Le méthanol est déjà à l'heure actuelle une molécule de base de la chimie ; Molécule inerte, abondante et peu chère, cette nouvelle molécule créée sera donc plus dense en énergie et pourra être utilisée comme carburant avec une densité énergétique de $18\,000\text{ MJ/m}^3$ [11].

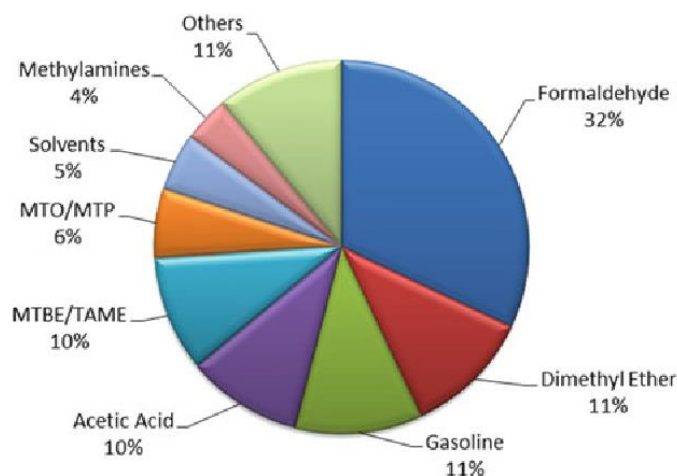


Figure I.7 : Utilisations de méthanol [16]

I.5 Le méthane

Le méthane, ou CH₄, c'est un gaz naturellement présent dans l'atmosphère. Le méthane pur est un gaz incolore et inodore, extrêmement inflammable, qui peut être sous forme de gaz comprimé ou de gaz liquéfié réfrigéré.

Le méthane est le composant principal du gaz naturel. Il est largement utilisé comme combustible pour le chauffage de bâtiments résidentiels et commerciaux. Il entre également dans la production de gaz de synthèse, un mélange d'hydrogène et de monoxyde de carbone. Le gaz de synthèse sert ensuite à la fabrication du méthanol, de l'acide acétique et de l'anhydride acétique, de l'ammoniac, des méthanes halogénés; on l'utilise aussi pour le dépôt chimique en phase vapeur de films du carbure et du diamant [17].

Le méthane est présent dans les réservoirs gaziers souterrains, les puits du pétrole, les mines du charbon, les marécages, les sites agricoles, les boues d'eaux usées et les sites d'enfouissement [18].

➤ Évolution saisonnière de gaz

On note la forte saisonnalité de l'utilisation résidentielle (en été il ne reste que l'eau chaude et la cuisine), et celle un peu moins forte mais réelle aussi pour les bâtiments tertiaires (commercial).

Le gaz n'est pas utilisé avec un débit constant durant toute l'année ou même toute la journée.

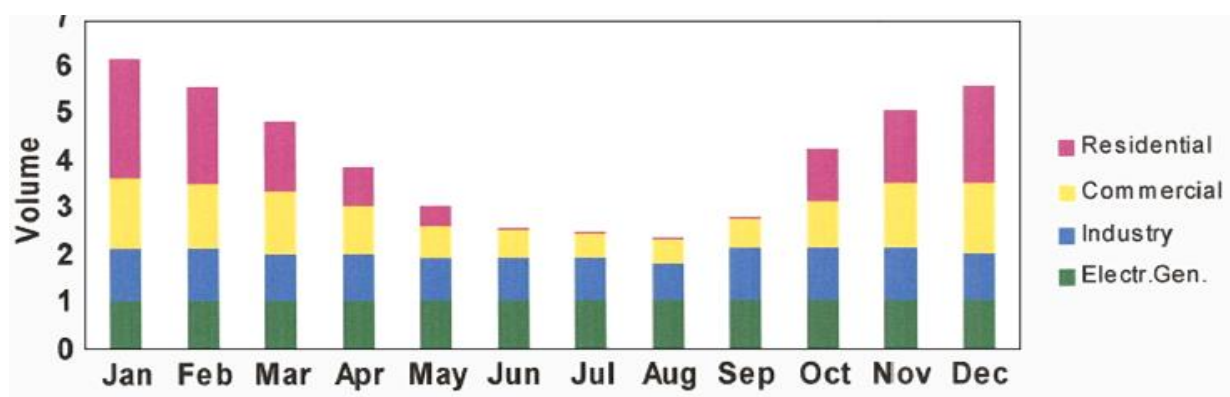


Figure I.8 : Evolution saisonnière de l'utilisation du gaz et la répartition des usages du gaz consommé [17]

➤ La consommation mondiale de gaz naturel en 2020

En 2020, la consommation mondiale de gaz naturel a été inférieure de 72 Gm³ au niveau de 2019 (- 1,8%), ce qui constitue la plus importante baisse annuelle jamais connue par la filière en volume. La part du gaz naturel dans le mix énergétique mondial a toutefois continué

d'augmenter en 2020, puisque les autres énergies fossiles ont davantage souffert de la pandémie (les consommations du pétrole et du charbon ont respectivement chuté de 9 % et 4 % au niveau mondial en 2020) : « la faiblesse des prix du gaz liée à l'excédent de GNL au 1^{er} semestre et les politiques énergétiques et environnementales ont favorisé la substitution du fioul et du charbon par le gaz dans de nombreux marchés » (en particulier dans le secteur électrique aux États-Unis.

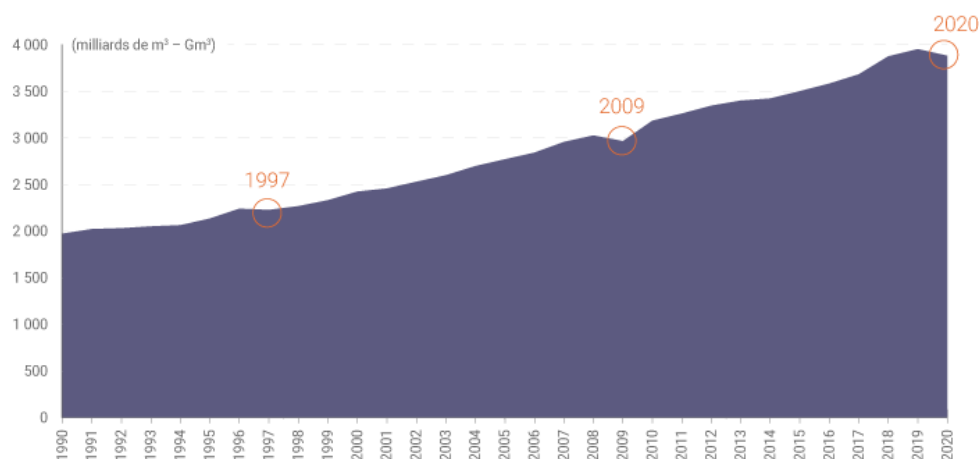


Figure I.9 : Gaz naturel évolution de la consommation mondiale [19]

I.6 L'acide méthanoïque

Encore appelé acide méthanoïque, l'acide formique est secrété notamment par la fourmi de formule brute HCOOH . C'est un liquide incolore, à odeur d'acide acétique, miscible à l'eau.

Les propriétés chimiques du premier représentant des acides aliphatiques diffèrent sensiblement de celles de ses homologues supérieurs, et il se comporte à la fois comme un aldéhyde et un alcool.

Chauffé avec de l'acide sulfurique, l'acide formique se décompose en eau et en oxyde de carbone (préparation de l'oxyde de carbone), si bien qu'il possède des propriétés réductrices très marquées (réduction des sels d'or, d'argent, de cuivre, etc.). Sous l'action de la seule chaleur, il se décompose vers 160°C en hydrogène et en dioxyde de carbone, d'où également des propriétés réductrices.

Si l'on ajoute de l'acide formique à un mélange de nitrate de potassium et de brucine, le mélange est instantanément porté en rouge. Il ne donne ni chlorure ni anhydride d'acide [20].

L'acide méthanoïque est utilisé dans les industries suivantes : textile (traitement de cuir, teintures), insecticides, laques, solvants, tannage, fumigènes. Il sert également à argenter les miroirs, et soigner les verrues, Il est également utilisé dans les détartrants (gel WC). [21] Il est aussi utilisé en apiculture comme moyen complémentaire de lutte contre le varroa [22].

I.7 Le Formaldéhyde

Le formaldéhyde (CH_2O) est le seul aldéhyde gazeux. Ce gaz toxique incolore, à l'odeur âcre et suffocante, est l'un des composés organiques les plus utilisés dans l'industrie, en raison notamment de sa grande polyvalence. Très inflammable, il se dissout facilement dans l'eau avec une saturation de 37 à 40 %. La solution est alors appelée formol. On le trouve aussi sous forme solide polymérisée, appelée paraformaldéhyde.

- **Sources naturelles de formaldéhyde**

Les principales émissions naturelle de formaldéhyde proviennent de la combustion incomplète de matière riche en carbone (incendies de forêt, feux de brousse...), ainsi que de la décomposition des bactéries, algues et plancton. Le formaldéhyde est également présent, à faible concentration, dans la majorité des organismes vivants, en tant qu'intermédiaire métabolique notamment pour la synthèse des acides aminés.

- **Sources anthropiques de formaldéhyde**

Le formaldéhyde résulte de la combustion de matières plastiques et de tabac, des gaz d'échappement, des rejets de raffineries ou chaudières industrielles. Il est également formé par oxydation de composés organiques volatils, émis notamment par certaines peintures et colles. A ce titre, il est considéré comme un important facteur de pollution de l'air intérieure.

- **Utilisations du formaldéhyde**

Comme tous les aldéhydes, le formaldéhyde est un excellent réducteur utilisé comme intermédiaire dans de nombreuses réactions chimiques. Il intervient notamment dans : La fabrication de polyuréthane, de plastiques de type polyester, d'huile lubrifiante et de plastifiants fabrication de détergents fabrication de colles, résines et vernis entrant dans la composition de contreplaqué, panneaux agglomérés de bois ou de particules (mélamine) industrie du cuir (apprêt et agent de tannage) insecticide, germicide, fongicide fabrication d'engrais, de fertilisants, et d'explosifs industrie du papier (résistance à l'humidité et fabrication de papier glacé) désinfectant, antiseptique et additif antibactérien dans l'industrie pharmaceutique et cosmétique agent fixateur, désinfectant et déshydratant de tissus

biologiques (laboratoire biologiques) agent de conservation en thanatopraxie (embaumement funéraire) dévitalisation dentaire Danger et toxicité du formaldéhyde.

Le formaldéhyde présente un risque d'intoxication aiguë dès une concentration de 20 ppm. Très irritant pour les yeux et les voies respiratoires, il entraîne des sensations de brûlures dans le nez et la gorge, allant jusqu'à des ulcérations de la trachée et des bronches, voire un étouffement à très forte dose (plus de 10 ppm). Une exposition chronique expose à une augmentation des maladies respiratoires et à des mutations cancérogènes (le formaldéhyde est classé comme cancérogène de niveau 1) [23].

I.8 Les nano-oxydes métalliques

I.8.1 Définition des oxydes métalliques

Les oxydes métalliques sont des matériaux composés d'anion et de cation métallique. Ils sont présents dans les minerais, ce sont la matière première de la métallurgie ; c'est à partir d'oxydes que sont élaborés les métaux. Ils ont un comportement semi-conducteur à haute température (de 400 à 800 °C) [24].

La plupart des métaux réagissent avec l'oxygène. Et tout métal qui réagit au contact du dioxygène (à chaud ou à froid) subit une oxydation pour devenir un oxyde métallique.

Métal + Dioxygène \longrightarrow Oxyde métallique

I.8.2 Propriétés des oxydes métalliques

La plupart des oxydes métalliques auxquels nous nous intéressons (CuO, ZnO,...) sont des bons conducteurs de chaleurs, ils présentent une stabilité thermique ; leurs températures d'ébullition est très élevée ce qui nous permet de travailler à des hautes températures.

Les propriétés des oxydes métalliques sont liées fortement à la méthode d'élaboration. La maîtrise de ces méthodes permette l'obtention d'un oxyde métallique avec des propriétés physico chimiques bien déterminées. Pour l'obtention des propriétés nano structurales plusieurs paramètres doivent être maîtrisés comme : la taille, la forme, la composition et le degré d'agglomération des nanoparticules, lesquels peuvent prendre différentes formes.

Lorsqu'ils sont obtenus sous forme finement divisée, les cristallites d'oxydes doivent en particulier présenter les caractéristiques suivantes :

- Une composition chimique bien définie.
- Une taille homogène.
- Une morphologie adaptée aux applications.

Les oxydes métalliques nanostructurés comme tous les nanomatériaux sont constitués de nano objets qui peuvent se présenter sous différentes forme : monolithes, poudres, particules, fibres ou tubes, couches minces [25].

I.8.3 Application des oxydes métalliques

Les oxydes métalliques ont des applications liées directement à leurs propriétés. Ces applications sont nombreuses, elles concernent divers domaines de la technologie ; notamment en microélectronique, industrie photovoltaïque, capteurs de gaz, anticorrosion, peintures, biotechnologie, photo-catalyse, nanotechnologie,... Dans cette dernière, les oxydes métalliques nanostructurés représentent un secteur d'activité en constante évolution. Ils ont participés à la miniaturisation des systèmes dans lesquels ils sont intégrés, et nous ne pourrons jamais être en mesure de citer tous ces systèmes [25].

I.8.4 Méthode de préparation des nano-oxydes métalliques

I.8.4.1 La méthode Sol-Gel

Un «sol» est un type de colloïde dans lequel une phase solide dispersée est mélangée dans un milieu liquide homogène. Le sang est un exemple de sol naturel. Comme son nom l'indique, le procédé Sol-Gel implique l'évolution de réseaux par la formation d'une suspension colloïdale (sol) et la gélification du sol pour former un réseau en phase liquide continue (gel). La première étape des processus Sol-Gel est la synthèse du colloïde.

La technique Sol-Gel est un procédé industriel établi de longue date pour la génération de nanoparticules colloïdales à partir de la phase liquide. Il a été développée au cours des années précédentes pour la production de nanomatériaux et de revêtements avancés. Les procédés Sol-Gel sont bien adaptés pour la synthèse de nanoparticules d'oxyde et de nanopoudres composites.

Les principaux avantages des techniques Sol-Gel pour la préparation des matériaux sont la basse température de traitement, la polyvalence et la rhéologie flexible permettant une

mise en forme et un enrobage faciles. Ils offrent des opportunités uniques d'accès aux matières organiques-inorganiques.

Le processus Sol-Gel implique l'évolution de réseaux inorganiques par la formation d'une suspension colloïdale (sol) et la gélification du sol pour former un réseau en phase liquide continue (gel). Les précurseurs de synthèse de ces colloïdes sont généralement constitués d'un élément métallique ou métalloïde entouré de divers ligands réactifs. La matière de départ est traitée pour former un oxyde dispersé et forme un sol en contact avec de l'eau ou un acide dilué. L'élimination du liquide du sol donne le gel et la transition Sol-Gel contrôle la taille et la forme des particules. La calcination du gel produit l'oxyde [26].

