

N° D'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE



DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIERE

FILIERE : CHIMIE

MEMOIRE DE MASTER

SPECIALITE : CHIMIE PHYSIQUE

THEME

Elaboration des nano-catalyseurs pour l'hydrogénation du CO₂

Présenté par : M^{lle} DIDAOUI Fatiha

M^r SELMANI Yazid

Soutenu, le 01 /10 /2022, devant le Jury composé de :

M ^{me} BOZETINE Hakima	Présidente	MCA	UMMTO
M ^{me} AMEUR Nadia	Examinatrice	MCA	UMMTO
M ^{me} AZIRI Sabrina	Examinatrice	MCB	UMMTO
M ^{me} ALLAM Djaouida	Encadrante	MCB	UMMTO
M ^{me} KACI Samira	Co-Encadrante	Directrice de recherche	CRTSE

Session 2021/2022

REMERCIEMENTS

*Ce mémoire de master a été réalisé au Laboratoire de Chimie Appliquée et de Génie Chimique (LCAGC), de l'université de Tizi Ouzou UMMTO, sous la direction de monsieur **CHAOUCHI Aïcene**, à qui on exprime le sentiment de notre profonde gratitude et nos sincères reconnaissances de nous avoir accueilli au sein de son laboratoire.*

*Nous tenons à exprimer nos vifs remerciements à notre Promotrice **Mme ALLAM Djaouida** et à notre Co-promotrice **Mme KACI Samira** de nous avoir fait l'honneur d'assurer l'encadrement de notre travail, pour leurs disponibilités tout au long de l'élaboration de ce mémoire de fin d'études, pour leurs aides, leurs critiques et leurs suggestions, qui ont été pour nous d'un grand apport, ainsi que pour le soutien et la confiance qu'elles nous ont témoignés. Nous leurs sommes très reconnaissants.*

*On voudrait remercier plus particulièrement Monsieur **HOCINE Smaïn** pour son dévouement et sa disponibilité avec lesquels il nous a suivi tout au long de ce travail, qui nous a permis de bénéficier pleinement de ses connaissances, de sa rigueur et de sa gentillesse. Qu'il soit assuré de toute notre reconnaissance.*

*Notre respect a mesdames les membres du jury notamment **Mme BOUZETINE Hakima** et **Mme AMEUR Nadia** pour l'intérêt qu'elles ont porté à notre recherche en consacrant un peu de leur temps à la lecture de ce manuscrit, et d'avoir accepté de juger et d'évaluer ce travail et l'enrichir par leurs propositions.*

Merci aussi à tous nos enseignants. On leurs exprime notre profonde sympathie et leurs souhaite beaucoup de bien.

Nous remercions également toute la famille du département des sciences UMMTO, Particulièrement pour son accueil, et d'avoir mis tous les moyens à notre disposition.

Enfin, nous remercions nos familles et nos parents, pour leur soutien constant et leurs encouragements.

DEDICACES

Ce mémoire est le fruit de longues années d'études, c'est pour cela que je tiens à le dédier aux personnes qui me sont chères.

Je le dédie tout d'abord à mes parents, la prunelle de mes yeux, qui m'ont apporté leur aide, leur soutien psychologique et matériel, pour leur patience, leur amour et leur foi en moi et en ma réussite et plus que tout pour leurs innombrables sacrifices pour me permettre d'atteindre cet objectif tant voulu.

Ensuite à mes frères, mon sang, mes piliers, mes repères et mes meilleurs amis pour leur bienveillance, pour m'avoir toujours épaulé et soutenu dans tout mes choix et décisions et d'avoir toujours été à l'écoute de mes mots et besoins ainsi que pour l'intérêt qu'ils portent à ma réussite.

Je le dédie également à ma belle sœur pour toute l'aide qu'elle m'a apporté.

A ma grand-mère (azou) pour être ma source d'énergie et de bonne humeur, pour tous ses conseils de vie sans quoi je ne serais pas devenue la personne que je suis aujourd'hui.

A mon grand-père pour son bon sens et sa joie de vivre.

A mes oncles, mes tantes et cousin(e)s pour leurs encouragements

Puis à mes amis, pour avoir été là lors de mes hauts ainsi que de mes bas, pour me soutenir, me conseiller, m'écouter et m'accompagner au quotidien et pour n'avoir jamais cessé de croire en moi. Et plus particulièrement à Ouzna pour avoir été ma sœur de cœur.

A mon binôme Yazid pour avoir été là tout au long de ce travail et pour avoir fourni l'effort nécessaire pour aboutir à ce résultat.

Ainsi qu'à toute les personnes qui ont croisé mon chemin ne serait-ce que pour un court instant et qui m'ont permis d'apprendre au moins une chose dans ma vie.

TIHA

DEDICACES

*C'est avec une immense joie que je dédie ce modeste travail,
A mes chers parents, Toutes les lettres ne sauraient trouver les
mots pour exprimer ma gratitude et ma reconnaissance pour
les sacrifices que vous avez consentis pour mon instruction.
Tous les mots ne sauraient exprimer l'amour et l'affection que
j'éprouve pour vous. Vous m'avez comblé de tendresse et
d'amour. Puisse le tout puissant vous donner santé, bonheur et
longue vie afin que je Puisse vous combler à mon tour, j'espère
que votre bénédiction m'accompagne toujours.*

*A mes chères sœurs bien aimées « Ghania , Tassadit et mes
adorables jumelles Yasmina et Yasmine » je ne vous
remercierai jamais assez pour votre soutien et votre présence
à mes cotés , à mes frères « Amar , Morad, Ali »*

*A ma chère grand- mère « yemma malha » et ma belle sœur
«Zakia ».*

*A mon soutien moral, la source de mes ambitions et de ma
persévérance ; tes Sacrifices, ta patience, ton aide si précieuse,
ta gentillesse sans égal, ton encouragement m'ont permis de
réussir mes études : Ma meilleur amie Ouerdia.*

*A mes amis, pour avoir toujours été la pour moi, pour avoir cru
en moi et m'avoir toujours encouragé pour arriver à mes
objectifs. Et plus particulièrement à Soso ,Akli, Tiviv, massi
,Lounes ,Amar ,Mazigh ...*

*Sans oublier ma binôme « Tiha »pour son soutien , sa patience et
sa compréhension tout au long de ce projet*

*Merci infiniment pour tout votre amour, encouragement et
tout votre soutien.*

YAZID

Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des schémas

Introduction Générale..... 01

CHAPITRE I : Etude bibliographique

I. Introduction..... 04

I.1. Valorisation du dioxyde de carbone..... 05

I.1.1. Valorisation physique (valorisation sans transformation)..... 06

I.1.2. Valorisation biologique 06

I.1.3. Valorisation chimique 07

I.1.3.1. Secteur chimique..... 07

I.1.3.2. Secteur énergétique 07

I.2. Méthanol 10

I.2.1. Définition du méthanol..... 10

I.2.2. Importance et utilisation du méthanol..... 10

I.3. Aspect thermodynamique de la réaction d'hydrogénation du dioxyde de carbone
..... 12

I.4. Catalyseurs employés 13

I.4.1. Types de catalyseurs utilisés 13

I.4.2. Influence des supports 14

I.4.3. Influence de la méthode de synthèse 15

I.5 Analyse par chromatographie en phase gazeuse 16

I.5.1 Dispositif d'analyse du mélange réactionnel par CPG.....	17
I.5.2 : Conditions d'analyses chromatographiques	19

CHAPITRE II : Elaboration et caractérisation des catalyseurs

II. Introduction	20
II.1. Elaboration des catalyseurs.....	20
II.1.1 Montage expérimental utilisé	20
II.1.2 Synthèse des catalyseurs	21
• Synthèse des nanoparticules ternaires CuO/ZnO/MgO	22
• Synthèse des oxydes ternaires CuO/ZnO/Al ₂ O ₃	22
II.2. Caractérisation des catalyseurs	25
II.2.1 Analyse par Fluorescence X (FRX)	25
II.2.2 N ₂ Adsorption-désorption.....	26
II.2.3 Analyse par microscope électronique à balayage (MEB).....	30
II.2.3.1. Photographies MEB du support MgO et le catalyseur CuO/ZnO/MgO	30
II.2.3.2. Photographies MEB du catalyseur CuO/ZnO/SiO ₂ et le support SiO ₂	31
II.2.3.3. Photographies MEB du catalyseur CuO/ZnO/Al ₂ O ₃ et le support Al ₂ O ₃	32
II.2.4. Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	32

CHAPITRE III : Testes catalytiques, résultats et discussions

III. Introduction	35
III.1. Tests catalytiques	35
III.1.1 Réaction d'hydrogénation catalytique de CO ₂	36
III.2 Résultats des tests catalytiques	38
III.2.1. Mise en régime stationnaire et effet de la température.....	39

III.2.2. Sélectivité en produits.....	40
III.2.3. Effet de la température sur la sélectivité des produits	41
III.3 Mécanisme proposé pour l'hydrogénation du CO₂	44
III.4 Etude cinétique de la réaction	48
Conclusion générale	52
Annexes	
Résumé	

Liste des figures

Figure 1 : les catégories de valorisation par hydrogénation du CO ₂	01
Figure I.1 : Taux de CO ₂ dans l'atmosphère en date 12/01/2021 à partir de 1700 mesuré via datation avant 1958	04
Figure I.2 : Voies de valorisation du CO ₂	06
Figure I.3 : Filières de valorisation chimique de CO ₂	09
Figure I.4 : Produits formés par la réaction d'hydrogénation du CO ₂	10
Figure I.5 : Procédés MTG et MTO	11
Figure I.6 : Les utilisations du méthanol	12
Figure I.7 : Différentes utilisations du méthanol en industrie	12
Figure II.1 : Montage expérimental pour synthétiser des nanoparticules	21
Figure II.2 : Paliers des températures respectées durant les étapes de la synthèse polyol .	22
Figure II. 3 : Ajout des supports aux mélanges contenant les précurseurs	23
Figure II.4 : Séchage et broyage des poudres d'hydroxydes métalliques	23
Figure II.5 : four tubulaire NABERTHERM	24
Figure II.6 . Dégazage du catalyseur de l'humidité à sa surface	27
Figure II.7 : Différents types d'hystérésis selon l'IUPAC	28
Figure II.8 (a-b) : Isothermes d'adsorption-désorption de N ₂ par la méthode BET du catalyseur CuO/ZnO/MgO	29
Figure II.9 (c-d) : Isothermes d'adsorption-désorption de N ₂ par la méthode BET du catalyseur CuO/ZnO/SiO ₂	29
Figure II.10(e-f) : Isothermes d'adsorption-désorption de N ₂ par la méthode BET du catalyseur CuO/ZnO/Al ₂ O ₃	30
Figure II.11 : Images MEB (a)-(b) Support MgO et (c)-(d) CuO/ZnO/MgO	31

Figure II.12 : Images MEB (a)-(b) Support SiO_2 et (c)-(d) CuO/ZnO/SiO_2	31
Figure II.13 : Image (a)-(b) support Al_2O_3 et (c)-(d) $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$	32
Figure II.14 : Diffractogrammes des catalyseurs préparés par voie polyol	33
Figure III.1 : Chimisorption et physisorption de CO_2 sur une surface métallique.....	37
Figure III.2 : Phénomène d'adsorption de l'Hydrogène sur une surface métallique.....	38
Figure III.3 : Evolution de la conversion en fonction du temps pour différentes températures sur l'ensemble des catalyseurs	40
Figure III.4 : Sélectivité en produits des 03 catalyseurs en fonction du temps à $T=270^\circ\text{C}$	41
Figure III.5 : (1) Sélectivité des produits en fonction du temps à $T= 270^\circ\text{C}$	42
(2) Sélectivité des produits en fonction de la température du catalyseur $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$	42
Figure III.6 : (1) Sélectivité en produits en fonction du temps à $T=270^\circ\text{C}$	43
(2) Sélectivité en produits en fonction de la température du catalyseur CuO/ZnO/MgO	43
Figure III.7 : (1) Sélectivité en produits en fonction du temps à $T=270^\circ\text{C}$	44
(2) Sélectivité en produits en fonction de la température du catalyseur CuO/ZnO/SiO_2	44
Figure III.8 : (1) sélectivité du catalyseur $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ en fonction de la conversion à $T=270^\circ\text{C}$	45
(2) sélectivité du catalyseur CuO/ZnO/MgO en fonction de la conversion à $T=270^\circ\text{C}$	45
Figure III.9: Sélectivité du catalyseur CuO/ZnO/SiO_2 en fonction de la conversion à $T=270^\circ\text{C}$	46
Figure III.10 : La conversion en fonction de la surface spécifique BET.....	47
Figure III.11 : Mécanismes proposé pour la réaction d'hydrogénation de CO_2	47
Figure III.12: ln TTG en fonction de $(1/T)$ des 03 catalyseurs	50

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Paramètres des détecteurs FID et TCD	19
Tableau II.1 : Composition chimique avec l'analyse Fluorescence X(AFX).....	26
Tableau II.2 : Résultats BET de l'ensemble des catalyseurs	28
Tableau III.2 : Surfaces BET des catalyseurs et leurs conversions maximales à 270°C...46	

Liste des schémas

Schéma I.1 : Montage expérimental pour les tests catalytiques à pression atmosphérique	18
Schéma II.1 : Etapes de préparation d'un catalyseur par voie polyol.....	25
Schéma III.1 : Etapes suivies pour les tests catalytiques	36
Schéma III.3 : Etapes d'hydrogénation du CO ₂	37

Notre ère est synonyme de perpétuelles tentatives de développement et d'innovation sur tous les plans notamment le plan énergétique qui s'est basé jusqu'à maintenant sur les énergies fossiles telles que le gaz naturel ainsi que le pétrole mais qui sont malheureusement épuisables et en voie de disparition. Ce qui fait que l'enjeu principal de notre siècle est d'éliminer progressivement à l'avenir l'utilisation des combustibles fossiles au profit de nouvelles énergies plus durables comme l'énergie solaire comme l'hydroélectricité, le vent et le photovoltaïque. Cependant en vue de la nature variable de ces dernières sources qui dépend de l'heure de la journée ainsi que de la saison de l'année, on est dans l'obligation de trouver un moyen de stockage de cette énergie quand elle sera au pic de sa production et l'utiliser en période de faible production. [1]

Durant la quête de nouvelles sources d'énergie, on a trouvé un autre moyen de produire une énergie chimique qui est la transformation du dioxyde de carbone en produits à valeurs ajoutées tels que le méthanol, l'éthanol, le méthane, et l'acide formique qui se fait par plusieurs voies de valorisation.

On a pour cela ;

- La valorisation par électrolyse qui consiste à réduire le CO₂ avec plusieurs électrons et protons afin de produire des hydrocarbures de synthèse et des composés oxygénés.
- La valorisation par hydrogénation : elle se divise en deux catégories principales ;

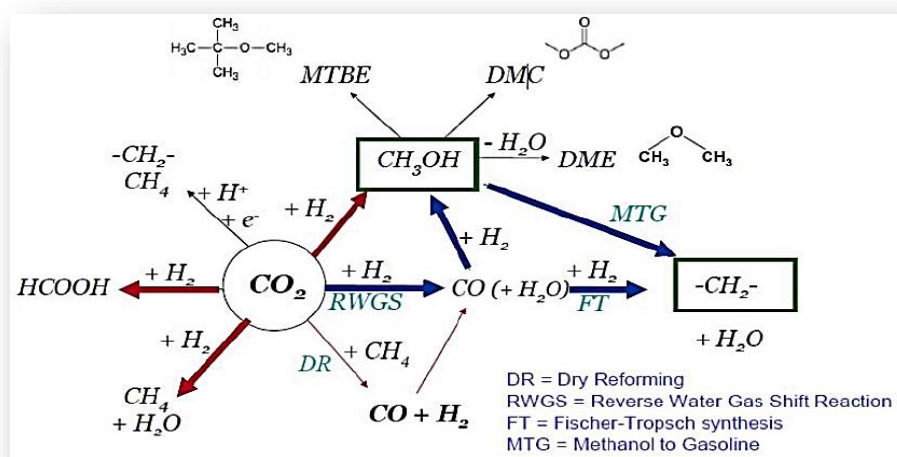
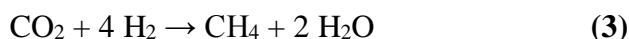
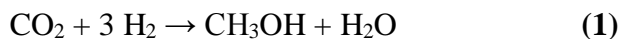


Figure 1 : les catégories de valorisation par hydrogénation du CO₂ [2]

- L'hydrogénation du CO₂ en une étape (flèches rouges) : elle conduit directement à la formation des hydrocarbures tels que le méthanol, le méthane ainsi que l'acide formique par les réactions suivantes :



Les travaux de ce mémoire s'intéressent à l'hydrogénation catalytique de CO₂ en molécules vecteur énergétique, 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 [3]. 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 [4].

- **Le premier chapitre** 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 de la synthèse utilisée pour la préparation des catalyseurs, à la présentation des différentes méthodes de caractérisation utilisées dans ce chapitre (microscopie électronique à balayage (MEB), analyse par diffraction des rayons X (DRX), analyse par fluorescence X (XRF) 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 a été étudié.

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

LISTE DES REFERENCES

1. Methanol Synthesis from CO₂ Hydrogenation Michael Bowker[a, b] DOI: 10.1002/cctc.201900401
2. Valorisation du CO₂ par hydrogénation ou par électrolyse, https://www.google.com/url?sa=i&url=http%3A%2F%2Fthierry.col2.free.fr%2Frestreint%2Fexovideo_lycee%2FTP_term%2Ftp17_valorisation_co2_electrolyse_hydrogenation.pdf&psig=AOvVaw0yE4o83JB421K1xhxdU2II&ust=1664220387861000&source=images&cd=vfe&ved=0CAwQjRxqFwoTCKD3kaHWsPoCFQAAAAAdAAAAABAD
Michael Bowker[a, b] DOI: 10.1002/cctc.201900401
3. 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
4. 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

I. Introduction

Le dioxyde de carbone, aussi appelé gaz carbonique ou anhydride carbonique, est un composé inorganique de formule chimique CO_2 dont une structure linéaire de la forme $\text{O}=\text{C}=\text{O}$. Dans les conditions normales de température et de pression, le dioxyde de carbone est un gaz incolore et inodore [1]. Cette molécule de CO_2 , est présente naturellement dans l'atmosphère terrestre mais depuis la révolution industrielle les activités humaines ont mené à la libération d'une quantité colossale de ce gaz dans l'atmosphère [3], les quantités émis augmentent chaque année. Le CO_2 , une fois dans l'atmosphère, s'y accumule. Il peut même y rester jusqu'à 100 ans. Le taux de CO_2 atmosphérique augmente donc constamment [4]; passant de 280 ppmv avant l'ère industrielle à 381 ppmv en 2006[2,5]. En avril 2021, c'est la barre des 420 parties par million (ppm) de CO_2 dans l'atmosphère qui a été franchie. Le 8 avril 2021, l'observatoire de Mauna Loa enregistrait en effet un pic à 421,36 ppm. [6]

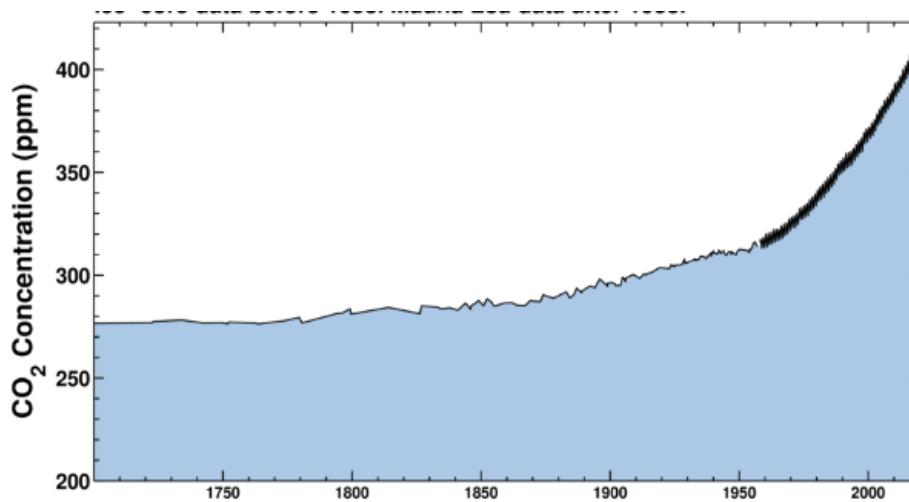


Figure I.1 : Taux de CO_2 dans l'atmosphère en date 12/01/2021 à partir de 1700 mesuré via datation avant 1958.[7]

Le CO_2 est l'un des principaux gaz à effet de serre (à plus de 70%) [8] d'origine anthropique sur notre planète et contribue fortement à son réchauffement. Il provient principalement des émissions des combustibles fossiles (charbon, pétrole et gaz). Il est également issu de certains procédés industriels, de la déforestation, l'agriculture intensive et également émis par l'activité naturelle de notre planète : éruptions volcaniques, respiration des plantes et des animaux. [9]. Le CO_2 est la molécule présentant la stabilité thermodynamique la plus importante des espèces neutres contenant des atomes de carbone ($\Delta G_f^\circ = -394.4 \text{ kJ/mol}$). [10]

Le principe de la valorisation du dioxyde de carbone (CO₂) consiste à le considérer comme une matière première, que l'on capte à la sortie des fumées industrielles et que l'on exploite pour réaliser un certain nombre de produits ou d'opérations commercialement rentables [11].

Son exploitation est désormais une obligation afin de cesser de s'appuyer sur les énergies fossiles qui sont vouées à s'épuiser dans un avenir proche. L'industrie se doit de se retourner vers des énergies vertes et durables et pour cela la valorisation de cette molécule présente en abondance est une découverte révolutionnaire qui permettra à ce secteur de s'approvisionner en une énergie saine et inépuisable dans divers domaines. Ce procédé nous conduit à plusieurs produits à valeur ajoutée tels que le méthane et le méthanol qui sont des produits hautement efficaces dans l'industrie. Cette valorisation agit en faveur de deux éléments essentiels :

L'environnement : elle agit en faveur de l'environnement en minimisant le taux de dioxyde de carbone dans l'atmosphère et donc diminuer le taux de pollution et remédier au plus grand problème du réchauffement climatique dû à la hausse du taux de ce dernier.

L'industrie : elle agit en faveur de l'industrie en valorisant une molécule thermodynamiquement stable en une molécule à valeur ajoutée.