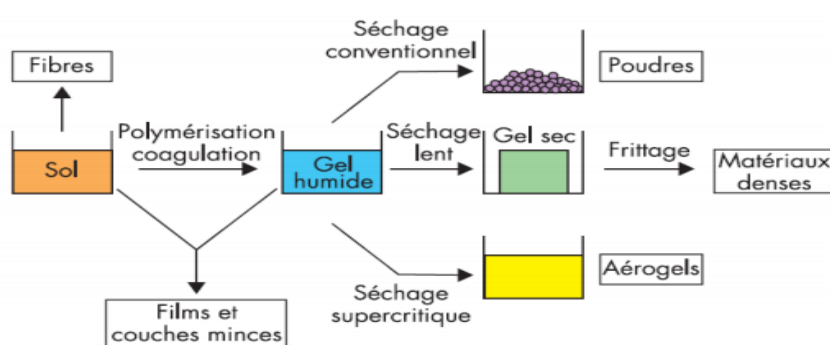


Schéma I.3 : Etapes de préparation des nanoparticules par la méthode Sol-Gel [26]

I.8.4.2 Méthode Co-précipitation

La synthèse dite par « Co-précipitation » est une synthèse de chimie douce classique et couramment développée dans l'industrie chimique. La synthèse par Co-précipitation permet l'obtention d'oxydes dont la composition chimique est homogène et pour laquelle l'étape de calcination permet de contrôler la taille des particules.

La Co-précipitation permet l'obtention de produits de précurseurs par précipitation simultanée de deux cations M et M' (M étant un alcalin ou un alcalino-terreux et M'un métal de transition).

Généralement après avoir mélangé des deux solutions contenant les cations métalliques, la mesure du pH est nécessaire pour pouvoir suivre l'évolution de la précipitation. La précipitation a lieu à froid ou à chaud à un pH donné. La chaleur active la Co-précipitation et le pH du milieu réactionnel a une grande importance pour la majorité des réactions de Co-précipitation puisqu'il détermine la nature et la stœchiométrie du précipité. Cette dépendance

du mécanisme de la réaction avec le pH rend très difficile l'obtention d'une stœchiométrie donnée et constitue un inconvénient majeur lors de la synthèse.

La méthode de Co-précipitation a montré quelques limites d'utilisation. La contrainte majeure que présente la méthode consiste en la conservation de la stœchiométrie M'/M. [27]

I.8.4.3 Méthode polyol

a) Présentation de la méthode

Le procédé au polyol est en train de devenir une voie de chimie humide puissante et évolutive pour la production d'une grande variété de nanoparticules inorganiques contrôlées chimiquement, structurellement et morphologiquement. Par une simple optimisation des conditions opératoires de synthèse, il permet la conception de métaux granulaires et nanostructures bien formés, oxydes, chalcogénures, halogénures, alcoxydes, hydroxydes et autres, avec un grand intérêt applicatif pour divers domaines technologiques, y compris les énergies renouvelables, la santé humaine, l'environnement, la microélectronique, la photonique, etc. [28].

Cette technique de synthèse, développée depuis une vingtaine d'années, a été initialement proposée pour la préparation des particules métalliques. Notamment, pour les métaux nobles comme le palladium, l'argent et le platine ou moins noble comme le cuivre, ou encore pour des métaux situés plus bas dans la classification électrochimique tels que le plomb, le nickel ou le cobalt, tout en se servant des propriétés réductrices des polyols [29].

Dans le «procédé polyol», le polyol désigne un diol, principalement un 1,2-diol, comme l'éthylène glycol et ses dérivés, di-, tri-, tétra- et ainsi jusqu'au poly (éthylène glycol), abrégé en EG, DEG, TEG, TTEG et PEG, respectivement, ainsi qu'à différents isomères de propandiol, butandiol, pentandiol, etc. Composés ayant plus de deux groupes hydroxyle, tels que le glycérol, le pentaérythritol et les glucides, sont également considérés comme des polyols [29].

b) Quelques propriétés physico-chimiques des polyols

Dans ce procédé, le composé organique liquide, un polyol, comprenant le 1,2-diols et les étherglycols, agit à la fois comme solvant du précurseur solide et comme agent réducteur. Outre son pouvoir réducteur évidemment intéressant, le milieu polyol offre plusieurs autres avantages ; son point d'ébullition élevé permet des synthèses relativement à haute

température, garantissant l'obtention de matériaux bien cristallisés, le milieu réducteur protège les particules métalliques de l'oxydation.

La présence de plusieurs groupes OH donne également des propriétés intéressantes aux polyols, telles que la réduction et la coordination propriétés, qui contribuent grandement à la synthèse des nanoparticules, en termes de contrôle de leur taille et de leur forme. Souvent, la synthèse à une température aussi élevée conduit aux nanomatériaux cristallins directement, sans post-recuit de poudre [29].

Grâce aux propriétés physiques et chimiques de diéthylène glycol (Tableau I.1), il assure le rôle de solvant, de milieu de croissance, de modificateur de surface et de milieu de conservation des nanoparticules. Dans le cas d'élaboration des particules métalliques, il assure en plus le rôle d'agent réducteur [30].

Tableau I.1 : Caractérisations physiques et chimiques de diéthylène glycol.

Nom	Formule	M	T ^{eb} (°C)	d	η(m ² . s ⁻¹)
DEG	HO-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -OH	106	245	1.12	37.7

M : Masse molaire en g.mol⁻¹, **T^{eb}** : Température d'ébullition,

d : Densité, **η** : Viscosité.

Liste de référence

1. https://www.ecologie.gouv.fr/sites/default/files/ONERC_Panneaux_expo_CCC_MAJ-2019_800x1100_DEFweb.pdf
2. <https://climate.selectra.com/fr/comprendre/rechauffement-climatique>
3. <http://www.meteofrance.fr/climat-passe-et-futur>
4. <http://grrebs.ete.inrs.c>
5. https://www.actu-environnement.com/ae/dictionnaire_environnement/definition/dioxyde_de_carbone_co2.php4
6. [/www.emse.fr/~bouchardon/enseignement/processus-naturels](http://www.emse.fr/~bouchardon/enseignement/processus-naturels)
7. <https://www.total.com/fr/dossiers/le-captage-stockage-de-co2-une-solution-prometteuse>
8. <https://www.club-co2.fr>
9. https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/40/062/40062616.pdf
10. https://record-net.org/storage/etudes/12-0237-1A/synthese/Synth_record12-0237_1A.pdf
11. Solène SAVOUREY. « Nouveaux procédés de réduction catalytique du CO₂ en consommables chimiques ». Université Paris Saclay. 2016.
12. https://anr.fr/fr/projets-finances-et-impact/projets-finances/projet/funded/project/anr-08-cp2d-0005/?tx_anrprojects_funded%5Bcontroller%5D=Funded&cHash=1fbdf4c916e4e8bdb3534c9c56100fcc
13. https://fr.wikipedia.org/wiki/M%C3%A9thanol#Mati%C3%A8re_premi%C3%A8re
14. Rémi CAZELLES, « Bioconversion du CO₂ en méthanol par un système polyenzymatique encapsulé dans des nanocapsules poreuses de silice ». Collège doctoral Languedoc Roussillon .2013.
15. https://www.researchgate.net/figure/Reaction-pathway-of-MTO-and-MTG-processes-as-proposed-in-the-literature-15_fig2_222092036
16. https://ihsmarkit.com/pdf/Methanol-Fuels_211004110913060132.pdf
17. <https://jancovici.com/transition-energetique/gaz/a-quoi-sert-le-gaz/>
18. https://www.cchst.ca/oshanswers/chemicals/chem_profiles/methane/basic_met.html
19. <https://www.connaissancedesenergies.org/les-chiffres-cles-du-gaz-dans-le-monde-en-2020-presentes-par-la-filiere-210514>

20. <https://www.universalis.fr/encyclopedie/acide-formique>
21. https://fr.wikipedia.org/wiki/Acide_methanoique
22. <http://same-apiculture.colinweb.fr/Traitement-du-Varroa-a-l-acide>
23. <https://www.futura-sciences.com/sciences/definitions/chimie-formaldehyde-5892/>
24. Nassima BOUFAA. « Elaboration et caractérisation des nano poudres SnO d'oxyde d'étain (SnO₂) ». Université Mentouri Constantine. 2012.
25. <https://rescoll.fr/wp-content/uploads/2009/04/dossier-technique-sol-gel-blog-rescoll1.pdf>
26. Yazid BOUZNIT. « Synthèse et caractérisation de pérovskites à base de lanthane ». Université Djijel. 2007.
27. S.Ammar, F.Fiévet. « Route for the Design and Production of Functional Inorganic Nanoparticles ». 10, 1217. 2020.
28. F. Fiévet, S. Ammar-Merah, R. Brayner, F. Chau, M. Giraud, F. Mammeri, G. Viau. « The polyol process: a unique method for easy access to metal nanoparticles with tailored sizes, shapes and compositions ». 47.14. 5187–5233.2018
29. Souad KENDOULI. « Préparation et fonctionnalisation de quelques nanostructures sous forme nanostructures sous forme de nanofibres ». Université Mentouri de Constantine. 2012.

CHAPITRE II

ELABORATION ET CARACTERISATION DES CATALYSEURS

II. Introduction

Les propriétés spécifiques recherchées pour un catalyseur, sont multiples ; on peut citer par exemple la stabilité, la sélectivité et la durée de vie qui dépendent fortement de la méthode de préparation. Pour se faire nous avons opté pour la méthode dite polyol pour préparer nos catalyseurs. Cette méthode consiste en une précipitation directe des particules métalliques ou des oxydes correspondants, au sein d'un polyalcool. Les synthèses sont réalisées à une température entre 60°C et 180°C, Le polyol liquide employé est l'éthylène glycol.

La particularité de ce processus réside d'une part dans le rôle joué par le milieu à la fois solvant et contrôleur de taille. D'autre part par la qualité des particules obtenues sont de morphologie sphérique, non agglomérées et une bonne dispersion. La méthode polyol est inspirée par des travaux de recherche précédents [1,2].

Les catalyseurs sont des oxydes mixtes notés comme suite, (CuO-ZnO-Li₂O = CuZn30Li), (CuO-ZnO-Y₂O₃ = CuZn30Y) et (CuO-ZnO-Ag₂O = CuZn30Ag).

II.1 Elaboration des catalyseurs

II.1.1 Montage expérimental utilisé

Le montage à reflux est utilisé pour accélérer la réaction chimique sans perte de matière, la température étant un facteur cinétique. Les composants du montage sont cités dans la figure II.1

Composants de montage

1. Ballon mono col contenant la solution et un barreau aimanté
2. Réfrigérant.
3. Thermomètre.
4. Plaque chauffante avec agitateur magnétique.
5. Cristalliseur contenant de l'huile de silicone.
6. Support.



Figure II. 1 : Montage expérimental pour la synthèse de nanoparticules

Au cours de cette synthèse, on observe une ébullition du mélange réactionnel. On constate qu'il y a formation d'un condensat sur les parois froides du bas du réfrigérant et que des gouttes de liquide tombent régulièrement du réfrigérant dans le mélange. Les vapeurs des réactifs et des produits ou du solvant, présents dans le mélange réactionnel en ébullition, se forment et s'élèvent dans le réfrigérant. Les parois du réfrigérant étant maintenues froides, à une température très inférieure à la température d'ébullition des réactifs, produits et de solvant, ceux-ci se condensent (c'est à dire passent de l'état vapeur à l'état liquide) et retournent dans le milieu réactionnel. À partir de 180°C une vapeur orangée est observée à l'extrémité du réfrigérant c'est le début de l'ébullition du solvant (éthylène glycol, $T_{eb}=197^{\circ}C$). Le mélange est chauffé dans un bain d'huile de silicone pour homogénéiser les réactifs.

II.1.2 Composition des catalyseurs synthétisés








Tableau II. 1 : Masses et pourcentages massiques des catalyseurs synthétisés

	Pourcentage massique (%)	Masses utilisés (g)				
		Cu(NO ₃)	Zn(NO ₃)	Ag(NO ₃)	Li(NO ₃)	Y(OOCCH ₃) ₃
CuO/Li₂O	50-50	11.63	-	-	3.44	-
CuO/Ag₂O	50-50	11.63	-	8.49	-	-
ZnO/Li₂O	50-50	-	14.87	-	3.44	-
ZnO/Ag₂O	50-50	-	14.87	8.49	-	-
CuZn30Ag	50-20-30	11.63	5.95	5.09	-	-
CuZn30Li	50-20-30	23.26	11.9	-	4.13	-
CuZn30Y	50-20-30	23.25	11.9	-	-	20.28
CuZn50Ag	25-25-50	5.81	7.43	8.49	-	-

II.1.3 Produits utilisés durant la synthèse

La synthèse des catalyseurs a été réalisée au laboratoire de recherche de chimie appliquée et génie chimique, au sein de l'équipe de réactivité de surface qui a mis tous les moyens nécessaires pour la réalisation de ce travail.

Tableau II. 2 : Propriétés chimiques des produits utilisés

	Formule chimique	M (g/mol)	T _{éb} (°C)	Degré de pureté (%)
 Nitrate de cuivre	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	232.59	170	98
 Nitrate de zinc	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,6\text{H}_2\text{O}$	297.49	105 à 131	99
 Nitrate de lithium	$\text{Li}(\text{NO}_3)$ déshydraté	68.94	600	98
 Nitrate d'argent	$\text{Ag}(\text{NO}_3)$ déshydraté	169.87	440	100
 Acétate d'yttrium	$\text{Y}(\text{OOCCH}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	338.10		99.9
 L'hydroxyde d'ammonium	NH_4OH	35.04	24.4	25
 Ethylène glycol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	62,07	197	100

II.1.4 Protocole des synthèses

Le mode opératoire suivie est globalement le même et ce quel que soit la composition du catalyseur : catalyseurs binaires et catalyseurs ternaires.

II.1.4.1 Nanoparticule ternaire de CuZn30Ag

II.1.4.1.1 Formation d'hydroxyde métallique

Dans un premier temps une masse de 11.629 g de nitrate de cuivre 2,5 fois hydraté est dissoute dans 50 ml d'éthylène glycol sous forte agitation et 5.95 g de nitrate de zinc hexa hydraté dissoute dans 20 ml d'éthylène glycol sous forte agitation pendant 30 min. Après l'ajout goutte à goutte de la solution de nitrate de zinc à la solution de nitrate de cuivre ; une solution de couleur bleu turquoise est obtenue (figure II.2.a). La seconde étape consiste à l'ajout de l'agent promoteur; une masse de 5.096 g de nitrate d'argent déshydraté est dissout dans 30 ml d'éthylène glycol puis additionnée au mélange réactionnel à l'aide d'une burette (figure II.2.b).