I.1. Valorisation du dioxyde de carbone :

La valorisation du dioxyde de carbone consiste à utiliser le CO₂ comme matière première dans des applications chimiques, industrielles ou biologiques. Aujourd'hui, trois voies de valorisation sont distinguées pour l'utilisation du CO₂. Deux d'entre elles (valorisation biologique et chimique), concernent la transformation de la nature du CO₂ pour l'obtention de produits à haute valeur ajoutée. L'autre option considère l'utilisation directe de cette molécule à travers la valorisation physique, notamment dans l'industrie du pétrole (Ademe, 2010). La Figure présente un résumé de ces voies [10].

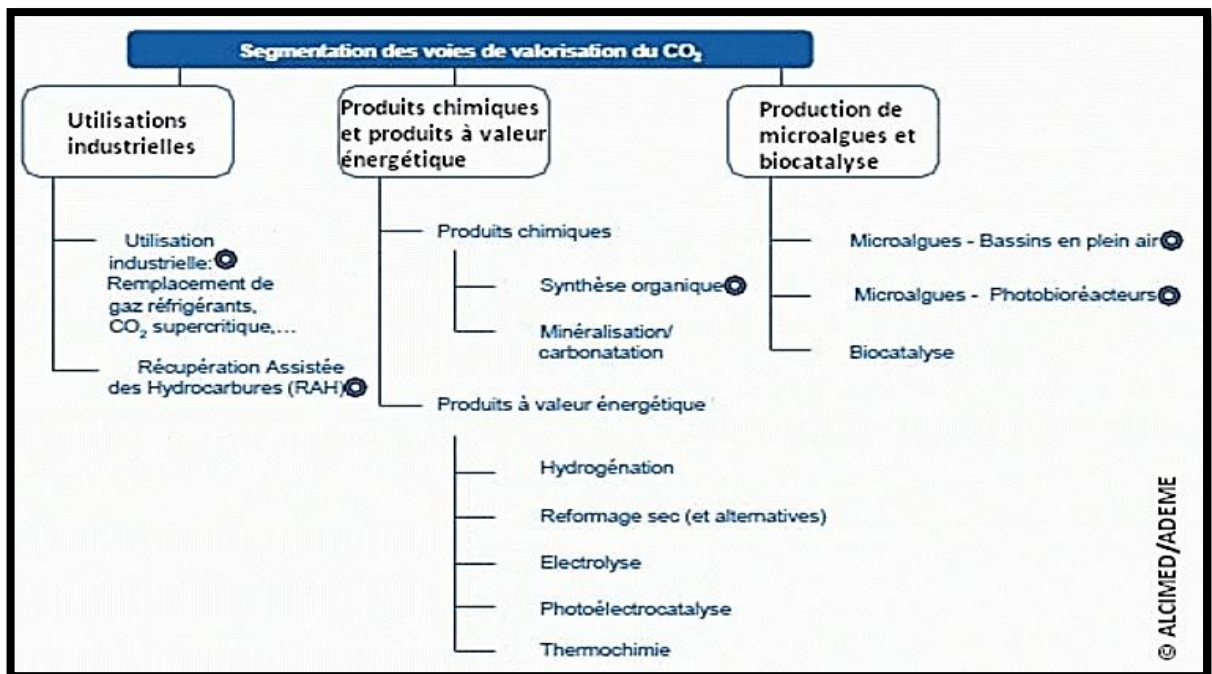


Figure I.2 : Voies de valorisation du CO₂ [10].

I.1.1. Valorisation physique (valorisation sans transformation) :

Il s'agit de la voie de valorisation la plus répandue dans l'industrie, notamment dans le secteur pétrolier.

Dans le cas de la valorisation physique du CO₂, la molécule ne subit aucune transformation. Etant donné les propriétés physiques du CO₂, il peut être utilisé (à l'état supercritique) ou chimiques. Exemple : les boissons gazeuses, l'industrie agro-alimentaire, les liquides réfrigérants, la mousse, la neige carbonique des extincteurs, etc.

Il a également été constaté que le CO₂ supercritique est de plus en plus utilisé comme solvant pour certaines réactions, à savoir la séparation, la synthèse des nanoparticules ou des composites, et la modification des polymères.

Le CO₂ est utilisé dans Récupération Assistée des Hydrocarbures (RAH ; en anglais, Enhanced-Oil-Recovery EOR) [12], il est injecté dans des puits de pétrole ou de gaz afin d'améliorer leur extraction.

I.1.2. Valorisation biologique :

Dans ce domaine, le captage et la valorisation du CO₂ peut être par l'intermédiaire de la photosynthèse au sein d'organismes biologiques comme les algues, le CO₂ peut être utilisé pour synthétiser des produits d'intérêt (glucose, lipides et composés celluliques). Les

proportions de ces composés varient en fonction de l'espèce de micro algue utilisée. La biomasse est alors utilisée dans différentes applications. [10, 13, 14].

- Produit à haute valeur ajoutée : polyols, polymères, iso-cyanates, fibres, plastiques, nourriture animale, pesticides.
- Biocarburants : biodiésel ou éthanol.
- Traitement des eaux.

I.1.3. Valorisation chimique

L'utilisation du CO₂ comme source de carbone est un champ d'étude assez important, un grand nombre des possibilités de transformation de CO₂ constitue aujourd'hui un enjeu majeur pour la recherche. Le principe consiste à synthétiser des molécules à haute valeur ajoutée en partant d'une molécule très stable thermodynamiquement et c'est cette valorisation qui apparaît comme la plus prometteuse. La conversion du CO₂ peut avoir lieu à partir de deux principes : Le premier, porte sur la fonctionnalisation de la molécule avec des nouvelles liaisons covalentes (C-O, C-N, C-C). La seconde consiste en la réduction chimique vers des états plus riches en énergie [10].

Plusieurs filières technologiques de la valorisation chimique de cette molécule sont déjà apparues :

I.1.3.1. Secteur chimique

La synthèse organique : Cette méthode consiste à faire réagir le dioxyde de carbone avec une autre molécule organique afin de synthétiser des composés organiques tels que l'urée, l'acide salicylique, les carbonates organiques ainsi que les polycarbonates. Certains de ces procédés ont déjà été arrivés aux stades plus avancés et font l'objet d'une commercialisation. [15]

La minéralisation : Cette méthode consiste à faire réagir le dioxyde de carbone avec des réactifs sous forme minérale ou de sels afin d'obtenir des carbonates solides inorganiques tels que CaCO₃, MgCO, Na₂CO₃ et NaHCO₃ et cela par une réaction de carbonatation. [16]

I.1.3.2. Secteur énergétique :

Reformage à sec : Cette méthode consiste à synthétiser du gaz de synthèse tel que H₂ et CO par une réaction catalytique du dioxyde de carbone avec le méthane. Cette étude se concentre

sur le développement de nouveaux catalyseurs permettant de réduire la température et la pression (réaction endothermique) et ainsi diminuer les coûts énergétiques. [17,18, 19]

Thermochimie : La thermochimie comme le reformage à sec permet la production d'un gaz de synthèse par la dissociation du dioxyde de carbone et de l'eau à de hautes températures. Cette réaction s'effectue par réduction puis oxydation d'un matériau (Oxyde métallique) [20].

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

Photoélectrocatalyse : Le principe de la photo-électro catalyse consiste à faire réagir le CO₂ avec des protons et des électrons qui sont produits par la Photodissociation de l'eau. Cette photodissociation est réalisable grâce à l'intervention d'un Photo catalyseur. Les réactions permettent la synthèse d'hydrocarbures ou de composés oxygénés tels que le méthanol, l'hydrogène, le méthane, le monoxyde de carbone, d'autres composés de type alcènes ou paraffines, ainsi que l'acide formique, le monoxyde de carbone, le formaldéhyde, le méthanol et le méthane [22].

Hydrogénation : Cette méthode consiste en une réaction chimique avec addition d'une molécule de dihydrogène [23]. L'hydrogénation est la réaction catalytique du dioxyde de carbone avec du dihydrogène afin de produire des produits à haute valeur ajoutée ainsi que des hydrocarbures (carburants). Deux types d'hydrogénation existent, l'hydrogénation directe permettant la synthèse d'acide formique, de méthanol, de méthane et de monoxyde de carbone ; et l'hydrogénation indirecte qui passe par la réaction de Reverse Water Gas Shift ($\text{CO}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$) afin de produire du monoxyde de carbone qui sera ensuite hydrogéné en méthanol ou en hydrocarbures. [24]

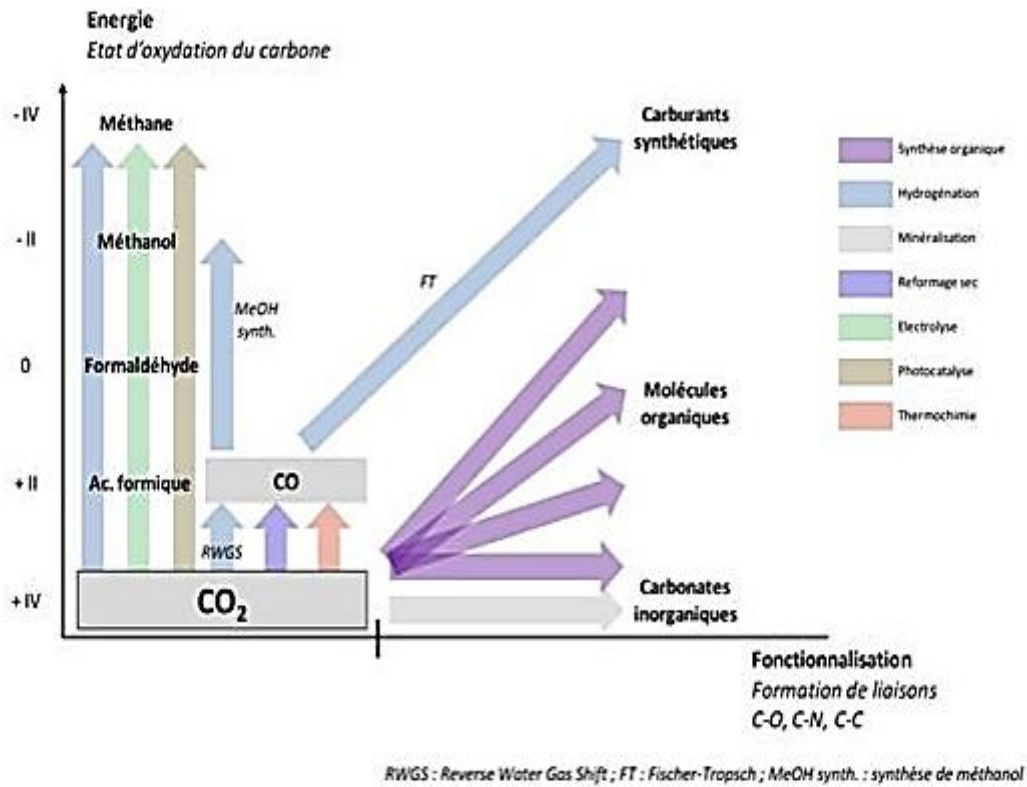


Figure I.3 : Filières de valorisation chimique de CO₂ [25]

La méthode qui nous intéresse le plus est l'hydrogénation, c'est une réaction efficace qui donne de très bons résultats, l'hydrogénation du CO₂ permet d'aboutir à la formation de produit ayant un intérêt pour la chimie fine ou ayant une valeur énergétique, ce qui est intéressant en vue d'amoindrir la consommation d'énergies fossiles. Un certain nombre de produits qui est possible d'obtenir par l'hydrogénation du CO₂ sont répertoriés [26]. Cette réaction aboutit à une grande variété de produits à haute valeur ajoutée tels que les hydrocarbures (oléfines, paraffines, ...etc) ainsi que des produits intermédiaires facilement valorisables tels que le méthanol, l'acide formique.

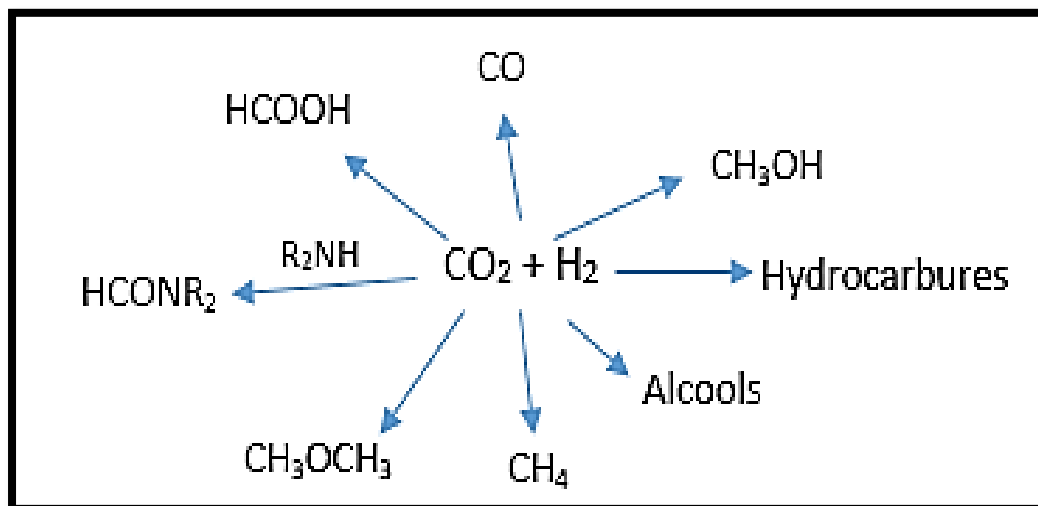


Figure I.4 : Produits formés par la réaction d'hydrogénation du CO₂ [27]

I.2. Méthanol

I.2.1. Définition du méthanol

Le méthanol, aussi connu sous le nom d'alcool méthylique, est l'alcool le plus simple de formule chimique CH₃OH. Il est sous forme d'un liquide incolore à température ambiante, ce qui facilite sa manipulation ainsi que sa distribution. Il est de nos jours fortement produit et utilisé comme matière première dans l'industrie chimique dans des secteurs d'activité très variés 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.

I.2.2. Importance et utilisation du méthanol

Sur l'ensemble des molécules formées par hydrogénation du CO₂ (figure I.4), une est particulièrement intéressante, il s'agit du méthanol. En effet, cet alcool est une molécule qui peut donner à elle seule environ 30% de tous les produits chimiques actuellement connus, permet de former ensuite des molécules vecteurs d'énergie. Lui et ses dérivés peuvent être utilisés comme additif dans les carburants et diesel de substitution, pour le stockage d'hydrogène, d'énergie [26,28]. L'ensemble de ce travail se focalisera donc sur la formation du méthanol par hydrogénation du CO₂.

La synthèse de méthanol par hydrogénation du CO_2 paraît être une alternative séduisante car l'hydrogène peut être disponible de façon renouvelable en grande quantité à partir de l'électrolyse de l'eau [29,30]. Des catalyseurs hétérogènes à base de Cu/ZnO sont principalement utilisés pour cette réaction mais l'hydrogène et le CO_2 étant deux gaz inertes, la réaction requiert généralement des conditions drastiques : $> 210^\circ\text{C}$ et des pressions dépassant 30 bar. [31] Eq(*) [32]



Le méthanol est également présent dans l'industrie de l'énergie en tant que combustible direct ou indirect. Il est notamment utilisé comme carburant primaire, converti en hydrogène, dans des piles à combustibles afin de produire de l'électricité et avec l'émergence de la pile à combustible à méthanol direct (DMFC), le méthanol peut être directement utilisé pour la production d'électricité sans passer par la génération d'hydrogène, permettant ainsi la simplification du procédé et élargissant, par la même occasion, les domaines d'applications (production d'électricité pour les téléphones ou ordinateurs portables actuellement en développement).

Le méthanol peut être converti en hydrocarbure aromatique par le procédé MTG (methanol to gasoline),(methanol-to-olefin) (MTO) [33], (methanol-to-hydrocarbons) (MTH). Conduisant ainsi à la production d'essence et de gazole. Une autre possibilité est d'utiliser le méthanol directement, pur ou mélangé, dans les véhicules essence. En effet, le méthanol possède un haut indice d'octane (100) et est déjà utilisé pur en tant que carburant pour des voitures de course depuis les années 60 mais également mélangé avec de l'essence dans des voitures classiques depuis les années 80. Afin d'être également utilisable dans les véhicules. Le méthanol est aussi converti en diméthylether (DME) qui présente un meilleur indice de cétane que le gazole permettant ainsi la substitution directe du carburant conventionnel. Le DME peut aussi remplacer le gaz de pétrole liquéfié, le gaz naturel compressé et le gaz naturel liquéfié.

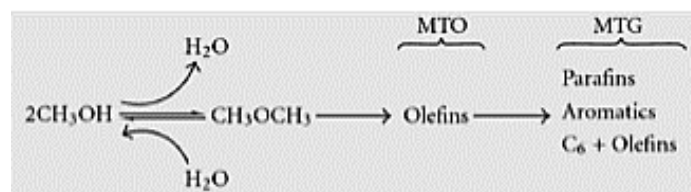


Figure I.5 : Procédés MTG et MTO [33]

Ainsi le méthanol devient un stockage chimique d'énergie permettant de pallier la diminution des réserves en énergies fossiles, rejoignant ainsi la notion de « methanoeconomy».[32]

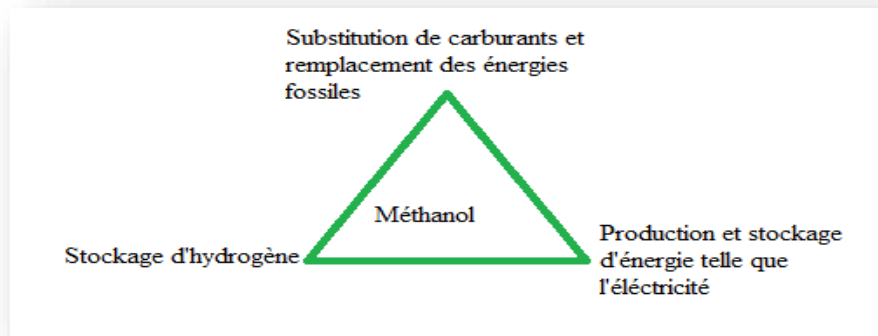


Figure I.6 : Les utilisations du méthanol

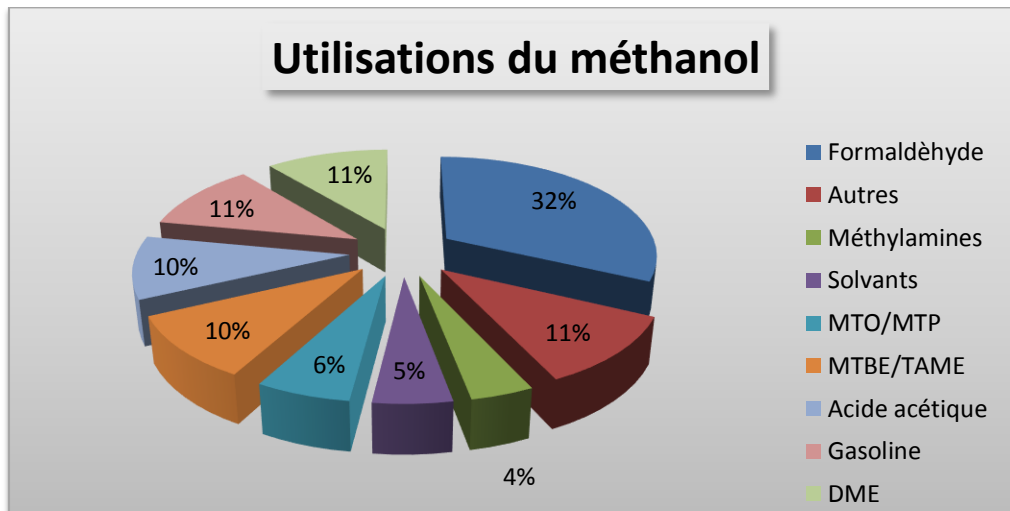


Figure I.7 : Différentes utilisations du méthanol en industrie

I.3. Aspect thermodynamique de la réaction d'hydrogénation du dioxyde de carbone :

La réaction de RWGS est légèrement endothermique et la conversion du CO₂ est limitée par l'équilibre thermodynamique. La constante d'équilibre de la réaction de RWGS à la température modérée est faible : elle est de 0,2 à 773 K. La conversion du CO₂ en CO est plus favorable lorsque la température est plus élevée. A des températures élevées, le rendement en méthanol obtenu à partir du dioxyde de carbone diminue, et cela peut être expliqué par l'équilibre thermodynamique lié aux réactions mises en jeu.





La réaction (1) porte un intérêt pour la production de méthanol à partir de CO_2 , la réaction (2) est en concurrence avec la (1) pour la conversion du CO_2 qui produit du CO qui est indésirable. Pour des températures élevées c'est la réaction (2) qui est favorisée vu qu'elle est endothermique alors que pour les pressions élevées c'est la réaction (1) qui est favorisée. L'équilibre de la réaction de RWGS peut être déplacé vers la droite par (i) (eq. (2)) un fonctionnement avec un rapport H_2/CO_2 supérieur à 1 (pour consommer tout le CO_2). Cependant, Deux réactions parasites viennent compliquer la mise en œuvre de la RWGS : la réaction de Boudouard (un équilibre de réduction du dioxyde de carbone par du carbone solide en monoxyde de carbone gazeux) et la méthanation du CO . Ces réactions sont exothermiques et surtout plus favorisées thermodynamiquement que la réaction de RWGS à basse température (ex. 723-773 K).



Une étude thermodynamique de la réaction d'hydrogénation de CO_2 a été menée afin de cerner les différents paramètres cinétiques et l'influence de ces derniers sur l'équilibre thermodynamiques. En particulier la réaction d'hydrogénation du CO_2 peut être décrite par une suite de réactions impliquant la synthèse du méthanol (1), la réaction de gaz à l'eau et celle de la décomposition du méthanol (3).