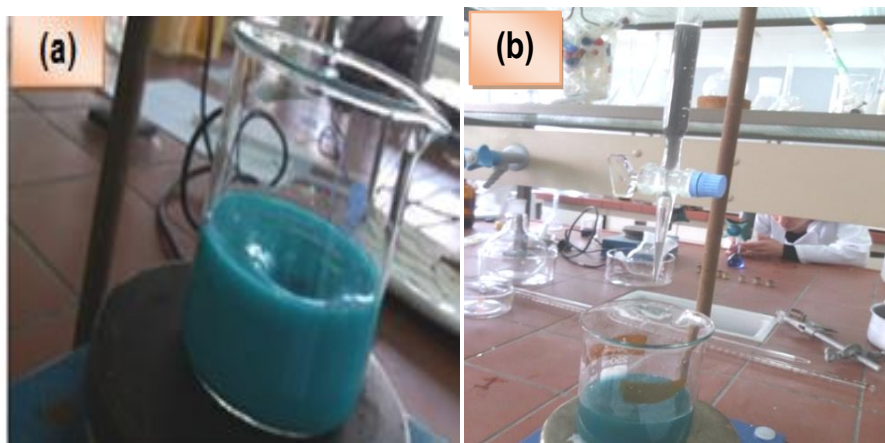


Figure II. 2 : L'ajout de promoteur au mélange réactionnel

Le mélange réactionnel a été chauffé durant une heure à une température de 60°C, puis elle est augmentée jusqu'à 120°C pendant 2 h, ensuite à 180°C pendant 2 h, puis on refroidie la solution jusqu'à la température de 60°C (schéma II.1). La solution est devenue verte (figure II.3.). Le pH de la solution est acide, un volume de l'hydroxyde d'ammonium (NH₄OH 1M) (agent réducteur) a été ajouté jusqu'à obtenir un pH=7. Une fois la réaction est terminée, un précipité blanc est obtenu, puis refroidit à température ambiante pendant 12 h (vieillessement) ce qui favorise la cristallisation de précipité qui est initialement amorphe [3], cette étape affectera la microstructure du composé en terme de structure et morphologie (porosité, dispersion,...)

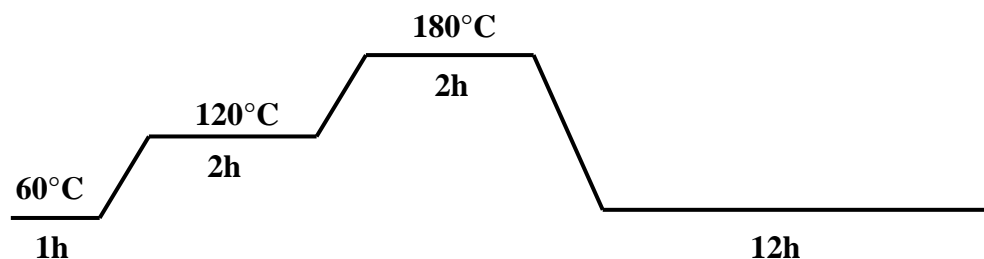


Schéma II. 1 : Paliers des températures respectées durant les étapes de synthèse des catalyseurs



Figure II. 3 : Solution CuZn30Ag après le chauffage

- **Le pH des solutions**

Tableau II. 3 : Valeurs de pH des solutions au début et à la fin de synthèse

	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	$\text{M}(\text{NO}_3)_m$	pH Début de synthèse	pH Fin de synthèse
CuLi	0.54	-	1.75	0.82	3.22
CuAg	0.9	-	2.75	1.47	3.94
ZnLi₂	-	1.23	1.54	2.56	4.93
ZnAg	-	2.13	2.48	1.75	4.45
CuZn30Ag	0.70	0.68	1.56	0.95	3.31
CuZn30Li	0.70	0.94	1.56	0.79	2.88
CuZnO30Y	1.25	1.75	5.73	2.3	3.22

- **Centrifugation**

La centrifugation s'est avérée être une méthode plus efficace pour séparer la poudre de la phase liquide.



Figure II. 4: La centrifugeuse utilisée

La poudre est ensuite lavée à l'eau déminéralisée (eau qui ne contient en principe aucun ion) pour éliminer les traces de polyol et les résidus de nitrate ce qui permet d'augmenter la surface spécifique de l'oxyde de cuivre.

- **Séchage**

La solution est mise dans l'étuve pour séchage à 120°C.



- **Broyage**

La masse formée est ensuite broyée à l'aide d'un mortier en agate.



Figure II.5 : L'étape de séchage et le broyage de la poudre.

II.1.4.1.2 Formation d'oxyde métallique

La calcination du précipité obtenu joue un rôle important dans l'efficacité du catalyseur. En effet, Fujita et al [4] ont observé une augmentation de la taille des particules lorsqu'ils faisaient varier la rampe de température de calcination de 2 à 20°C/min

Une température de 400°C est nécessaire pour décomposer la majorité des carbonates présents au sein des précurseurs [5]. Une plus haute température de calcination entraîne un frittage des particules de CuO, et donc diminuerait les performances catalytiques.

La calcination se fait dans un Four tubulaire NOBERTHERM (figure II.6) à diverses températures jusqu'à 500°C pendant 7h, elle se fait sous un flux d'air (pour que la calcination soit homogène sur tout le catalyseur). Le catalyseur a été introduit dans un réacteur placé dans le four tubulaire. La température est programmée à une vitesse de 5°C/min jusqu'au palier de 500°C.

Composants de montage :

- 1) Régulateur de température
- 2) Four tubulaire
- 3) Pompe à air



Figure II.6 : Four tubulaire NOBERTHERM

Des gouttelettes d'eau sont observées au cours de la calcination sur les parois du réacteur; cela est dû à la désorption de l'eau absorbée à la surface des précurseurs au cours de la réaction, et à la décomposition des hydroxydes en oxyde métallique.

- + La poudre obtenue après calcination est ultra fine. Chaque catalyseur calciné a une couleur spécifique.

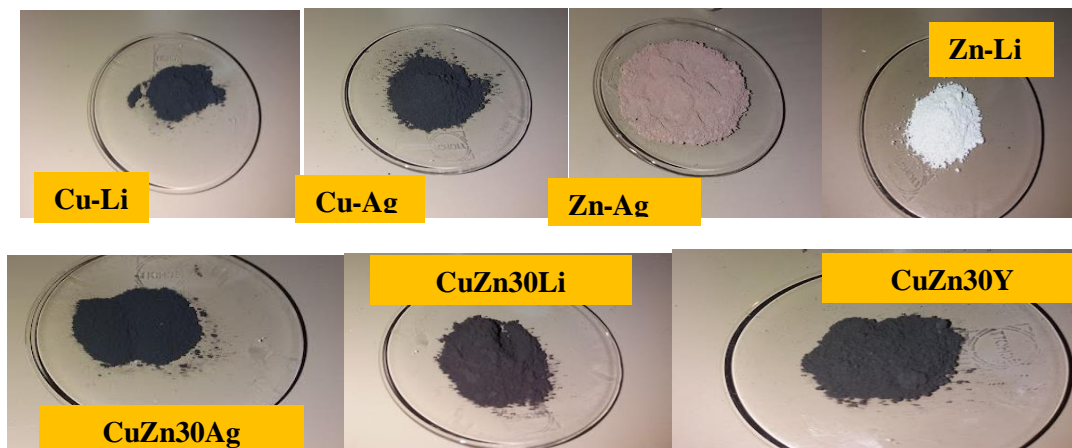


Figure II.7 : Photos des Catalyseurs après calcination

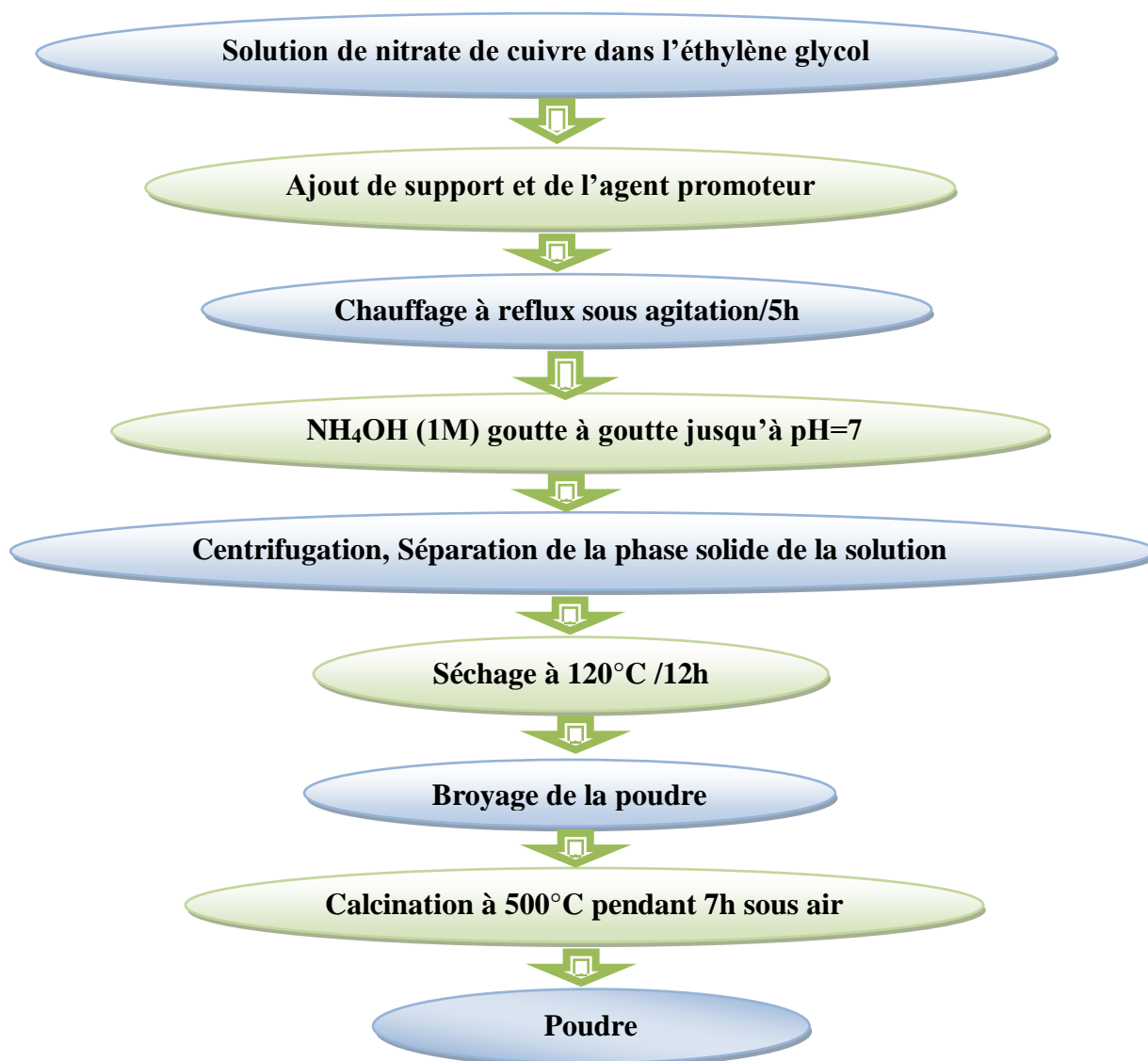


Schéma II.2 : Les étapes de préparation des catalyseurs par la méthode polyol

II.2 Caractérisation des catalyseurs

La caractérisation des nanoparticules synthétisées est réalisée par spectroscopie infrarouge (IR), microscopie électronique à balayage (MEB) et l'isotherme d'adsorption (BET).

II.2.1 Etude par spectroscopie infrarouge

Le principe de la spectroscopie infrarouge (IR) repose sur l'absorption de la lumière par la plupart des molécules dans la région de l'infrarouge (800 nm - 1 mm) du spectre électromagnétique et en convertissant cette absorption en vibration moléculaire (mouvement périodique, de fréquence (ν), de chacun des atomes de la molécule). Les résultats obtenus permettent de connaître les groupes fonctionnels présents dans les molécules et déterminer la nature de nos catalyseurs après calcination.

Un spectrophotomètre IRAffinity-1S SHIMADZU a été utilisé pour notre analyse dans une gamme de spectre 4000 à 500 cm^{-1} .



Figure II.8 : Spectrophotomètre IRAffinity-1S SHIMADZU

Les bandes d'absorption IR des catalyseurs CuZn30Ag, CuZn30Li et CuZn30Y non calcinés sont représentées dans le tableau II.4, tableau II.5 et le tableau II.6 respectivement.

- **Catalyseur CuZn30Ag**

Le spectre infrarouge de catalyseur CuZn30Ag avant et après calcination est donné dans la figure II.9. L'absence de bandes d'absorption entre 1000 et 2000 cm^{-1} après calcination confirme que les nitrates et l'éthylène glycol sont décomposés.

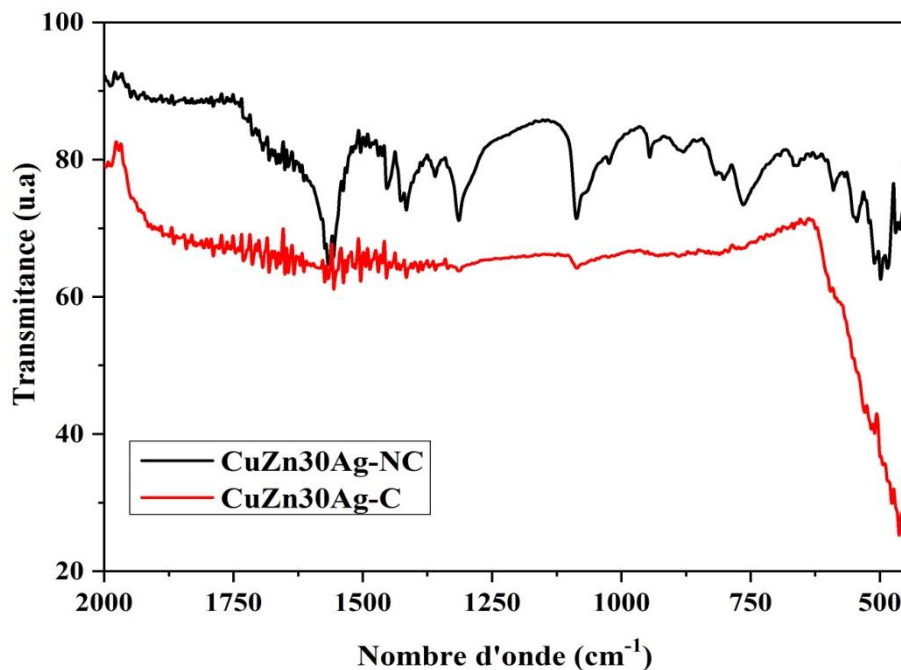


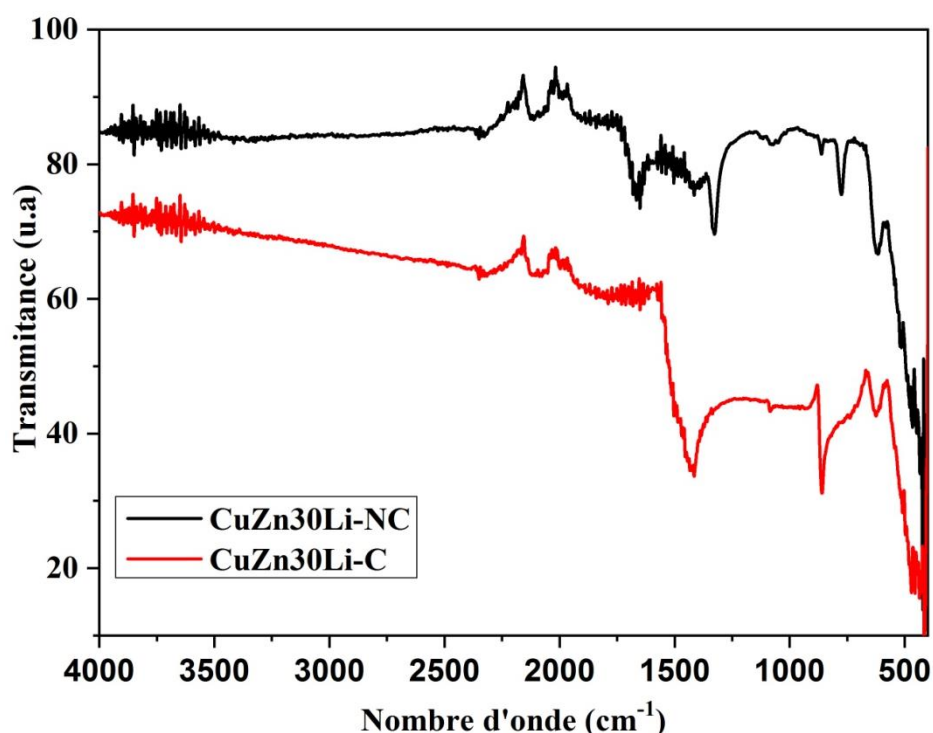
Figure II.9 : Spectre infrarouge de catalyseur CuZn30Ag avant et après calcination

Tableau II.4 : Bandes d'adsorption dans le catalyseur CuZn30Ag non calciné

Types de liaison	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Largeur de la bande	Intensité d'adsorption
OH (EG)	1560	large	faible
NO ₃ ⁻	1310	Fine (bande multiple)	Très faible
C-O	1080	fine	Très faible

- **Catalyseur CuZn30Li**

Le spectre infrarouge du catalyseur CuZn30Li avant et après calcination est donné dans la figure II.10. Les bandes d'absorption présentes dans le catalyseur CuZn30Li non calciné sont représentées dans le tableau II.5. La présence des mêmes bandes d'absorption dans le spectre infrarouge du catalyseur avant et après calcination ; Les nitrates et l'EG ne sont pas éliminés.