I.4. Catalyseurs employés

Étant donnée la très grande stabilité thermodynamique du dioxyde de carbone, il est primordial d'introduire l'usage d'un catalyseur pour un bon fonctionnement de la réaction d'hydrogénation du CO_2 . La compréhension du fonctionnement de ce matériau lors de cette réaction est le verrou à lever pour améliorer son efficacité. [34]

I.4.1. Types de catalyseurs utilisés

Les premiers catalyseurs hétérogènes utilisés pour la synthèse du méthanol par hydrogénation du CO_2 dans les années 1920 par l'entreprise BASF étaient des solides de type $\text{ZnO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$. Industriellement, la synthèse était réalisée à partir d'un mélange de gaz $\text{H}_2/\text{CO}/\text{CO}_2$ à des températures comprises entre 300 et 360 °C et à des pressions entre 15-25 MPa. [35,36]

Bien plus actif que les précédents, les catalyseurs à base de cuivre ont été étudiés à partir des années 1930. En effet, parmi les différents métaux testés à cette époque, notamment le fer, l'argent, le palladium...[36] c'est le cuivre qui s'est avéré le plus réactif pour la synthèse du méthanol. Cependant, le cuivre seul reste faiblement actif pour cette réaction, de plus sa stabilité est médiocre notamment à cause de l'apparition de phénomènes de frittage due aux conditions de réaction. Par la suite, différents oxydes métalliques tels que, ZnO, Al₂O₃, ... ont été associés au Cu⁰. Il s'est avéré que l'oxyde métallique le plus efficace était le ZnO. [38]

Arena et al. Ont mis en évidence que la présence de l'oxyde de zinc ainsi que d'une forte interaction Cu/ ZnO permet par effet promoteur du ZnO d'augmenter la dispersion du cuivre. [39,40]

L'ajout du support a pour effet d'améliorer les propriétés physico-chimique des catalyseurs à base de cuivre ; son rôle est qu'il doit présenter en plus d'une bonne stabilité thermique et une résistance mécanique, une acidité faible afin d'éviter surtout le dépôt de carbone qui entraînent une désactivation du catalyseur. [41]

La nature du support influe considérablement sur la morphologie de la phase active et sa capacité d'adsorption, ainsi que sur les propriétés du catalyseur. Plusieurs supports à grande surface spécifique sont utilisés à l'échelle industrielle tels que l'alumine, silice, zéolithes... [42]

I.4.2. Influence des supports

Oxyde d'aluminium (Alumine)

L'ajout d'Al₂O₃ conduit à de meilleures conversions et sélectivités que Cu/ZnO seul [43]. D'autres travaux ont également montré que l'alumine améliore la surface de Cu [44] ainsi que la dispersion des particules de cuivre [45]. Ce type de catalyseur Cu/ZnO/Al₂O₃ est considéré comme catalyseur classique grâce à son excellente activité ainsi que son bas prix comparé aux autres, son caractère amphotère est bénéfique pour l'adsorption de CO₂[45] a également été étudiée par Saeidi et al. Afin de faciliter l'hydrogénation [46]. Ce système montre le rendement en méthanol le plus élevé, cependant il est utilisé de nos jours pour la synthèse de ce dernier [45].

Oxyde de magnésium (Magnésie)

L'ajout de MgO en tant que composant du catalyseur pourrait conduire à une plus grande adsorption du CO₂ en raison de sa nature basique et améliorer la dispersion des métaux

en augmentant la surface. Il inhibe la réaction RWGS [47,48] réduit le frittage du cuivre et privilégie l'activité, capable d'activer le CO_2 à des basses températures pour la formation de méthanol par hydrogénation du CO_2 et détrimement cependant de la sélectivité en CH_3OH [49]. De plus, cette molécule détient un caractère basique ce qui privilégiera l'adsorption du CO_2 en vue de son caractère acide à cette molécule thermodynamiquement stable.

Oxyde de silicium (Silice)

L'ajout de l'oxyde de silicium joue un rôle important dans l'amélioration de l'activité et la sélectivité en augmentant sensiblement la durée de vie et la stabilité du catalyseur de la synthèse du méthanol à partir de CO_2 et de H_2 .

Différents paramètres tels que la taille des particules, la surface, la surface de Cu et la composition du catalyseur influencent l'activité catalytique et la sélectivité du méthanol dans une hydrogénation du CO_2 . [50]

I.4.3. Influence de la méthode de synthèse

La catalyse par les oxydes mixtes, qui suscitent un grand intérêt technologiques et industrielle, est un domaine important pour le développement des catalyseurs hétérogènes utilisés dans diverses applications.

Les méthodes de préparation ont également une influence très considérable sur performances catalytiques pour la synthèse de méthanol à partir de l'hydrogénation de CO_2 . Plusieurs méthodes telles que la co-précipitation, l'imprégnation, sol-gel ont été développées pour préparer des catalyseurs à base de cuivre.

Il existe aussi comme méthode de synthèse la voie polyol, elle représente une bonne alternative aux méthodes de synthèse classiques et présentent de nombreux avantages tels que la possibilité de moduler précisément le rapport stœchiométrique, le mélange homogène des différents composants, le faible cout et le court temps de réaction. Elle s'avère donc être une technique intéressante pour la synthèse des poudres de nano-oxydes.

Un catalyseur supporté se présente sous la forme d'un solide finement divisé. Il comporte un support inorganique servant de squelette qui contient la phase active qui catalysera la réaction chimique. L'association des deux composantes d'un catalyseur supporté dont les qualités se complètent permet d'aboutir à un matériau performant.

L'introduction d'un support métallique entraine plusieurs avantages, en fixant la substance active au sein du support on réduit l'agglomération des espèces métalliques, on accroît la facilité de récupération du catalyseur à la fin de la réaction. On voit l'utilisation des

catalyseurs supportés dans plusieurs domaines tels que : la pétrochimie, le raffinage, la chimie verte et la chimie fine.

Le choix d'un catalyseur s'appuie principalement sur 03 critères essentiels : la stabilité, l'activité et la sélectivité. Mais est également conditionné par d'autres propriétés qui sont liées à son insertion à l'industrie et qui dépend fortement du support utilisé :

- ✓ La morphologie
- ✓ La résistance mécanique
- ✓ La porosité
- ✓ Les caractéristiques thermiques

I.5 Analyse par chromatographie en phase gazeuse

La chromatographie en phase gazeuse (CPG) est une technique de séparation de molécules volatiles ou susceptibles d'être vaporisés par chauffage sans décomposition. Le mélange à analyser est vaporisé à l'entrée d'une colonne, qui renferme une substance active solide appelée phase stationnaire, puis il est transporté à travers celle-ci à l'aide d'un gaz porteur appelé aussi gaz vecteur. Les différentes molécules du mélange se séparent et sortent de la colonne les unes après les autres après un certain laps de temps qui est fonction de l'affinité de la phase stationnaire avec ces molécules. Plus le composé a d'affinité avec la phase stationnaire, plus il mettra de temps à sortir de la colonne. Le temps qui s'écoule entre l'injection de l'échantillon et l'apparition du signal du soluté au détecteur est appelée «temps de rétention».

Les gaz qui sont généralement utilisés sont : l'hélium, le dihydrogène, le diazote et l'argon. Durant notre réaction, le gaz vecteur utilisé est l'Argon.

Les appareils utilisés pour la CPG sont appelés les chromatographes et sont composés de plusieurs compartiments tels que :

- **Le four** : qui permet une programmation de température ajustable et contient aussi un système de refroidissement rapide.
- **Système d'injection** : qui permet d'introduire l'échantillon à analyser et le rendre volatile avec une température qui soit en général 50°C au dessus de la température d'ébullition des composés.
- **Colonne** : qui permet la séparation des molécules de l'échantillon injecté selon leur affinité avec la phase stationnaire.

- **Système de détection** : qui permet de détecter et mesurer les différents signaux émis par les molécules injectées et donc par la suite les identifier afin de les enregistrer grâce à des logiciels sur PC.
- **Système détendeur-régulateur** : pour réguler les gaz vecteurs généralement utilisés.

I.5.1 Dispositif d'analyse du mélange réactionnel par CPG

Le dispositif expérimental utilisé pour mesurer les performances catalytiques des catalyseurs est représenté sur la figure III.1.

La partie réactionnelle est constituée d'un réacteur à lit fixe en acier inoxydable chauffé à l'aide d'un four. Le catalyseur est déposé sur le fritté situé dans le réacteur et placé au niveau de la zone centrale isotherme du four. La température de réaction est contrôlée par un thermocouple logé à l'intérieur du puits thermométrique du réacteur. L'alimentation en réactifs/ gaz vecteur est effectuée grâce aux bouteilles des gaz (Ar, H₂, CO₂/H₂). Les produits formés sont analysés en ligne à l'aide de deux chromatographes en phase gazeuse FID et TCD (SCHIMADZU 14B) chacun d'eux est équipé de deux colonnes (nom des colonnes). L'ensemble des lignes en inox du montage est chauffé à 120°C afin d'éviter tout problème de condensation et/ou de bouchage.

- **Le four** : qui est sous forme de cylindre vertical équipé d'un régulateur de température afin d'obtenir les températures élevées nécessaires pour effectuer les testes catalytiques adéquats.
- **Le réacteur** : qui est un tube en acier inoxydable résistant à de hautes températures pouvant atteindre les 1600°C, placé verticalement dans le four, on y dépose la charge catalytique qui est la laine de quartz ainsi que le catalyseur voulu. Une extrémité du réacteur permet l'entrée du mélange réactionnel et l'autre la sortie de ce dernier vers une analyse chromatographique.
- **Débitmètre à bulles de savon** : permet la mesure du temps de passage d'un volume de gaz.
- **Vanne à six voies** : Elle permet l'acheminement du mélange réactionnel vers les différents compartiments du montage expérimental, soit en premier vers le chromatographe puis vers le réacteur pour pouvoir analyser les réactifs en « By Pass », soit vers le réacteur en premier lieu puis vers le chromatographe et donc analyser les produits après réaction.

- **Détecteur à ionisation de flamme FID** : la sortie de la colonne traverse une flamme composée d'air et d'hydrogène maintenue à une tension d'une centaine de volts, la combustion des composés organiques libère des ions de carbone qui sont aussitôt captés par une électrode formant ainsi un courant électrique qui s'amplifie par un électromètre qui le transforme en tension pour l'obtention d'un signal qui sera détecté et enregistré à l'aide d'un ordinateur-enregistreur.
- **Détecteur à conductivité thermique TCD** : aussi appelé catharomètre. La sortie de la colonne donne sur un pont de Wheatstone qui est un instrument de mesure du déséquilibre entre deux résistances chauffantes comprises entre deux cellules de mesure. Le passage des composés fait varier la tension aux bornes du pont en faisant que l'une des cellules reçoit le gaz vecteur pur tandis que l'autre reçoit le gaz vecteur et l'échantillon à la sorti de la colonne. Ce détecteur permet de voir tout composé différent du gaz vecteur et compris l'eau qui est un composé inorganique apolaire.