**Figure II.10 :** Spectre infrarouge de catalyseur CuZn30Li**Tableau II.5 :** Bandes d'absorption dans le catalyseur CuZn30Li non calciné.

Types de liaison	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Largeur de la bande	Intensité d'adsorption
-OH(EG)	1650	large	moyenne
NO ₃ ⁻	1330	fine	faible

- **Catalyseur CuZn30Y**

Le spectre infrarouge de catalyseur CuZn30Li avant et après calcination est donné dans la figure II.11. Les bandes d'absorption présentes dans le catalyseur CuZn30Y non calciné sont représentées dans le tableau II.6. La plus parts des bandes d'absorption entre 500-4000 cm^{-1} sont absentes après calcination, sauf celle entre 1400-1500 cm^{-1} cela confirme que les nitrates ne sont pas complètement décomposées contrairement à l'éthylène glycol.

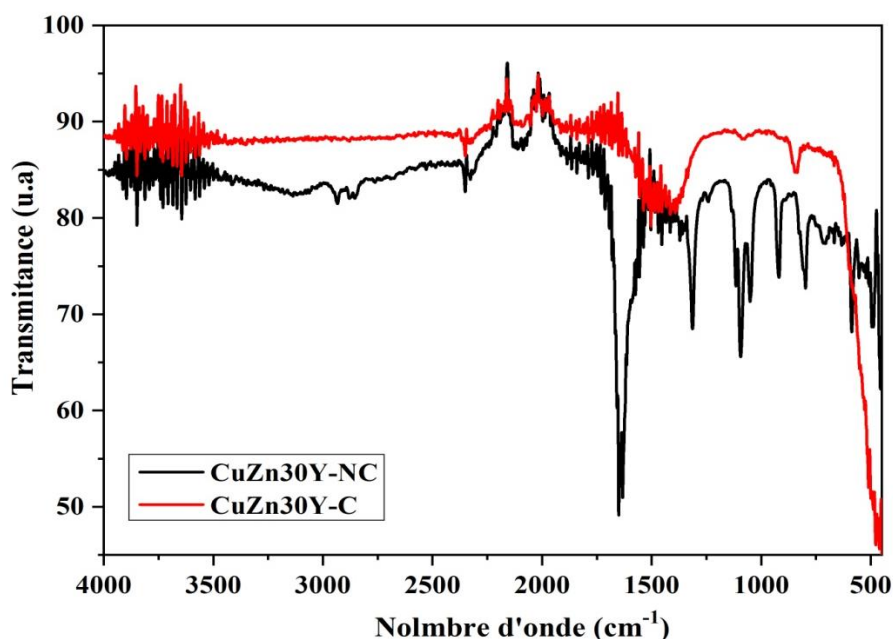


Figure II.11 : Spectre infrarouge de catalyseur CuZn30Y

Tableau II.6 : Bandes d'absorption dans le catalyseur CuZn30Y non calciné

Types de liaison	Nombre d'onde (cm^{-1})	Largeur de la bande	Intensité d'adsorption
OH (EG)	1650	moyenne	forte
NO_3^-	1315	moyenne	Très faible
C-O	1090-1040	Large (triplet)	Moyenne

II.2.2 Analyse par microscope électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est actuellement la méthode la plus utilisée pour observer la topographie ou la morphologie d'une surface avec une profondeur de champ beaucoup plus importante. Son principe consiste à balayer la surface d'un échantillon par un faisceau d'électrons. Il offre la possibilité d'obtenir des images en électrons secondaires (contraste topographique) ou en électrons rétrodiffusés (contraste chimique). Un MEB a été utilisé pour observer les nanoparticules synthétisées.

L'observation au microscope électronique à balayage (MEB) des catalyseurs CuZn30Ag, CuZn30Li, CuZn30Y synthétisés par la méthode polyol (après calcination 500°C) (figure II.12) permet de préciser la morphologie des poudres. Ces images montrent que les poudres sont constituées de particules agglomérées de l'ordre du dixième du micron. La taille des agglomérats est faible mais il est différent d'une poudre à un autre. Les images (a-b) montrent la présence d'une texture poreuse. Les images (c-d) montrent une surface uniforme sur toute la surface du catalyseur. Une morphologie hétérogène est présente dans les images (e-f) ; présence des grains de forme différente.

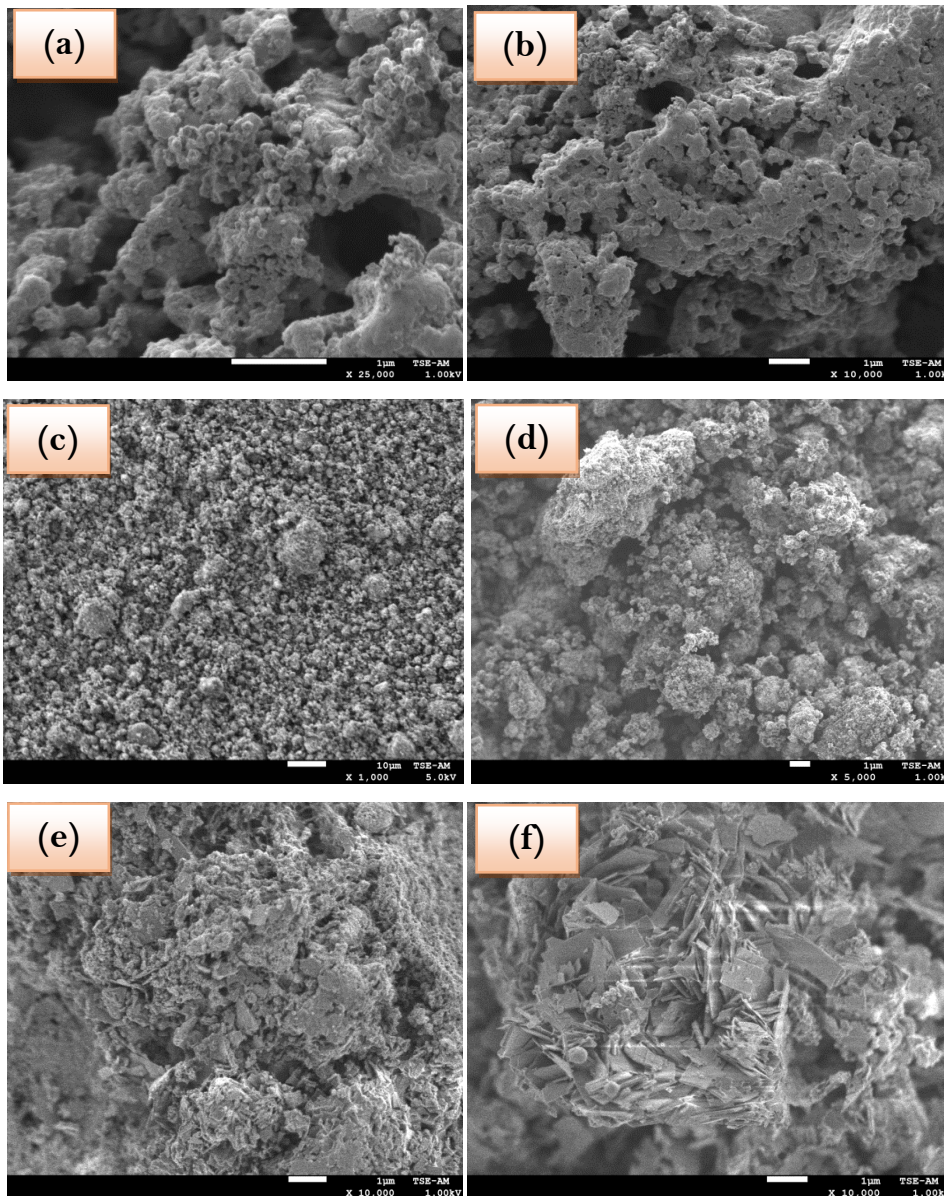


Figure II.12 : Image prises par un microscope électronique à balayage des catalyseurs

(a-b) Cu-Zn30Ag, (c-d) CuZn30Li, (e-f) CuZn30Y

II.2.3 N₂ adsorption-désorption

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des atomes ou des molécules (adsorbat) se fixent sur une surface solide (adsorbant), la désorption est le phénomène inverse pour lequel les molécules se détachent.

Méthode Brunauer, Emmet et Taller (BET) : Brunauer, Emmet et Taller ont développé une méthode pour déterminer la surface spécifique d'un matériau afin d'étudier la nature poreuse de matériau (taille et volume des pores).

Conditions expérimentales : Une masse de 0.2 g de catalyseur a été utilisée, il a été dégazé (figure II.13) à 300°C pendant 10h pour éliminer l'humidité à sa surface, puis le mettre en contact avec l'azote à 77K (N₂ liquide) qui sera adsorbé par les pores de catalyseur.

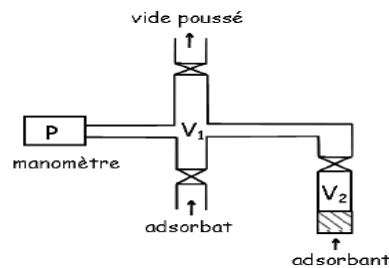


Figure II.13 : Dégazage du catalyseur de l'humidité à sa surface

Les surfaces spécifiques et les caractéristiques des pores de l'ensemble des catalyseurs (le volume des pores ainsi que leurs diamètres) sont représentés dans le tableau II.7. Le catalyseur CuZn30Y présente une surface spécifique élevée ($S_{BET} = 20 \text{ m}^2/\text{g}$) par rapport aux deux autres catalyseurs. 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_{BET}) est faible.

$$S_s = \frac{3}{\rho \cdot r}$$

D'où : S_s , est la surface spécifique ou BET ; r , rayon de la particule ; ρ , la densité

Tableau II.7 : Résultats BET de l'ensemble des catalyseurs

	CuZn30Y	CuZn30Li	CuZn30Ag
$S_{BET} (\text{m}^2/\text{g})$	20	14	02
$D_{pore} (\text{Å}^0)$	19.75	27.91	18.87
$V_{pore} (\text{cm}^3/\text{g})$	0.10	0.88	0.01

Les isothermes d'adsorption représentent un équilibre entre la pression du gaz et la quantité de gaz adsorbé par unité de surface de solide ; Les isothermes d'adsorption et de désorption obtenues pour les catalyseurs CuZn30Y, CuZn30Li, Cu-Zn30Ag sont du même type, ce sont des isothermes de type IV (figure II.14).

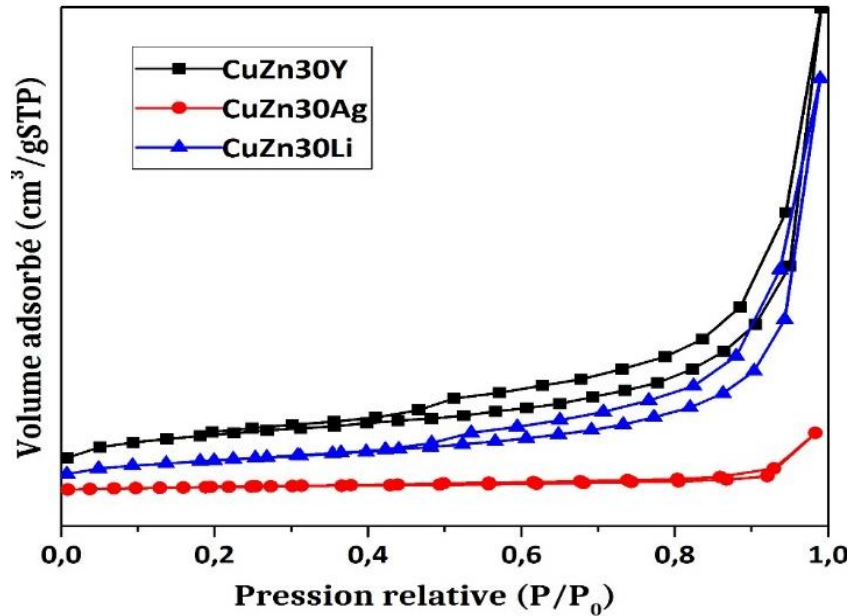


Figure II.14 : Isothermes d'adsorption-désorption de N_2 par la méthode BET

Les hystérésis sont du type H3, elles peuvent être considérées comme intermédiaires aux types H1 et H4 (figure II.15). Le domaine de pression relative couvert par le cycle d'hystérésis dépend de la nature de l'adsorbé et presque pas de l'adsorbant.

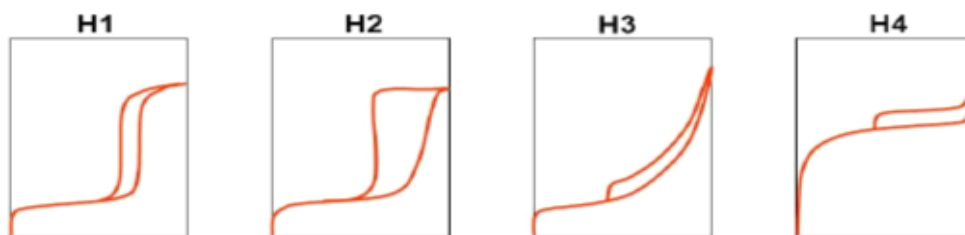


Figure II.15 : Les différents types d'hystérésis selon l'IUPAC [6]

Conclusion

La caractérisation par ces différentes méthodes d'analyse (la spectroscopie infrarouge, microscopie électronique à balayage (MEB) et la méthode N₂ adsorption désorption (BET) montre les résultats suivants :

- La spectroscopie infrarouge a montré que les catalyseurs CuZn30Ag et CuZn30Y sont purs, et ne renferment que des phases d'oxydes de cuivre et de zinc.
- La microscopie électronique à balayage (MEB) a permis de mettre en évidence la morphologie des catalyseurs ; texture poreuse, une surface homogène a été observée sur le catalyseur CuZn30Li.
- La méthode N₂ adsorption-désorption a montré que le volume des pores du catalyseur CuZn30Li est plus important des autres catalyseurs.

II.1.4.2 Liste des références

1. S.Ammar-Merah, F. Fiévet. « Polyol Synthesis: A Versatile Wet-Chemistry Route for the Design and Production of Functional Inorganic Nanoparticles ». 10. 1217. 2020
2. F. Fiévet, S. Ammar-Merah, R. Brayner, F. Chau, M. Giraud, F. Mammeri, J. Peron, Y. Piquemal, L. Sicarda, G. Viaub « The polyol process: a unique method for easy access to metal nanoparticles with tailored sizes, shapes and compositions ». 47.14. 5187–5233.2018.
3. M. Behrens, R. Schlögl. « How to Prepare a Good Cu/ZnO Catalyst or the Role of Solid State Chemistry for the Synthesis of Nanostructured Catalysts ». 639. 15. 2683-2695. 2013
4. T. Fujitani, J. Nakamura, « The effect of ZnO in methanol synthesis catalysts on Cu dispersion and the specific activity ». 56. 119- 124.1998.
5. I. Melián-Cabrera, M. L. Granados, J. L. G. Fierro. « Structural Reversibility of a Ternary CuO-ZnO-Al₂O₃ ex Hydrotalcite-Containing Material during Wet Pd Impregnation ». 84. 153- 161. 2002.
6. K. Sing, S.W. Everett, D.H. Haul, R.H.W. Moscou, L.Pierotti, R.A. Rouquerol, J.Siemieniewska, T. Pure. 57. 4.603.2009

CHAPITRE III

TESTS CATALYTIQYES, RESULTATS ET DISCUSSION

III. Introduction

Dans ce chapitre, il s'agit d'étudier l'ensemble de catalyseurs à base de cuivre et de zinc, la réactivité sera établi en se basant sur les observations des performances catalytiques expliquées par les propriétés physico-chimiques de ces matériaux catalytiques. Pour cela l'analyse chromatographique en phase gazeuse ainsi les résultats obtenus sont présentés.

III.1 Analyse par chromatographie en phase gazeuse

Nous avons adopté la chromatographie en phase gazeuse (CPG) pour séparer nos mélanges gazeux (réactifs et produits). La CPG repose sur l'équilibre de partage des analytes (un mélange de molécules volatiles) entre une phase stationnaire et une phase mobile gazeuse. La séparation des analytes repose sur la différence d'affinité de ces composés pour la phase mobile et pour la phase stationnaire. Le mélange à analyser est vaporisé puis transporté à travers une colonne renfermant une substance liquide ou solide qui constitue la phase stationnaire. Le transport se fait à l'aide d'un gaz inerte, appelé « gaz vecteur », qui constitue la phase mobile. Pour cela nous avons utilisé : un chromatographe en phase gazeuse SHIMADZU model GC 2014 piloté à l'aide d'un logiciel GC-Solution.

III.1.1 Dispositif d'analyse du mélange gazeux par la CPG

- **Le four** : c'est un cylindre vertical, fermé par le bas équipé d'un régulateur de température, il permet d'obtenir les températures élevées nécessaires pour nos tests catalytiques.
- **Le réacteur** : c'est un tube en quartz, disposé verticalement à l'intérieur du four. Il est muni d'un disque « fritté » sur lequel est déposée la charge catalytique. L'une des extrémités du réacteur permet l'entrée du mélange réactionnel, l'autre extrémité, le renvoie vers l'analyse par chromatographie en passant par un piège à eau.
- **Débitmètre à bulle de savon** : Il permet de mesurer le temps de passage d'un volume donné de gaz.
- **Vanne à six voies** : Elle permet l'acheminement du mélange réactionnel soit vers le chromatographe d'abord et ensuite vers le réacteur pour permettre l'analyse des réactifs « en by-pass », soit vers le réacteur d'abord et ensuite vers le chromatographe et permettre ainsi l'analyse des produits après réaction.
- **Détecteur à ionisation de flamme (FID)** : à la sortie de colonne les composés sont brûlés à l'aide d'une flamme composée d'air-hydrogène, la combustion des composés organiques produit des ions qui sont collectés par une électrode entourant la flamme. Ce courant de

flamme est amplifié par un électromètre qui transforme le courant en tension puis cette tension qui sera détectée à l'aide d'un détecteur, puis le signal amplifié et enfin enregistrer à l'aide d'un ordinateur enregistreur. Le détecteur est linéaire. En revanche, il est discriminant, sa réponse varie suivant les produits injectés. C'est le plus courant des détecteurs en CPG grâce à sa sensibilité mais il ne convient pas aux composés inorganiques.

- **Détecteur à conductivité thermique (TCD) :** Un Détecteur à conductivité thermique appelé aussi cathétomètre, c'est un pont de Wheastone qui mesure le déséquilibre entre deux résistances chauffantes comprises dans deux cellules de mesure. Une de ces cellules reçoit le gaz vecteur (Typiquement l'hélium et hydrogène) pur tandis que l'autre reçoit le gaz sorti de la colonne. Ce détecteur permet de voir tout composé différent du gaz vecteur même l'eau (composés inorganiques apolaires).

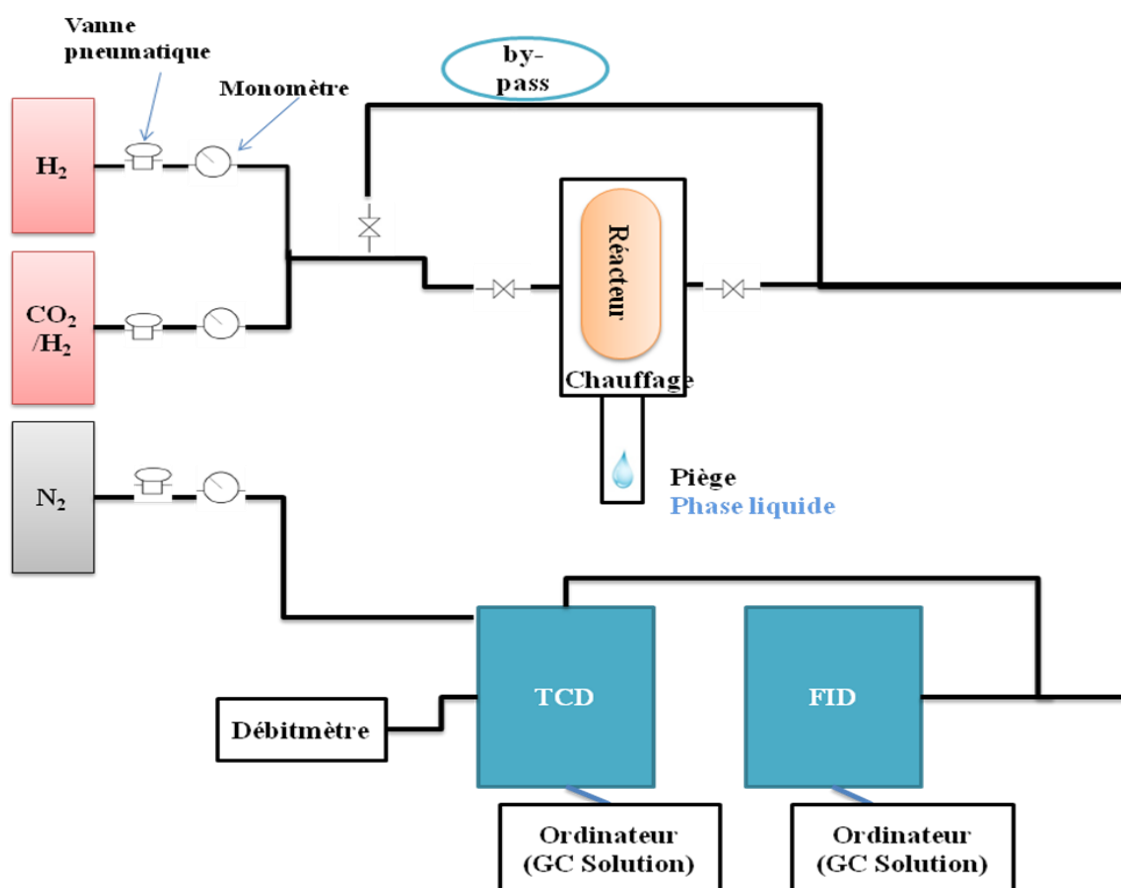


Schéma III.1 : Montage réactionnel pour les Tests catalytiques à pression atmosphérique

III.1.2 Conditions d'analyses chromatographiques

Les conditions d'analyse des détecteurs du CPG sont données dans le tableau III.1, Un intégrateur calculateur type SHIMADZU CR 3A intègre et calcule la surface des pics des

composés gazeux, programmé comme suit : **Slope** : (seuil de la pente de détection du pic) = 70 $\mu\text{V}/\text{min}$; **Width** : (largeur du pic à mi-hauteur) = 3 sec, **Min area** : (surface minimale) = 100000 count, **T.DBL** : 1000 min, **Drift** : 0 $\mu\text{V}/\text{min}$.

Tableau III.1 : paramètres des détecteur FID et TCD

	Colonne	T (°C) détecteur	T (°C) four	T (°C) injecteur	Débit de gaz vecteur N ₂ , (m/min)
FID	DEG	160	80	180	15
TCD	Pora Pack	150	120	150	40

III.2 Tests catalytiques

Les tests catalytiques ont été réalisés dans un montage à pression atmosphérique, avant la réaction, une purge à l'azote est nécessaire pour chasser l'air de l'ensemble du système (gaz vecteur). Une entrée d'hydrogène est ouverte, la pression étant fixée, le débit du gaz est commandé par des microvannes et est mesuré par un débitmètre à bulle de savon. Le gaz circule dans tout le système et passe par l'entrée du réacteur puis par la sortie (réacteur chargé en catalyseur). La programmation de la température du four se fait sur le régulateur de température, la réaction se fait par injection de mélange CO₂/H₂ (1/9) dans le réacteur.

Les vapeurs (produits de la réaction) sont détectées sur le chromatographe où un réglage préalable de la température de la colonne, de l'injecteur et du détecteur a eu lieu. Les produits obtenus de la réaction sont visualisés sur l'écran de l'ordinateur. Les quantités de catalyseur sont choisies de manière à éliminer l'influence du phénomène de diffusion. Nous avons utilisé 0.5 g de catalyseur calciné pour chaque expérience. Ces catalyseurs sont, préalablement à leur utilisation, réduits sous hydrogène in situ pendant une durée bien déterminée de 2 h. Le débit d'hydrogène est de 1L/h. Un test à blanc (by-pass) a permis de vérifier qu'aucune réactivité thermique ne se manifestait en l'absence du catalyseur et que le rapport de gaz CO₂/H₂ est ajusté. Les tests catalytiques ont été réalisés à des températures de réaction variant entre 220°C et 480°C.

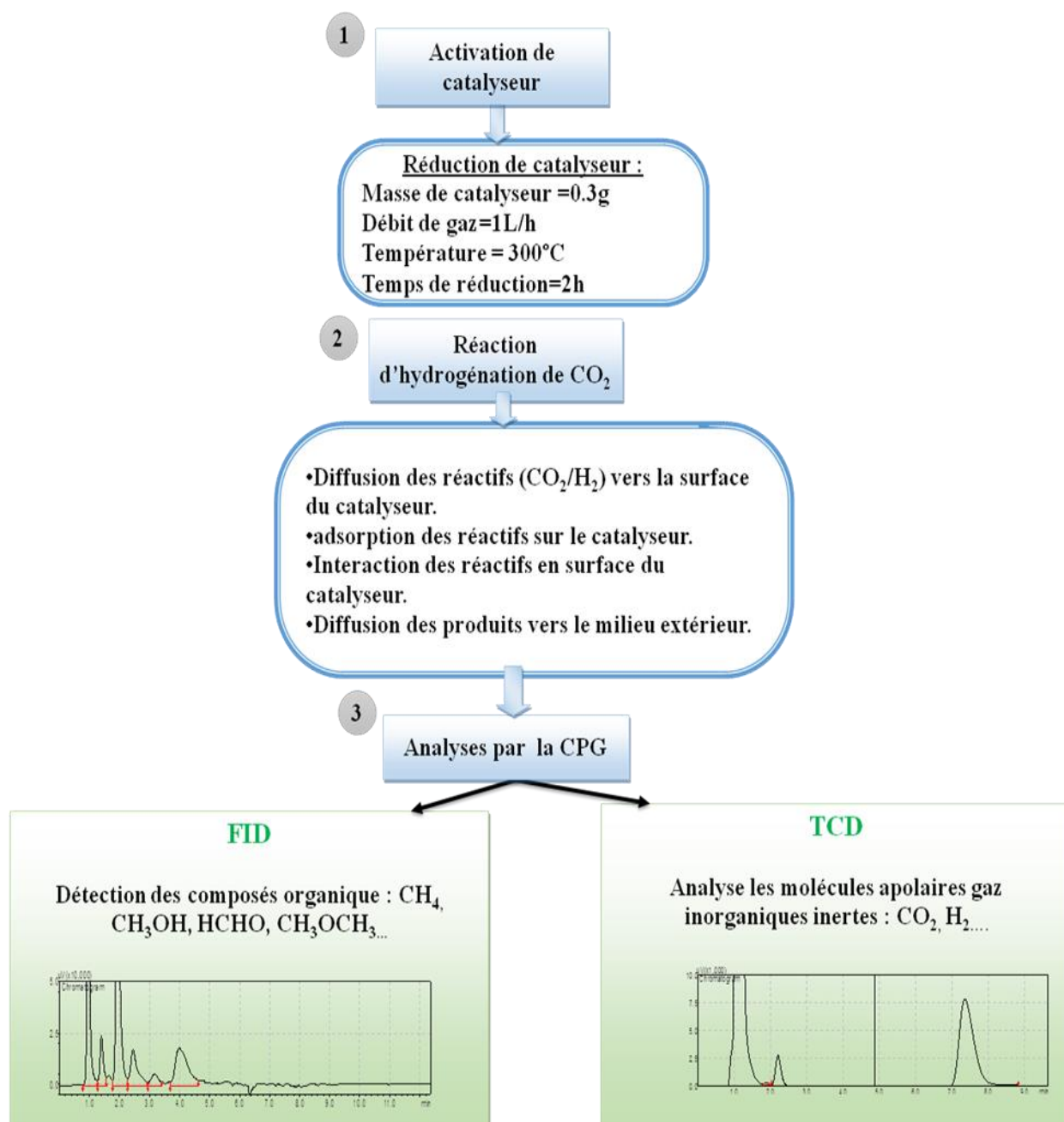


Schéma III.2 : Les étapes suivies pour les tests catalytiques

III.2.1 Activation des catalyseurs

La réductibilité de l'oxyde de cuivre qui est l'espèce active dans la réaction d'hydrogénation du dioxyde de carbone a été étudié dans des travaux précédents (Allam et al) [1]. La réductibilité a été réalisées par réduction thermo-programmée (TPR) sous un flux de 50 ml.min⁻¹ 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 est utilisé pour réaliser l'analyse. Les résultats ont montré que la consommation d'H₂ débute aux alentours de 150°C pour les catalyseurs ternaires à base de cuivre et de zinc,

et la réduction total est atteinte aux environ de 260°C avec une quantité d'hydrogène consommée, pour cela la température de réduction de la série de catalyseur à base de cuivre est fixée à 300°C. Lors de la réduction de l'oxyde de cuivre CuO à des basses températures (150°C) [2], quelques particules de cuivres métallique Cu⁰ ont été observées après la réduction, l'oxyde de cuivre n'est pas complètement réduit, contrairement à des températures plus élevées. Fujita et al. [3] rapportent qu'une température de réduction aux alentours de 300°C améliore les performances des catalyseurs pour la synthèse du méthanol car elle ne diminuerait pas ou peu la dispersion du cuivre. Pour cela la réduction des catalyseurs synthétisés se fait à T= 300°C pour une masse de 0.5 g du catalyseur, sous atmosphère d'hydrogène (un débit de 1L/h) pendant 2 heures et à pression atmosphérique (1 atm).