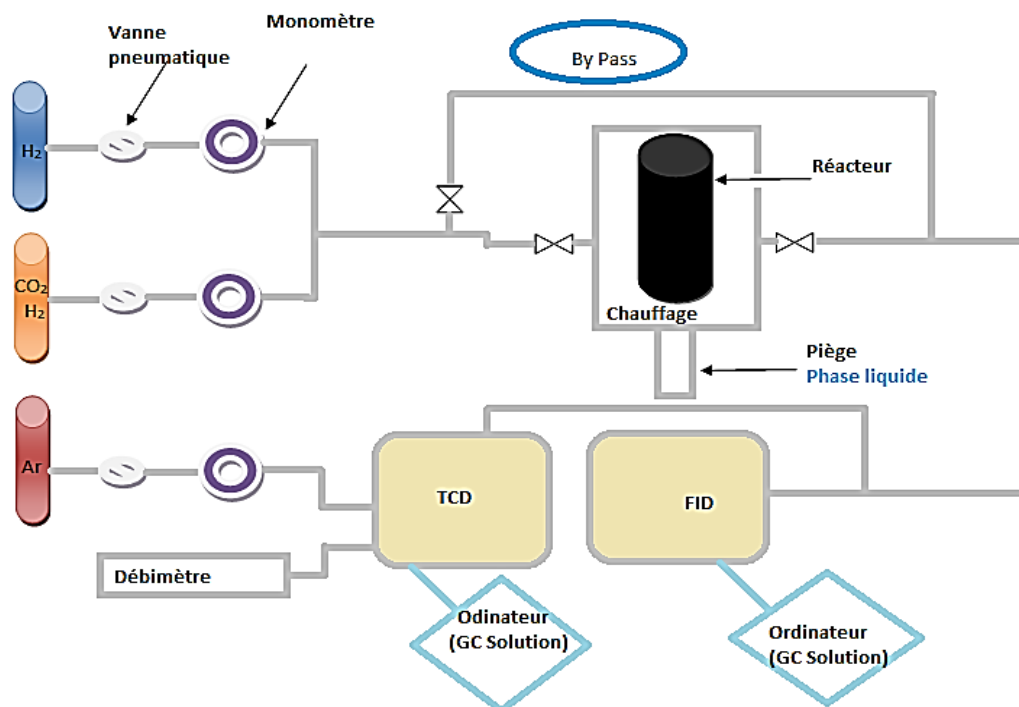


Schéma I.1 : Montage expérimental pour les tests catalytiques à pression atmosphérique.

I.5.2 : Conditions d'analyses chromatographiques

Les conditions d'analyse de la CPG sont données dans le tableau suivant :

Tableau I.1 : Paramètres des détecteurs FID et TCD

	Colonne	T (°C) Détecteur	T (°C) Four	T (°C) Injecteur	Débit du gaz vecteur
FID	DEG	180	100	160	20
TCD	Pora Pack	180	120	160	25

Un logiciel de 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 μ V/min

; **Width** : Largeur du pic à mi-hauteur = 3s ; **Min Area** : Surface minimale= 100000 count ;

T.DBL : 1000 min ; **Drift** = 0 μ V/min.

Liste des références

1. Article *in* EMC - Pathologie professionnelle et de l'environnement · January 2010
DOI: 10.1016/S1155-1925(10)71870-X
2. Isabel Gallego Alvarez*
University of Salamanca – Business Administration, Salamanca, Spain
Impact of CO₂ Emission Variation on Firm Performance DOI: 10.1002/bse.1729
3. <https://www.meteocontact.fr/actualite/2021-50-de-dioxyde-de-ca-95646> 2021 : 50% DE CO₂ DANS L'ATMOSPHERE EN PLUS QU'AVANT L'ÈRE INDUSTRIELLE
4. [https://youmatter.world/fr/taux-CO₂-atmosphere-plus-haut-changemen](https://youmatter.world/fr/taux-CO2-atmosphere-plus-haut-changemen)
Le taux de CO₂ dans l'atmosphère depuis 4 millions d'années
5. [http://cycleducarbone.ipsl.jussieu.fr/index.php/visiteurs/des-faits-marquants/24-Augmentation-plus-rapide-du-CO₂-dans-l-atmosphere](http://cycleducarbone.ipsl.jussieu.fr/index.php/visiteurs/des-faits-marquants/24-Augmentation-plus-rapide-du-CO2-dans-l-atmosphere)
6. [https://www.futura-sciences.com/planete/questions-reponses/rechauffement-climatique-taux-CO₂-atmosphere-varie-t-il-fil-annee-15795/](https://www.futura-sciences.com/planete/questions-reponses/rechauffement-climatique-taux-CO2-atmosphere-varie-t-il-fil-annee-15795/)
7. <https://www.meteocontact.fr/actualite/2021-50-de-dioxyde-de-ca-95646>
8. <https://www.compteco2.com/article/gaz-a-effet-de-serre-changement-climatique-principaux-gaz-a-effet-de-serre>
9. [https://www.notre-planete.info/indicateurs/CO₂-emissions.php#:~:text=Le%20CO₂%20est%20%C3%A9galement%20%C3%A9mis,la%20concentration%20atmosph%C3%A9rique%20en%20CO₂.emissions](https://www.notre-planete.info/indicateurs/CO2-emissions.php#:~:text=Le%20CO2%20est%20%C3%A9galement%20%C3%A9mis,la%20concentration%20atmosph%C3%A9rique%20en%20CO2.emissions) de CO₂ en 2021
10. THESE Pour obtenir le diplôme de doctorat Spécialité Génie des Procédés, thème : Captage et valorisation du CO₂ par voie chimique
Application à la synthèse de carbonates cycliques à partir d'époxydes, Présentée et soutenue par Viviana CONTRERAS MORENO.
11. [https://www.planete-energies.com/fr/medias/decryptages/les-3-voies-de-la-valorisation-du-CO₂](https://www.planete-energies.com/fr/medias/decryptages/les-3-voies-de-la-valorisation-du-CO2) Les 3 voies de la valorisation du CO₂

12. [https://dekkha.com/en/procedes-de-valorisation-du-CO₂-passer-des-reductions-demissions-aux-emissions-negatives-3/](https://dekkha.com/en/procedes-de-valorisation-du-CO2-passer-des-reductions-demissions-aux-emissions-negatives-3/)
13. A. ALCIMED, « Panorama des voies de valorisation du CO₂ », 2010. Livre ou bien un chapitre ?
14. P. Jean-Baptiste et R. Ducroux, « Potentiel des méthodes de séparation et stockage du CO₂ dans la lutte contre l'effet de serre », *Comptes Rendus Geosci.*, vol. 335, no 6-7, p. 611-625, 2003.
15. M. Aresta, A. Dibenedetto, and A. Angelini, *Advances in Inorganic Chemistry* 66 (2014) 259–288.
16. IEA, *Mineralisation - Carbonation and enhanced Weathering 2013/TR6* (2013)
17. T. Inui, *Catalysis Today* 29 (1996) 329–337.
18. F. T. Zangeneh, S. Sahebdehfar, and M. T. Ravanchi, *Journal of Natural Gas Chemistry* 20 (2011) 219–231
19. O. Deutschmann, *Catalytic dry reforming of methane* (2011). Article?
20. A. Goepfert, M. Czaun, J.-P. Jones, G. K. Surya Prakash, and G. a Olah, *Chemical Society Reviews* (2014).
21. G. A. Olah, G. K. S. Prakash, and A. Goepfert, *Journal of the American Chemical Society* 133 (2011) 12881–12898.
22. [https://www.club-CO₂.fr/fr/content/principes-de-valorisation-du-CO₂](https://www.club-CO2.fr/fr/content/principes-de-valorisation-du-CO2)
23. Synthèse / Extended abstract ; les filières de valorisation CO₂ état de l'art et avis d'experts ; CO₂ reuse. State of the art and expert opinion case of waste treatment activities septembre 2014
24. W. Wang, S. Wang, X. Ma, and J. Gong, *Chemical Society reviews* 40 (2011) 3703–3727.
25. Enea Consulting, Ademe, *Valorisation chimique du CO₂* (2014).
26. THESE Pour l'obtention du grade de DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE POITIERS, Présentée par: Céline TISSERAUD, thème : Origine et impact de la synergie Cu-ZnO sur l'hydrogénation catalytique du CO₂ en méthanol. 23 Novembre 2016

27. https://www.researchgate.net/figure/Principales-reactions-dhydrogenation-du-dioxyde-de-carbone-Methanol-Le-methanol-est_fig3_333015328

28. <https://www.techno-science.net/actualite/faire-co2-ressource-cas-methanol-N21085.html>

29. W. Wang, Y. Himeda, J. T. Muckerman, G. F. Manbeck, E. Fujita, *Chem. Rev.*, **2015**, 115, 12936

30. A. Goepfert, M. Czaun, J. Jones, G. K. s. Prakash, G. Olah, *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, 43, 7995

31. THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PARIS-SACLAY PREPAREE A L'UNIVERSITE VERSAILLES SAINT-QUENTIN EN YVELINES ,Par Mme Solène Savourey, thème :Nouveaux procédés de réduction catalytique du CO₂ en consommables chimiques,Thèse soutenue le 21 juillet 2016 à Palaiseau.

32. Panorama des voies de valorisation du CO₂, Document final, Juin 2010

Etude réalisée pour le compte de l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie, conjointement avec le Ministère de l'Ecologie, de l'Energie, du Développement Durable et de la Mer par ALCIMED

33. Laetitia Angelo. Développement de catalyseurs pour la synthèse de méthanol produit par hydrogénation du dioxyde de carbone. Catalyse. Université de Strasbourg, 2014. Français. NNT : 2014STRAF051. tel-01419814

34. THÈSE Pour l'obtention du grade de DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE POITIERS UFR des sciences fondamentales et appliquées Institut de chimie des milieux et matériaux de Poitiers - IC2MP (Diplôme National - Arrêté du 25 mai 2016) ; Présentée par : Céline Tisseraud ; thème : Origine et impact de la synergie Cu-ZnO sur l'hydrogénation catalytique du CO₂ en méthanol.

35. S. Zander, « Preparation and Characterization of Cu/ZnO Catalysts for Methanol Synthesis », 2013.

36. S. G. Jadhav, P. D. Vaidya, B. M. Bhanage, et J. B. Joshi, « Catalytic carbondioxide hydrogenation to methanol: A review of recent studies », *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 92, no 11, p. 2557- 2567, nov. 2014.

37. S. Sugawa, K. Sayama, K. Okabe, et H. Arakawa, « Methanol synthesis from CO₂ and H₂ over silver catalyst », *Energy Convers. Manag.*, vol. 36, no 6-9, p. 665- 668, 1995.

38.G. C. Chinchen, K. C. Waugh, et D. A. Whan, « The activity and state of the copper surface in methanolsynthesis catalysts », *Appl. Catal.*, vol. 25, no 1-2, p. 101- 107, 1986.

39.F. Arena, K. Barbera, G. Italiano, G. Bonura, L. Spadaro, and F. Frusteri, *Journal of Catalysis* 249 (2007) 185– 194.

40.F. Arena, G. Italiano, K. Barbera, G. Bonura, L. Spadaro, and F. Frusteri, *CatalysisToday* 143 (2009) 80–85.

41.NOUVELLE GÉNÉRATION DE CATALYSEURS SUPPORTÉS PAR VALORISATION D'UN RÉSIDU D'ENRICHISSEMENT (PROCÉDÉ UGS) D'UNE SCORIE DE TiO₂ : Le catalyseur Ni-UGSO appliqué au reformage de méthane ; PhilosophiæDoctor (PhD) ,Spécialité : génie chimique , Sherbrooke (Québec) Canada, Février 2017.

42.THESE Pour obtenir le diplôme de doctorat Spécialité Génie des Procédés Préparée au sein de l'Institut National des Sciences Appliquées de Rouen Normandie ,thème : Etude catalytique et cinétique de la méthanation du CO₂ en lit fixe et sous plasma micro-ondes ,Présentée et soutenue par Bachar ALRAFEI

43.Z. Xu, Z. Qian, L. Mao, K. Tanabe, and H. Hattori, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 64 (1991) 1658– 1663.

44.M Saito, T. Fujitani, M. Takeuchi, and T. Watanabe, *AppliedCatalysisA : General* 138 (1996) 311–318.

45.C. Li, X. Yuan, and K. Fujimoto, *AppliedCatalysis A: General* 469 (2014) 306–311.