Les catalyseurs sont activés par réduction, selon l'équation suivante :



L'équation de réduction de CuO avec H₂ dans le catalyseur se déroule selon l'équation suivante :



III.2.2 Réaction d'hydrogénation catalytique de CO₂

+ **Adsorption des réactifs :** C'est un phénomène de surface qui se produit à l'interface du matériau (surface catalyseur) et le gaz (réactifs CO₂/H₂).

La première étape de l'activation et de la dissociation de CO₂ est son adsorption sur la surface métallique du catalyseur. Dans l'hydrogénation de CO₂, l'interaction entre l'hydrogène et les surfaces métalliques est un élément crucial. Un équilibre approprié de Co-adsorption de H₂ et de CO₂ affectera fortement la réaction. [4] Différentes études informatiques ont étudié les structures d'adsorption du CO₂ les plus stables sur les surfaces métalliques. Des études [5] ont résumé les structures d'adsorption possibles des conformations de CO₂ physisorbé, où le CO₂ est adsorbé linéairement, parallèlement ou verticalement à la surface et le CO₂ faiblement chimisorbé où le CO₂ peut être adsorbé dans une position d'atome de carbone vers le bas, atome de carbone vers le haut et mixte (Figure III.1.b). Différents sites peuvent être peuplés simultanément avec une répartition de la population en fonction de la température de surface.

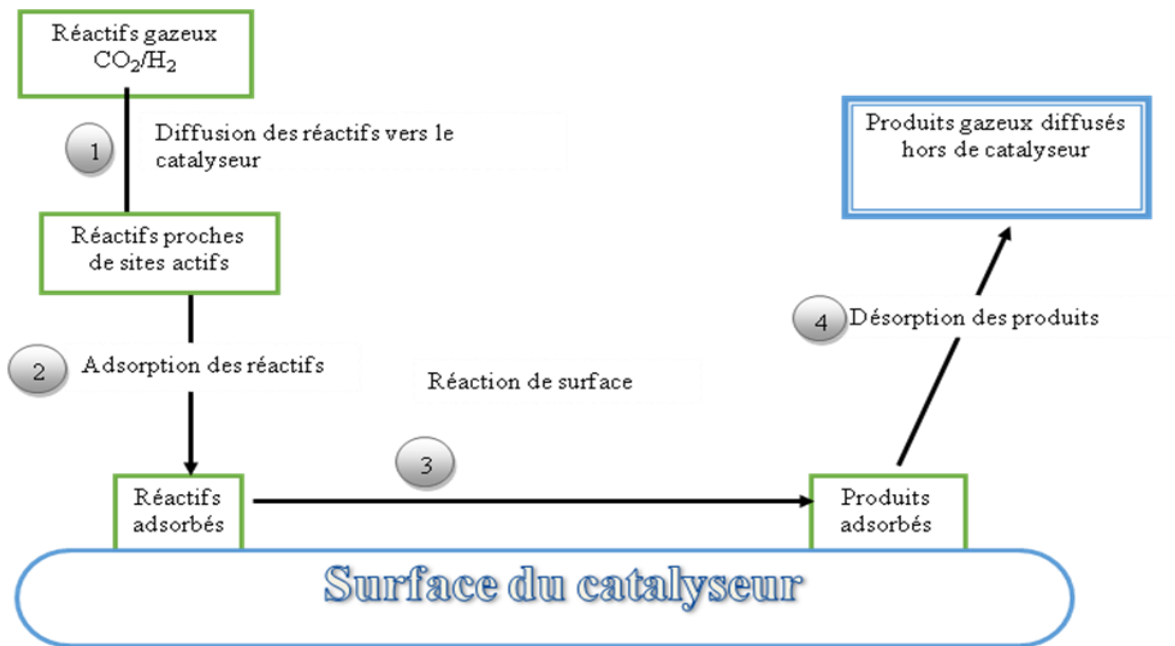


Schéma III.3: Etapes de la réaction d'hydrogénation de CO_2

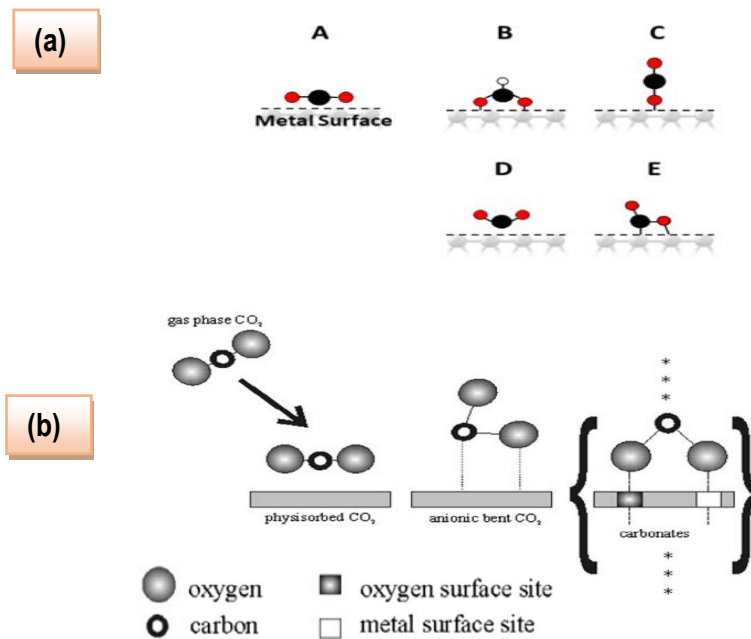


Figure III.1: (a) la chimisorption et la physisorption de CO_2 sur une surface métallique [6]

(b) Formation de CO_2 chimisorbé sur une surface d'oxyde métallique [5]

✚ Adsorption de H_2 en surface du catalyseur

L'adsorption d'un gaz comme l'hydrogène par un solide, ou physisorption, est l'augmentation de la densité de ce gaz à la surface du solide par l'effet des forces intermoléculaires. Cette adsorption augmente avec la pression du gaz et est d'autant plus importante que la température est plus basse et que la surface d'interaction avec le solide est

plus grande. Étant purement physique, la physisorption est parfaitement réversible : elle diminue lorsqu'on abaisse la pression et/ou que la température augmente. [7]

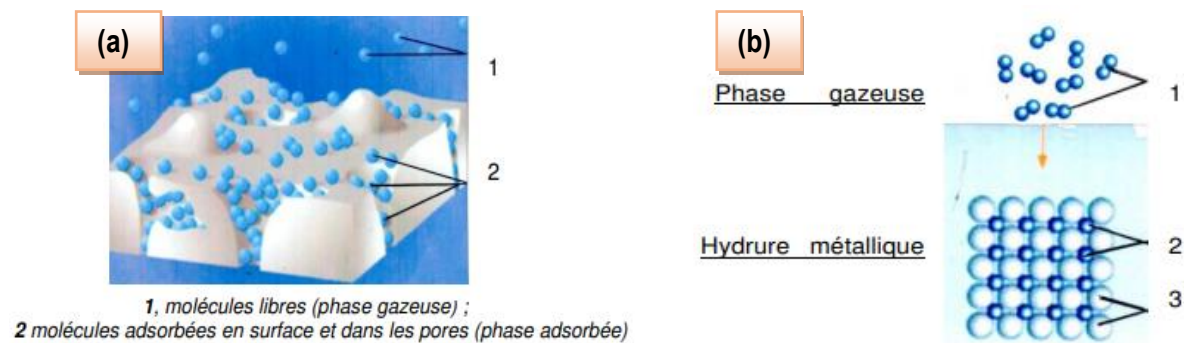


Figure III.2 : (a) Phénomène de physisorption d'un gaz sur une surface solide. (b) Phénomène de physisorption de l'hydrogène sur une surface métallique [7]

✚ Nature du site actif

Bien que les catalyseurs à base de cuivre et d'oxyde de zinc soient utilisés depuis des dizaines d'années dans la littérature pour la synthèse du méthanol à partir de gaz de synthèse $\text{CO}_2/\text{CO}/\text{H}_2$ ou du mélange CO_2/H_2 , il subsiste des incertitudes en ce qui concerne leur site actif. En effet, il existe une réelle controverse en ce qui concerne la nature du cuivre, l'impact du contact Cu-ZnO et le site responsable de l'activité catalytique pour la synthèse du méthanol. Au début des recherches sur les catalyseurs de type Cu/ZnO utilisés dans la synthèse du méthanol, plusieurs équipes ont montré que la surface de cuivre métalliques était active de manière uniforme pour la synthèse du méthanol [8].

III.3 Résultats des tests catalytiques

L'évolution de la réaction d'hydrogénation de CO_2 a été suivie au cours du temps par la CPG ; La variation du taux de transformation global (TTG) de CO_2 en fonction du temps, ainsi que l'évolution de la sélectivité des produits obtenus sur les différents catalyseurs.

Les catalyseurs binaires et ternaires synthétisés par voie polyol au laboratoire ont été aussi testés dans la réaction d'hydrogénation de CO_2 pour évaluer leurs performances catalytiques. Les tests ont été effectués à la pression atmosphérique en alimentant le réacteur tubulaire avec un mélange $\text{CO}_2/\text{H}_2 = 1/9$. Le méthanol et le méthane étaient les principaux produits contenant du carbone, le monoxyde de carbone a été obtenu à l'état de trace.

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.

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

Le taux de transformation en composé « i » (noté TTi) est le rapport entre le nombre de moles de réactif transformées en composé « i » et le nombre de moles de réactif introduites.

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

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.

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

III.3.1 Mise en régime stationnaire et effet de la température

En premier temps l'activité des quatre catalyseurs ternaires a été comparée dans des intervalles de température (figure III.3).

Les trois catalyseurs présentent une conversion en fonction du temps qui se suit avec une stabilisation de leur activité après 04 heures de réaction quasiment pour toutes les températures de la réaction. Le catalyseur CuZn30Li à 380°C présente les meilleurs résultats avec une conversion maximale d'environ 35%, tandis que le catalyseur CuZn30Ag dépasse une conversion de 25% et 15% pour le catalyseur CuZn30Y.

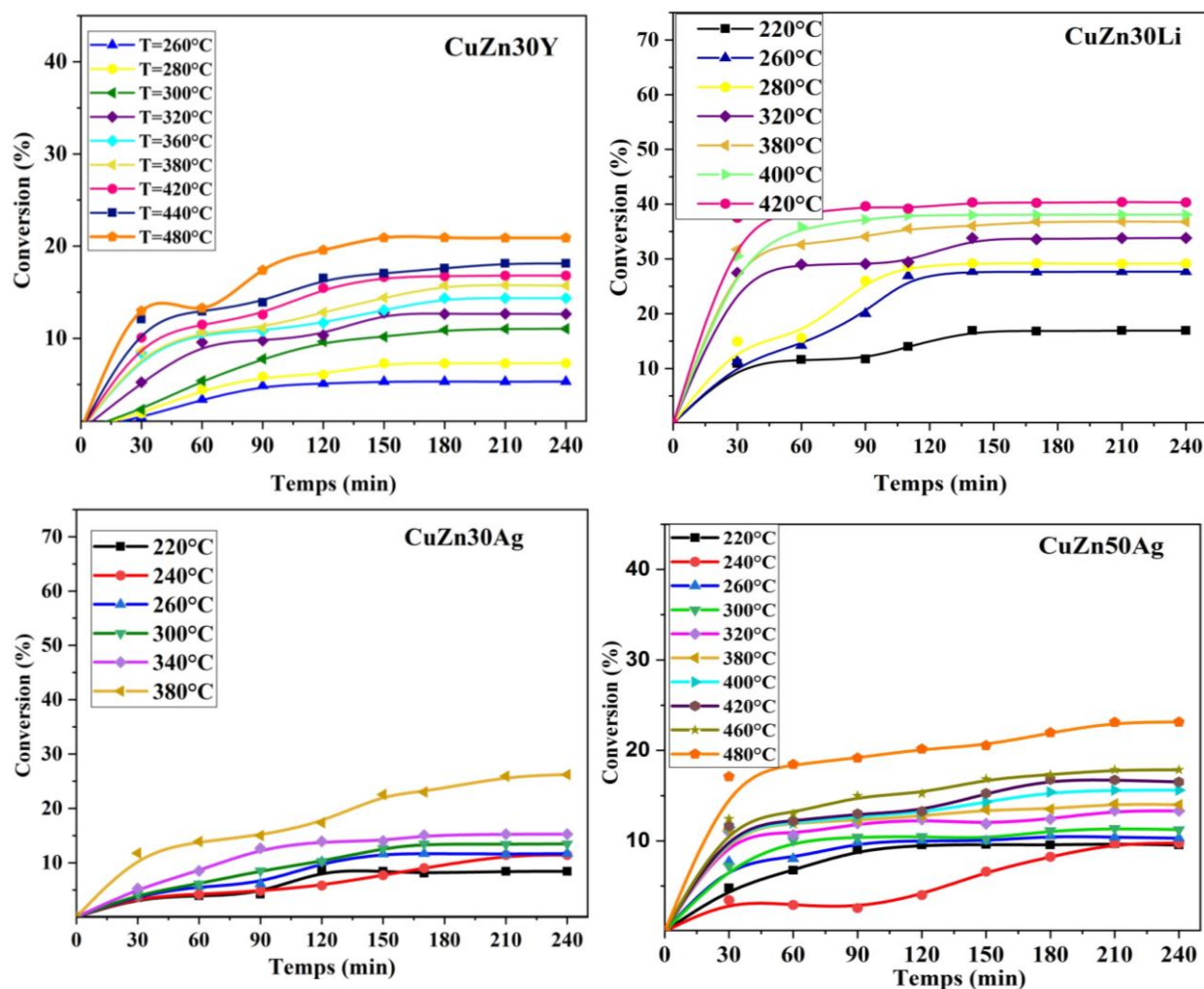


Figure III.3 : Evolution de la conversion en fonction du temps pour différentes températures sur l'ensemble des catalyseurs

Les catalyseurs binaires ont aussi subi une étude de réactivité en fonction du temps pour la même température de réaction à 380°C, ils représentent un faible taux de transformation global (inférieur à 10 %). Le catalyseur CuAg présente pratiquement une conversion nulle (2 %) (Figure III.4).