46.ThèsePour obtenir le diplôme de doctorat ,Spécialité Génie des Procédés,

Préparée au sein de l'Institut National des Sciences Appliquées de Rouen Normandie,Thème :Hydrogénation catalytique de CO₂ en méthanol en lit fixe sous

chauffage conventionnel et sous plasma à DBD,Présentée et soutenue par

Maxwell Josias QUEZADA FELIZ.

47.S. Saeidi, N. A. S. Amin, and M. R. Rahimpour, *Journal of CO₂ Utilization* 5 (2014) 66– 81.

48. J. Słoczyński, R. Grabowski, A. Kozłowska, P. Olszewski, M. Lachowska, J. Skrzypek, and J. Stoch, *Applied Catalysis A: General* 249 (2003) 129–138.

49. R.K. Singha, A. Yadav, A. Agrawal, A. Shukla, S. Adak, T. Sasaki, R. Bal, *Appl. Catal. B: Environ.* 191 (2016) 165–178.

50. Design of highly stable MgO promoted Cu/ZnO catalyst for clean methanol production through selective hydrogenation of CO₂. Sachin Kumar Sharma^{a,b}, Tuhin Suvra Khan^{a,b}, Rajib Kumar Singha^a, Bappi Paul^{a,c}, Mukesh Kumar Poddar^a, Takehiko Sasaki^d, Ankur Bordoloi^a, Chanchal Samanta^e, Shelaka Gupta^f, Rajaram Bal^{a,b,*}

II. Introduction

L'utilisation du CO₂ comme source de carbone pour la production de carburants ou de composés chimiques à valeur ajoutée nécessite la mise au point de nouvelles transformations au cours desquelles la molécule de CO₂ serait réduite, pour cela on utilise des catalyseurs performants de façon à synchroniser la rupture des liaisons C-O et C=O et la formation des liaisons O-H et C-H, dans le but d'accélérer les réactions de transformations du CO₂ tout en abaissant les températures et pressions de travail et en assurant la sélectivité des produits formés.

Les catalyseurs utilisés sont : CuO-ZnO/MgO, CuO-ZnO/SiO₂ et CuO-ZnO/Al₂O₃. Les propriétés spécifiques recherchées pour un catalyseur sont multiples, telles que : la sélectivité, la stabilité et la durée de vie. La méthode de préparation joue un rôle important pour satisfaire propriétés souhaitées, pour cela une méthode appelée polyol est adoptée pour la préparation de l'ensemble des matériaux. Les synthèses se réalisent à une température variante entre 60°C et 180°C, le solvant employé est d'une nature organique.

La particularité de ce processus réside d'une part dans le rôle joué par le milieu organique 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].

II.1. Elaboration des catalyseurs

II.1.1 Montage expérimental utilisé

Le montage à reflux est un montage expérimental utilisé pour synthétiser quelques espèces chimiques. Il permet de chauffer le mélange réactionnel ainsi que d'accélérer la réaction chimique, sachant que la température est un facteur cinétique. Ce montage prévient également la perte de matière par vaporisation. Dans le ballon monocol, certaines espèces chimiques se vaporisent dû à la haute température, ces dernières montent alors dans le réfrigérant à boules qui fait passer de l'eau froide dans ce dernier et au contact des parois, les gaz se refroidissent et se liquéfient sous formes de gouttelettes et finissent par retomber dans le vase à réaction.

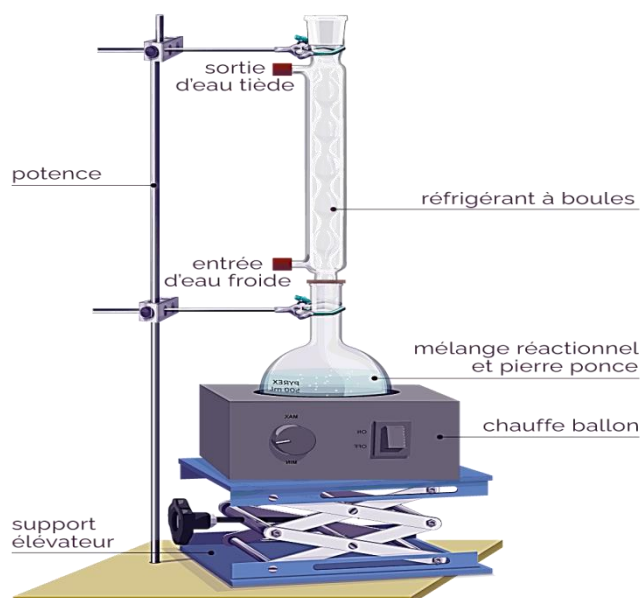


Figure II.1 : Montage expérimental pour synthétiser des nanoparticules

Au cours de cette synthèse, on observe une ébullition du mélange réactionnel. On constate qu'il y'a eu formation d'un condensat sur les parois du réfrigérant et des gouttes de liquide tombent régulièrement 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 et donc passent de l'état vapeur à l'état liquide et retournent dans le milieu réactionnel. A partir de 180°C, une vapeur orangée est observée à l'extrémité du réfrigérant c'est le début de l'ébullition du solvant qui est l'éthylène glycol dont $T_{eb} = 197^{\circ}\text{C}$. Le mélange est chauffé dans un bain d'huile de silicone pour homogénéiser les réactifs.

II.1.2 Synthèse des catalyseurs

Pour la réaction d'hydrogénation de CO_2 , on a opté pour une synthèse des catalyseurs à base de cuivre et de zinc sous forme de nanoparticules d'oxydes métalliques par voie polyol, durant laquelle l'éthylène glycol est utilisé comme solvant, ce dernier permet d'obtenir des matériaux catalytiques d'une bonne dispersion de la phase active dont la taille des cristallites est d'ordre nanométrique. Les nanoparticules d'oxydes de cuivre et d'oxyde de zinc ont été préparées par le procédé cité ci-dessus à partir des nitrates de cuivre (II) hemi-pent-hydrate $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5(\text{H}_2\text{O})$ et des nitrates de zinc (II) hexa hydrate $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ avec l'éthylène

glycol ($C_2H_6O_2$) comme solvant. Cette étape de synthèse dépend de la composition du catalyseur envisagé.

Cette méthode consiste en une précipitation directe des particules métalliques ou des hydroxydes correspondants par un polyalcool dont la particularité réside d'une part dans le rôle joué par le milieu à la fois solvant et contrôleur de taille et par le facteur température variante et avec un rapport atomique (45/45/10).

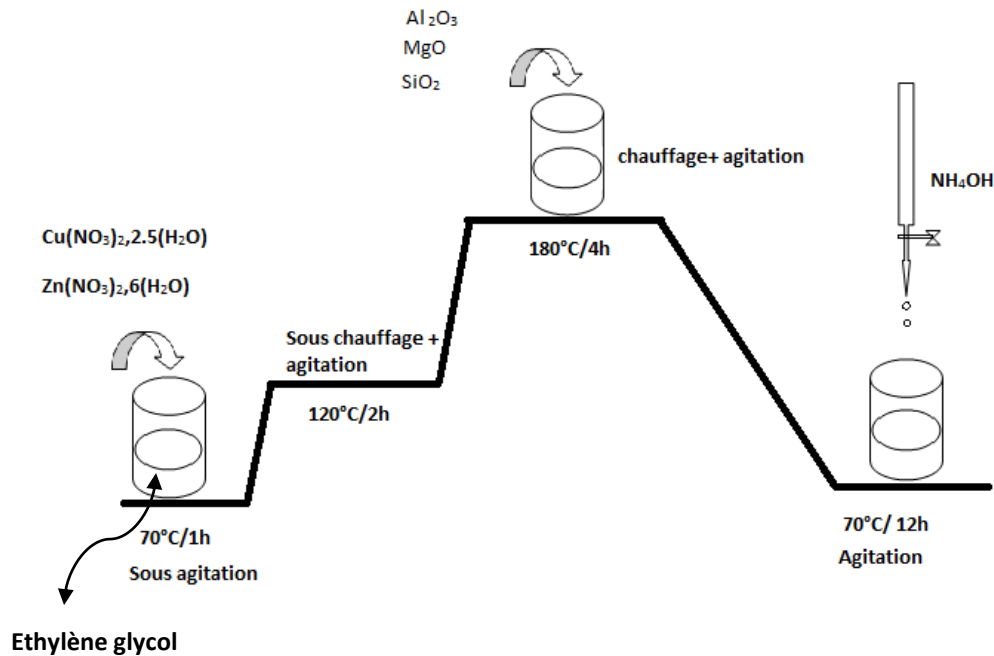


Figure II.2: Paliers des températures respectées durant les étapes de la synthèse polyol

✚ Synthèse des nanoparticules ternaires CuO-ZnO/MgO

On mélange 10.47g de $Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5(H_2O)$ et de 13.39g de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6(H_2O)$ dissoutes dans de l'éthylène glycol et on lui applique le même protocole précédent, excepté l'étape de l'ajout du support ou l'oxyde de magnésium substitue l'alumine. On y ajoute une masse de 0.4g de MgO . Et on poursuit le reste de la synthèse comme pour l'oxyde précédent.

✚ Synthèse des oxydes ternaires CuO-ZnO/ Al_2O_3

Un mélange de 10.47g de $Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5(H_2O)$ et de 13.39g de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6(H_2O)$ préalablement dissoutes dans de l'éthylène glycol puis chauffées à 70°C durant 1h de temps sous agitation continue, la solution est ensuite portée à 120°C pendant 2h en ajoutant la troisième phase qui est l'alumine Al_2O_3 en introduisant une masse de cette dernière égale à

1.02g. Vers la fin, la solution est portée à 180°C pour une durée de 4h puis on lui ajoute l'hydroxyde d'ammonium NH_4OH sous une température de 70°C et une agitation continue pendant 12h pour réguler le pH de la solution. On procède de la même manière en ajoutant une masse de 0.6g d'oxyde de silicium SiO_2 pour obtenir le catalyseur **CuO-ZnO/SiO₂**.

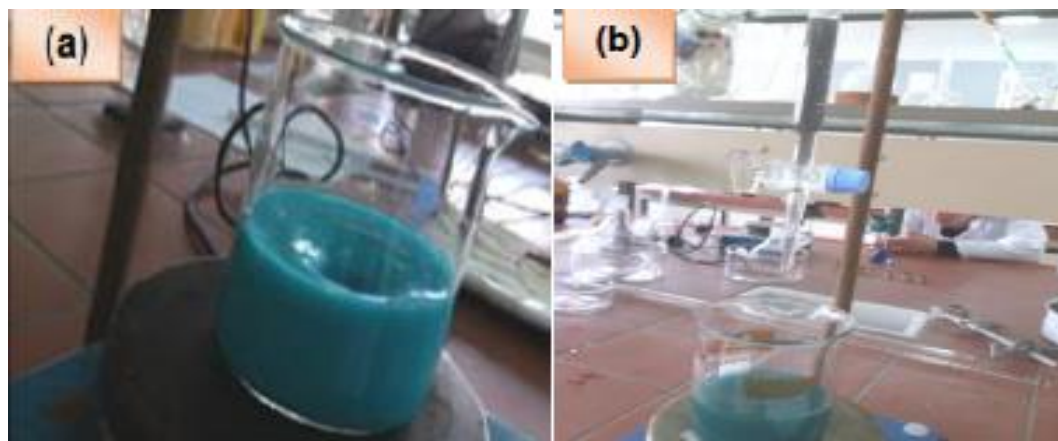


Figure II. 3 : Ajout des supports aux mélanges contenant les précurseurs.