Les résultats obtenus sont probablement dus à plusieurs facteurs ; Absence de l'oxyde de cuivre dans quelques catalyseurs, Behrens et al [9] expliquent que pour qu'un catalyseur soit actif, il est nécessaire que les intermédiaires réactionnels aient une liaison forte avec le catalyseur. Pour cela, la surface du cuivre métallique doit présenter des défauts et des contraintes à proximité desquels une espèce ZnO doit être présente, cela est possible grâce à un effet de forte interaction métal-support. Selon leur étude, cet ensemble (défaut-espèce lacunaire) favoriserait l'adsorption des espèces intermédiaires qui se forment lors de la

synthèse du méthanol (formiate, formaldéhyde, méthoxy). La formation d'un 'alliage $\text{Cu}^+\text{-O-Zn}$ est importante pour l'activité de catalyseur, Fujitani et al [3] ont montré que ce n'est pas uniquement le cuivre métallique seul qui est l'espèce active, mais également les sites Cu-Zn .

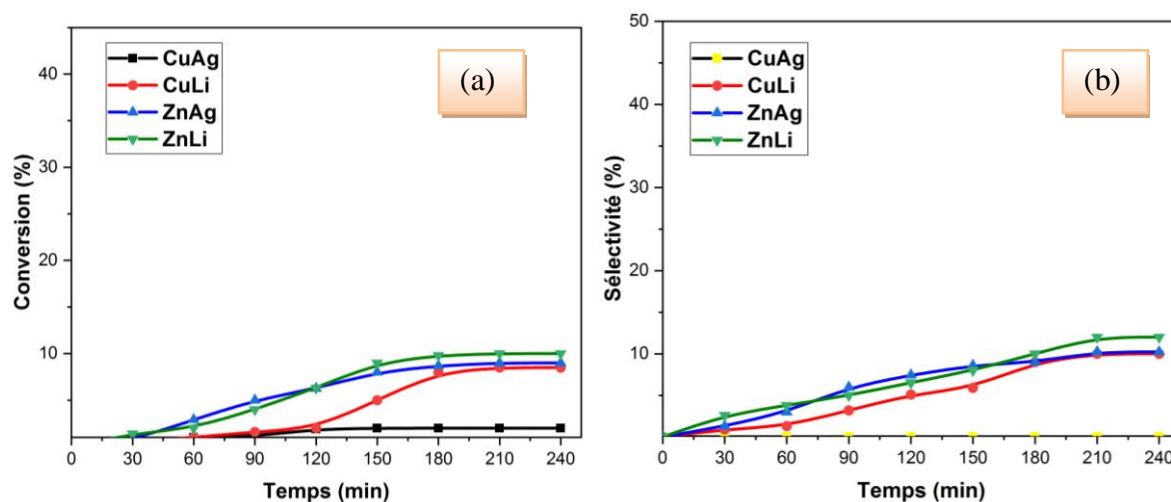


Figure III.4: (a) Taux de transformation global des catalyseurs binaire à $T=380^\circ\text{C}$ en fonction du temps, (b) Evolution de la sélectivité du méthane en fonction du temps à $T=380^\circ\text{C}$.

La bonne activité des catalyseurs ternaires est attribuée à l'effet synergique entre CuO et ZnO , comme cela est déjà connu dans la littérature [10-11]. L'activité élevée du catalyseur $\text{CuZn}_{30}\text{Li}$, CuZn_{30}Y et $\text{CuZn}_{30}\text{Ag}$ peut être attribuée d'une part à la basicité des l'agent promoteur Lithium, Yttrium et Argent [12], qui favorise l'adsorption du CO_2 qui est une molécule acide, et d'autre part à la réductibilité du système par les trois élément qui sont des agents réducteurs, entraînant une augmentation du nombre de sites actifs après le traitement opérant in situ (réduction sous flux d'hydrogène), avant les tests de réaction. En effet, le zinc et le cuivre emprisonnés dans le spinelle ne peuvent pas entrer en contact direct et leur effet catalytique synergique. Par ailleurs les catalyseurs ternaires présentent une bonne activité catalytique (présence interactions avec le CO_2), le taux de transformation global (TTG) entame une augmentation de 220°C à 480°C (Figure III.3). Le TTG est maximal à 480°C pour le catalyseur CuZn_{30}Y et $\text{CuZn}_{50}\text{Ag}$, à 380°C pour le catalyseur $\text{CuZn}_{30}\text{Ag}$ et à 420°C pour le catalyseur $\text{CuZn}_{30}\text{Li}$, ce dernier représente un meilleur résultat (environ 40 %), résultats représenté dans la figure III.5.

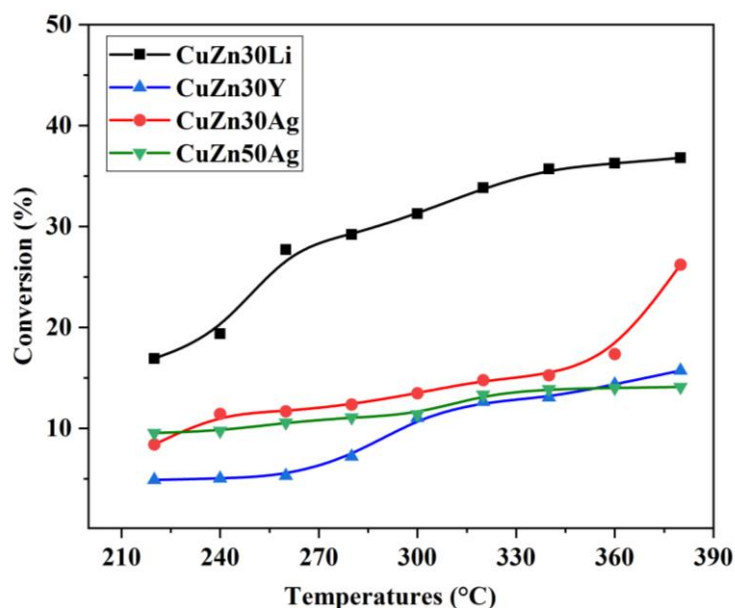


Figure III.5. Conversion de CO_2 en fonction de la température pour l'ensemble des catalyseurs CuZn30Li, CuZn30Y, CuZn30Ag, CuZn50Ag

L'activité des catalyseurs ternaires peut être alors attribuée à des facteurs différents ; la présence de zinc comme support permet d'augmenter la surface active du catalyseur [13], l'oxyde de zinc a un effet bénéfique sur la taille des cristallites [14]. Un phénomène de synergie entre le cuivre et l'oxyde de zinc permet la formation des sites actifs ce qui est indispensable pour l'activité catalytique de ces catalyseurs [15]. L'ajout d'autres éléments comme support au couple Cu-ZnO permet d'augmenter la dispersion du cuivre et de l'oxyde de zinc [16] tels que (Li, Ag, Y...).

III.3.2 Sélectivité en produits

Une sélectivité élevée signifie un meilleur rendement en produit ; En augmentant la température. La sélectivité de l'acide formique (HCOOH) et le formaldéhyde (HCHO) augmentent (sélectivité inférieure à 15 %) pour le catalyseur CuZn30Ag, elle diminue à partir de 380°C pour le catalyseur CuZn30Y. De meilleure sélectivité en méthanol (31 %) a été obtenue sur le catalyseur CuZn30Ag à 240°C (figure III.6.a), puis elle diminue lorsque la température croît, tandis que la sélectivité de méthane augmente pour atteindre 45 %. Ces résultats sont dus à la formation de formiate (HCOO^-) à l'interface métal-support qui est l'intermédiaire le plus probable [17], ce qui conduit à la formation de formyle (HCO^-) qui est hydrogéné en méthoxy (H_3CO^-) puis en méthanol. Formation de monoxyde de carbone (CO) comme intermédiaire qui conduit à la formation de méthanol mais aussi à la formation

de méthane [18] ce qui explique une relation inversement proportionnelle entre les deux produits.

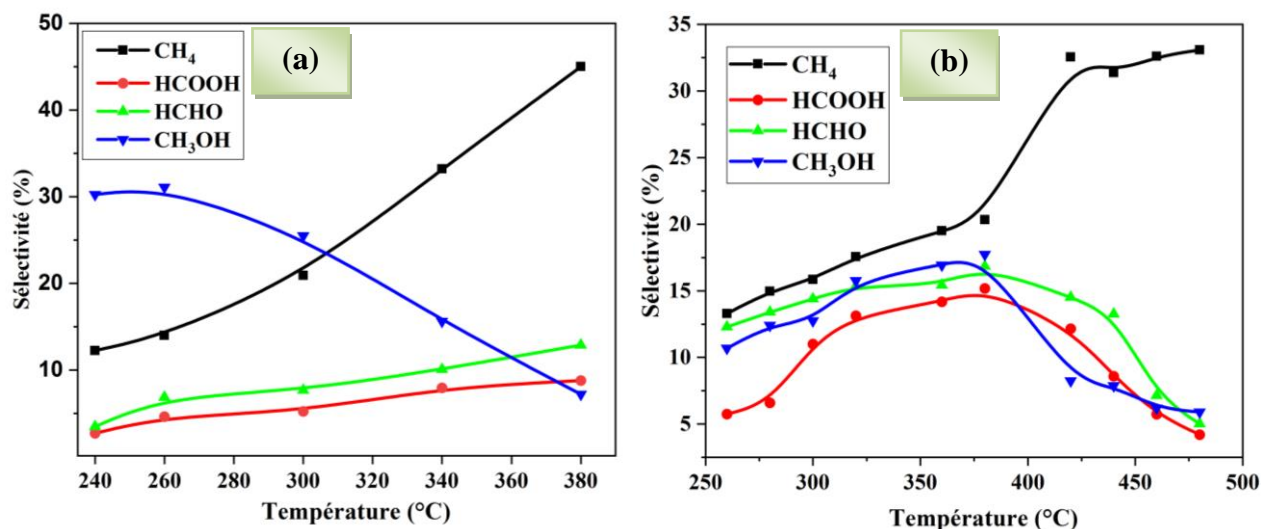


Figure III.6: Sélectivité des produits en fonction de la température sur les catalyseurs :

(a) CuZn30Ag et (b) CuZn30Y

✚ Sélectivité du Catalyseur CuZn30Li

Ce catalyseur se comporte différemment des autres catalyseurs. Présence d'une compétition entre le méthane (CH₄) et le formaldéhyde (HCHO) au cours du temps. Les sélectivités de ces produits sont maximales à 440°C (Figure III.7). Au début de la réaction, le méthane est majoritaire puis au delà de 150 min le formaldéhyde sera majoritaire. Le régime stationnaire est atteint au bout de 4 h (Figure III.8), cela est valable pour toutes températures variées.

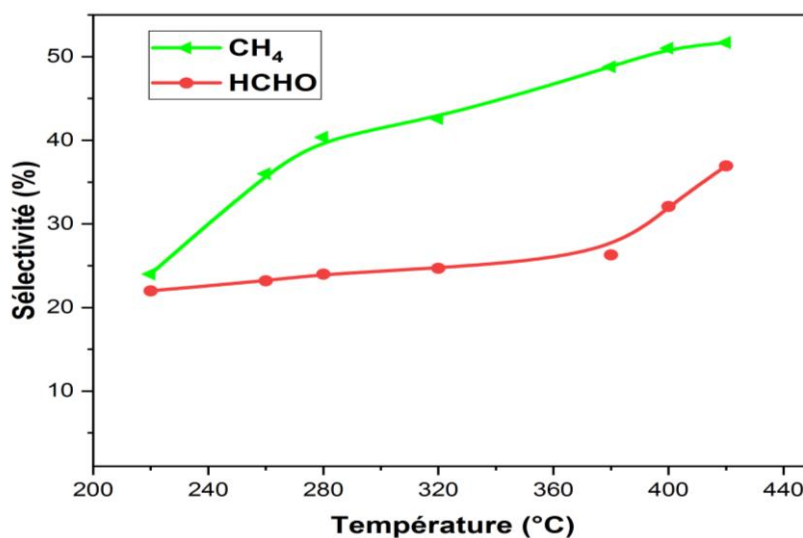


Figure III.7 : Sélectivité des produits en fonction de la température sur le catalyseur CuZn30Li

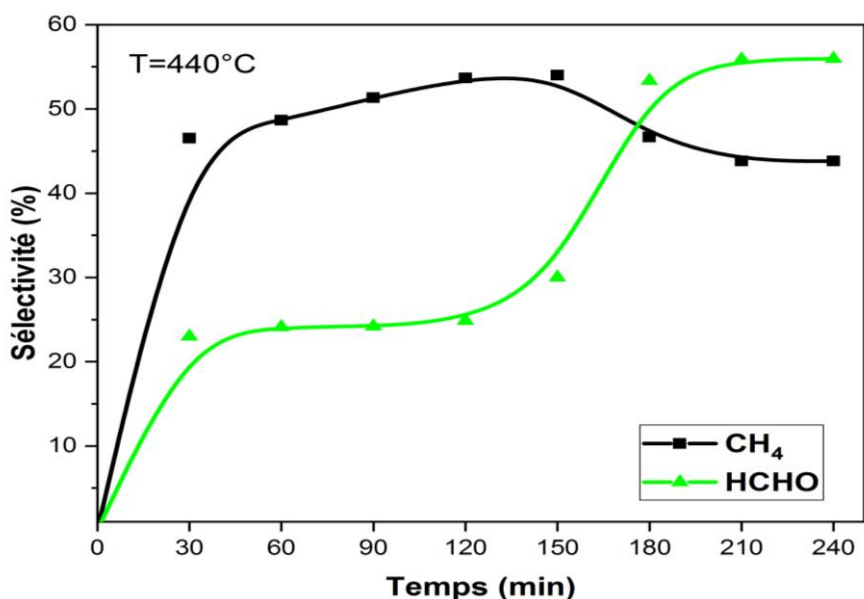


Figure III.8 : Sélectivité des produits de catalyseur CuZn30Li à 440°C

III.3.3 Effet de la teneur en argent sur l'activité du catalyseur

Le catalyseur contenant un pourcentage massique plus élevé en cuivre (50 %) présente un meilleur taux de conversion globale en CO₂ et une meilleure sélectivité en produits ($S_{\text{CH}_3\text{OH}} = 31\%$) à 240°C. Behrens et al [9] ont observé que les catalyseurs contenant Cu, ont des énergies d'adsorption d'hydrogène plus élevées et produisent facilement des espèces adsorbées.

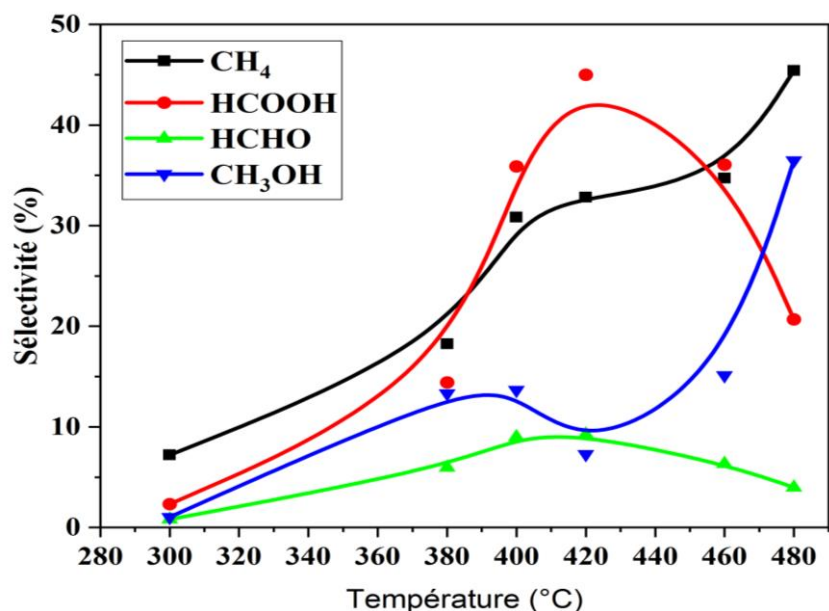


Figure III.9 : Sélectivité des produits en fonction de la température sur le catalyseur CuZn50Ag

III.3.4 Identification des produits détectés par la CPG

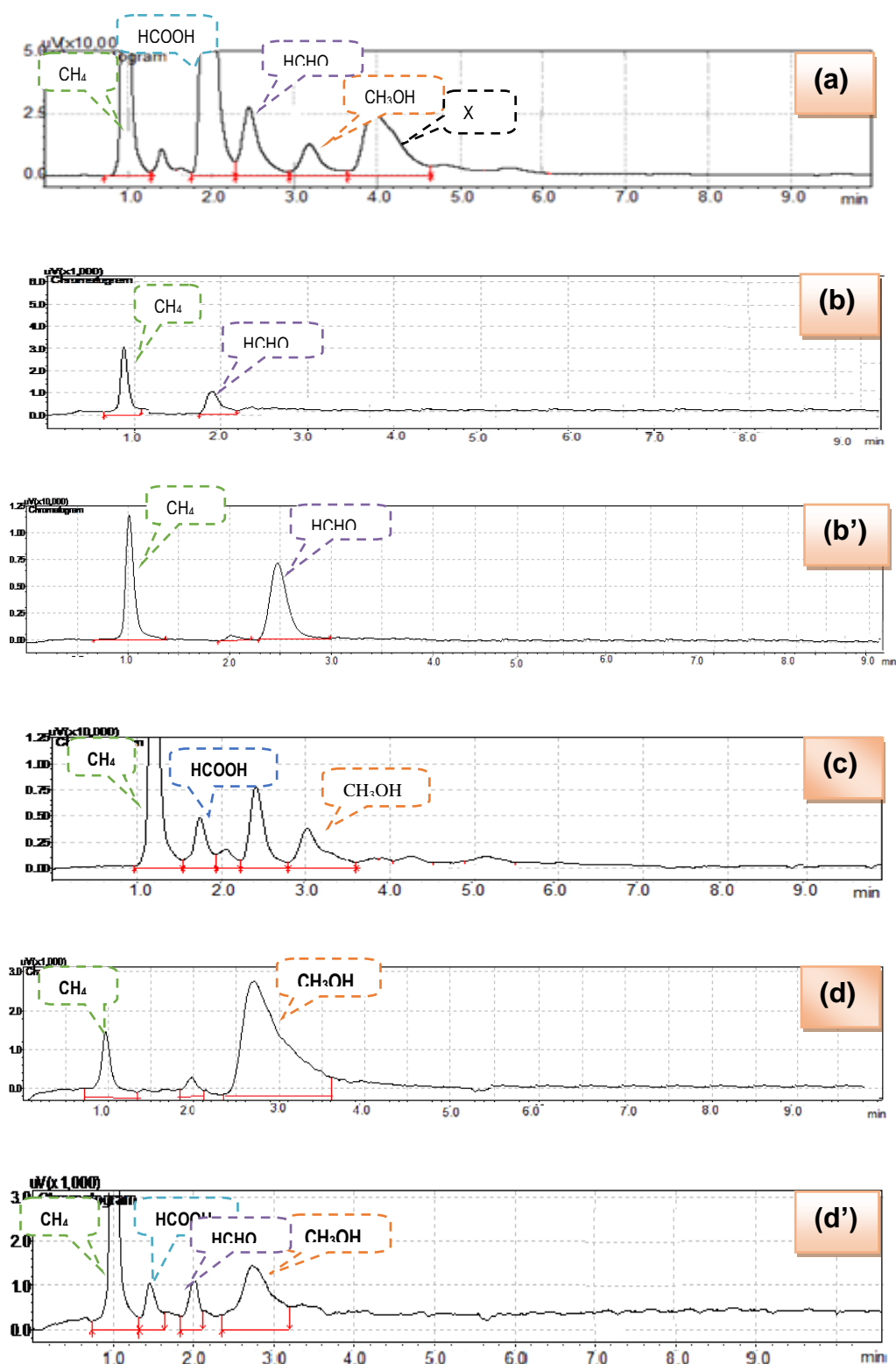


Figure III.10 : Chromatogrammes obtenus en FID. (a) Catalyseur CuZn50Ag à 460°C, (b) Catalyseur CuZn30Li à t=60 min à 400°C, (b') Catalyseur CuZn30Li à t=210 min 400°C, (c) Catalyseur CuZn30Y à 360°C, (d) Catalyseur CuZn30Ag à 240°C, (d') CuZnO30Ag à T=300°C.

III.3.5 L'analyse par infrarouge du liquide piégé

Les produits liquides de la réaction sont piégés à la sortie du réacteur puis analysés à l'aide d'un spectrophotomètre infrarouge dans la gamme de 500 à 4000 cm^{-1} .

Les principales bandes d'adsorption observées sont aux voisinages de 3300 cm^{-1} et 1635 cm^{-1} attribuées respectivement aux fonctions alcool OH et au carbonyle C=O comme le montre le spectre de la figure III.11.

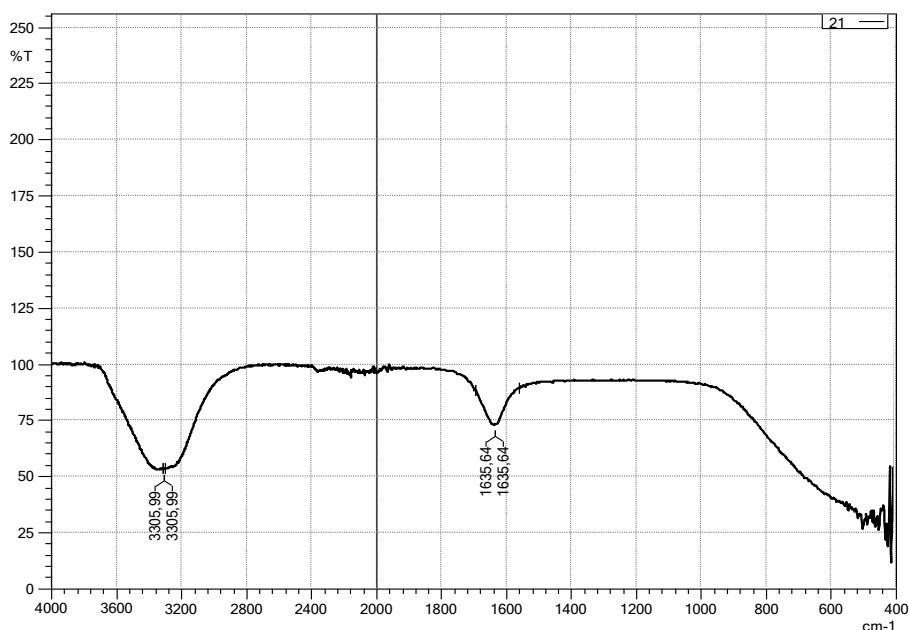


Figure III.11 : Spectre infrarouge du liquide piégé

III.3.6 Mécanisme proposé pour la réaction d'hydrogénation de CO_2

Les produits de la réaction d'hydrogénation catalytique de CO_2 sont principalement l'acide formique, le formol, le méthanol et le méthane.

La réduction de CO_2 se fait par une suite de réactions successives jusqu'au méthane qui est le produit le plus stable.

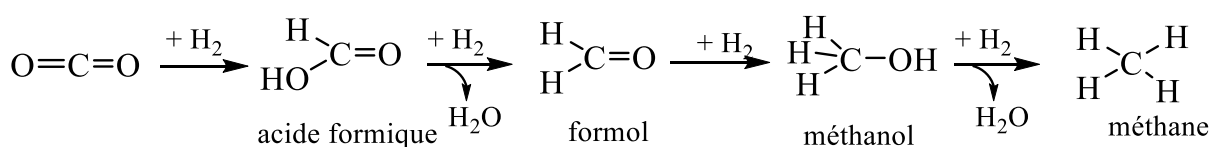


Figure III.12 : Mécanisme proposé pour la réaction d'hydrogénation de CO_2

Liste des références

- 1 D. Allam, S.Bennici, L.Limousy, S.Hocine. « Improved Cu- and Zn-based catalyts for CO₂ hydrogenation to methanol ». 22. 2-3. 227-237. 2019.
- 2 J. Díez-Ramírez, F. Dorado, A. de la Osa, R. Valverde, J. L. Sánchez. « Hydrogenation of CO₂ to Methanol at Atmospheric Pressure over Cu/ZnO Catalysts: Influence of the Calcination, Reduction, and Metal Loading ». 56. 8. 1979–1987. 2017.
- 3 T. Fujitani, J. Nakamura, « The effect of ZnO in methanol synthesis catalyts on Cu dispersion and the specific activity ». 56. 119–124. 1998.
- 4 H. Wang, X. Nie, X. Guo, C. Song, J. « A computational study of adsorption and activation of CO₂ and H₂ over Fe(100) surface ». 15. 107–114. 2016.
- 5 U. Burghaus. « Surface chemistry of CO₂ – Adsorption of carbon dioxide on clean surfaces at ultrahigh vacuum ». 89. 161–217. 2014.
- 6 N. Podrojková, V. Sans, A. Oriňak, R. Oriňaková, « Recent Developments in the Modelling of Heterogeneous Catalysts for CO₂ Conversion to Chemicals ». 12. 1802. 2020.
- 7 F. AFHYPAC, P. Lamari, C. Malbrunot, Lamy. « Stockage solide de l'hydrogène ». 4.2-6. 2018.
- 8 B. Denise, R. P. A. Sneed, B. Beguin, O. Cherifi, « Supported copper catalyts in the synthesis of methanol: N₂O-titrations ». 30, 353- 363. 1987.
- 9 M. Behrens, F. Studt, I. Kasatkin, S. Kühn, M. Hävecker, F. Abild-Pedersen, S. Zander, F. Girgsdies, P. Kurr, B.-L. Knief, M. Tovar, R. W. Fischer, J. K. Nørskov, R. Schlögl, «The Active Site of Methanol Synthesis over Cu/ZnO/Al₂O₃ Industrial Catalysts» 336, 6083, 893-897. 2012.
- 10 Burch, R., Chappell, R. J., & Golunski, S. E. « Synergy between copper and zinc oxide during methanol synthesis. Transfer of activating species ». 85.10. 3569-3578. 1989.
- 11 Li. X. Zhao, Z. J. Zeng, L. Zhao, J. Tian, H. Chen, S. Gong. « On the role of Ce in CO₂ adsorption and activation over lanthanum species ». 9. 14. 3426-3437. 2018.
- 12 H. Lei, R. Nie, G. Wu, Z. Hou. « Hydrogenation of CO₂ to CH₃OH over Cu/ZnO catalyts with different ZnO morphology ».154. 161-166. 2015.
- 13 Amel BOULASSEL. « Synthèse par Co-précipitation et caractérisation des nanopoudres de l'oxyde de zinc Etude de l'effet de dopage et de la température de calcination ». Faculté des sciences exacte. 2012.

- 14** Laetitia ANGELO. « Développement de catalyseurs pour la synthèse de méthanol produit par hydrogénation du dioxyde de carbone » Université de Strasbourg. 2014.
- 15** R. Burch, R. J. Chappell, et S. E. Golunski, « Synergy at a distance in the synthesis of methanol over copper catalysts ». 12. 439- 443. 1988.
- 16** Yasuyuki Matsumura Hideomi Ishibe « Effect of zirconium oxide added to Cu/ZnO catalyst for steam reforming of methanol to hydrogen » 2011. 345, 44-53.
- 17** S. Pradeep, M.W. Liang, Y. Jiang, J .Huang « Cu-Based Nanocatalysts for CO₂ Hydrogenation to Methanol » 35. 8558-8584. 2021.
- 18** H.G.ElShobaky M.M.Mokhtar « Effect of Li₂O and CoO-doping of CuO/Fe₂O₃ system on its surface and catalytic properties». 235. 24. 9407-9413. 2007.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Le principal objectif de ce travail est le développement des catalyseurs performants pour la synthèse des produits valorisables tels que le méthanol, le méthane, l'acide formique... par l'hydrogénation catalytique de CO₂.

✚ Dans un premier temps, une série de catalyseurs a été préparée par la méthode dite polyol.

✚ Cette série de précurseurs catalytiques a été caractérisée par différentes méthodes physico-chimiques telles que : la spectroscopie infrarouge, la microscopie électronique à balayage (MEB) et N₂ adsorption-désorption (BET-BJH). Les principaux résultats obtenus sont les suivants :

- La spectroscopie infrarouge permet de savoir si les catalyseurs préparés sont purs, et ne renferment que des phases d'oxydes de cuivre et de zinc ; Ce qui est traduit par l'absence des bandes d'adsorptions entre 500 et 1750 Cm⁻¹ sur les catalyseurs après calcination.

- La microscopie électronique à balayage (MEB) a permis de mettre en évidence la morphologie des catalyseurs ; Une texture poreuse a été observée pour l'ensemble des catalyseurs : CuZn30Ag, CuZn30Li, CuZn30Y.

- La méthode N₂ adsorption-désorption (BET) permet de décrire les surfaces spécifiques et les caractéristiques texturales de l'ensemble des catalyseurs (le volume des pores ainsi que leurs diamètres) ; Le volume de pore le plus important est observé pour le catalyseur CuZn30Li (9 Cm³/g).

✚ Les tests catalytiques ont été réalisés à pression atmosphérique à différentes températures.

- Les produits de la réaction d'hydrogénation de CO₂ sur l'ensemble des catalyseurs sont le méthane, l'acide formique, le formaldéhyde et le méthanol, dont la sélectivité de ce dernier passe par un maximum au voisinage de 240°C. Les tests catalytiques ont permis aussi de cerner l'influence de la température et la composition du catalyseur.

- Les tests catalytiques effectués sur différents catalyseurs ont montré que les meilleures performances catalytiques sont obtenues sur le catalyseur CuZn30Li ; Meilleure conversion (40%) et une sélectivité en méthane (51.7%)