Après avoir ajouté les supports à toutes les solutions précédentes, on procède à d'autres étapes telles que :

a- Séchage

Les solutions visqueuses, lourdes et gélifiées sont mises dans une étuve pour sécher à une température de 120°C pendant 3 à 5 jours.

b- Broyage

Après le séchage, des masses sont formées et qui seront broyées à l'aide d'un mortier jusqu'à obtention de poudres.

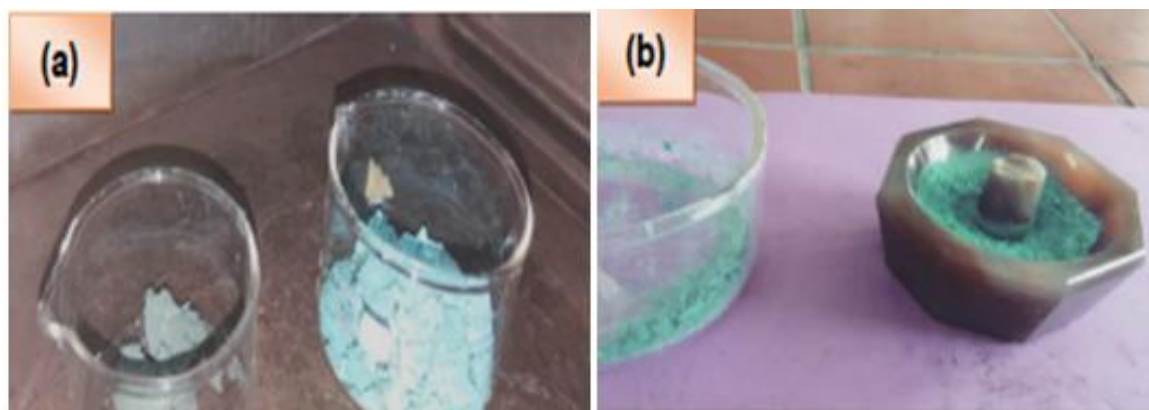


Figure II.4 : Séchage et broyage des poudres d'hydroxydes métalliques.

c- Calcination

Après le séchage et le broyage de la poudre, on procède à la calcination qui consiste à mettre ces poudres obtenues dans un four chauffé à 450°C pendant 5h sous un courant d'air avec un débit de 1L/h. Cette opération joue un rôle important dans l'efficacité du catalyseur. En effet, des études ont démontré l'augmentation de la taille des particules en faisant varier la température de 2 à 20°C/min [4]. Une température de 450°C est nécessaire pour décomposer la majorité des carbonates présents au sein des précurseurs [5], cependant une température supérieure risque de provoquer le frittage des particules de CuO et donc diminuer l'efficacité du catalyseur. La calcination se fait dans un four tubulaire NABERTHERM à diverses températures jusqu'à 450°C pendant 5h sous un flux d'air pour que ça soit homogène sur toute la surface du catalyseur qui est introduit dans un réacteur en inox inoxydable placé dans le four tubulaire.



- (1) Régulateur de température
- (2) Four tubulaire
- (3) Pompe à air
- (4) Entrée de l'air
- (5) Sortie de l'air

Figure II.5 : four tubulaire NABERTHERM

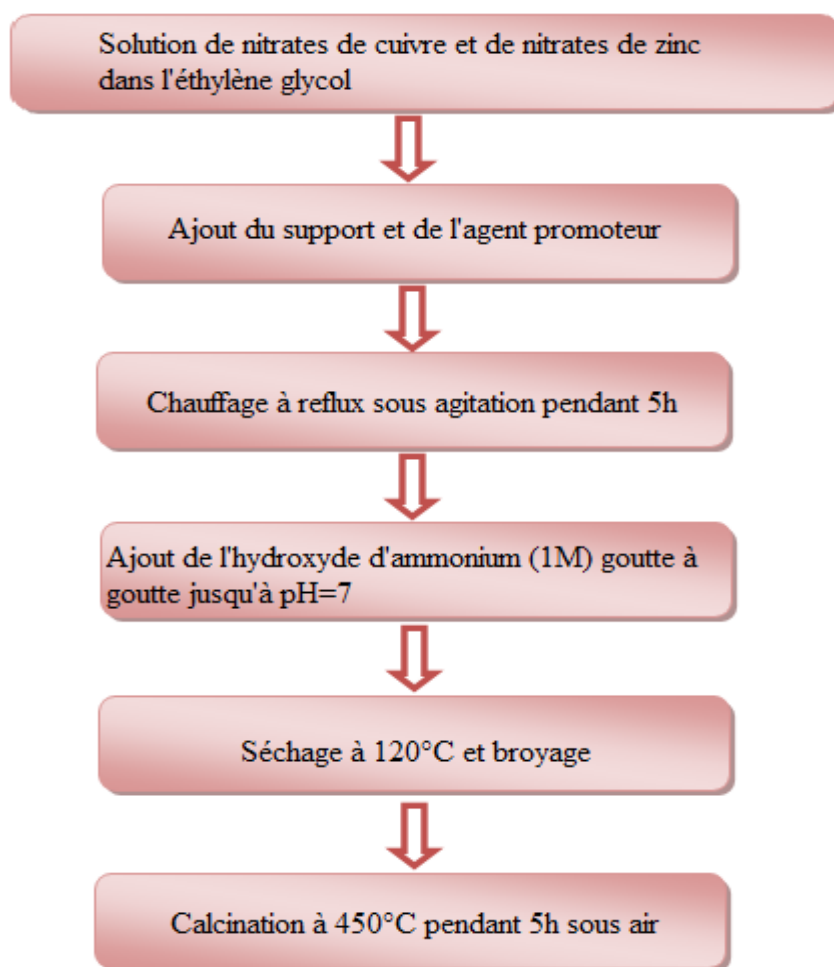


Schéma II.1 : Etapes de préparation d'un catalyseur par voie polyol

II.2. Caractérisation des catalyseurs :

Les propriétés texturales et structurales des catalyseurs ont été déterminés par les analyses physico-chimiques telles que : La composition des catalyseurs a été déterminée avec l'analyse Fluorescence X (FRX) ; la microscopie électronique à balayage (MEB) pour déterminer la morphologie et la texture des surfaces catalytiques ; adsorption-désorption de N_2 qui permet la détermination de la surface spécifique et la nature des pores. La diffraction des rayons X a été utilisée pour identifier la structure cristalline des oxydes métalliques étudiés.

II.2.1 Analyse par Fluorescence X (FRX)

La fluorescence X est une technique d'analyse élémentaire non-destructive de l'échantillon analysé, elle est utilisée pour déterminer la composition chimique des catalyseurs. L'analyse chimique élémentaire des échantillons a été réalisée à l'aide d'un spectromètre dispersif en longueur d'onde (WDS/WDXRF), Philips Magi X. Les échantillons

à analyser sont mis sous forme de pastilles de 13mm de diamètre après compression de la poudre à l'aide d'une presse sous une pression de 13 Torr pendant 2 min.

La majorité des catalyseurs à base de cuivre repose sur l'importance du couple CuO-ZnO considéré comme la base d'un catalyseur d'hydrogénation du CO₂. L'analyse par spectrométrie de fluorescence X est réalisée sur l'ensemble des catalyseurs pour déterminer la concentration de chaque élément. La première analyse de fluorescence X est effectuée sur les supports commerciaux pour confirmer leur pureté. Les résultats montrent que l'alumine est pure à 99%, par contre la silice contient 6% d'impureté en carbone, le [tableau II.1](#) englobe tous les résultats de la fluorescence (X).

Le tableau II.1 présente des résultats similaires avec la composition théorique des catalyseurs souhaitées ou la composition est (CuO-ZnO/Support)(45 /45/10), cela s'explique par l'efficacité de la méthode de synthèse par voie Polyol. Le rapport CuO : ZnO=1 et le pourcentage en MgO est au environ de 10% ; pareille pour les deux autre catalyseurs la composition théorique est pratiquement obtenue.

Tableau II.1 : Composition chimique avec l'analyse Fluorescence X(AFX)

Catalyseurs (45 /45/10)	Composition par analyse XRF		
	CuO	ZnO	Support
CuO-ZnO/MgO	46,73	46,02	7,04
CuO-ZnO/SiO₂	43,00	49,27	7,64
CuO-ZnO/Al₂O₃	46,50	42,70	10,65

II.2.2 N₂ Adsorption-désorption

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des atomes, des ions ou des molécules (adsorbat) se fixent sur une surface solide (adsorbant) depuis une phase liquide, ou gazeuse ou bien une solution solide. Ce processus est basé sur les interactions de l'adsorbat et la surface, ce qui peut faire intervenir plusieurs processus plus ou moins intenses comme les interactions de Van Der Waals, les interactions dipolaires, les liaisons chimiques covalentes ou ioniques.

Le phénomène inverse, par lequel les molécules adsorbées sur une surface s'en détachent, notamment sous l'action de l'élévation de la température ou de la baisse de pression, se nomme la désorption. Ce dernier a une très grande importance dans de nombreux processus physiques et chimiques tels que : la capture des polluants, séparation de gaz ainsi que la catalyse, et il est aussi la base de nombreuses méthodes de caractérisation des solides.

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 0.2g de catalyseur a été utilisée, a été dégazé 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 du catalyseur.

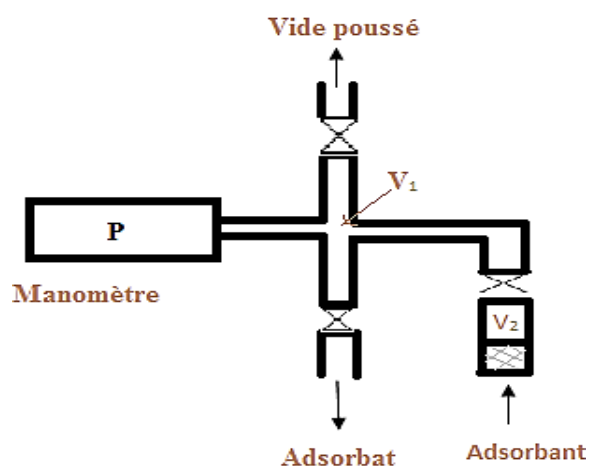


Figure II.6. Dégazage du catalyseur de l'humidité à sa surface

La surface spécifique des trois catalyseurs ainsi que leurs caractéristiques des pores sont représentées dans le tableau ci-dessous. Le catalyseur CuO-ZnO supporté sur la silice (SiO₂) ($S_{BET} = 405 \text{ m}^2/\text{g}$) présente une surface spécifique élevée ($S_{BET} = 96 \text{ m}^2/\text{g}$) par rapport au catalyseur CuO-ZnO/MgO ($S_{BET} = 55 \text{ m}^2/\text{g}$) supporté sur l'oxyde de MgO qui présente une surface de $210 \text{ m}^2/\text{g}$ alors que le catalyseur CuO-ZnO/Al₂O₃ présente une très faible surface ($S_{BET} = 4 \text{ m}^2/\text{g}$) malgré que la surface du support d'alumine est aussi importante (Al₂O₃ $S_{BET} = 180 \text{ m}^2/\text{g}$) ; Ce résultat montre que l'ajout du promoteur et la texture du support influence considérablement sur la surface spécifique des catalyseurs.

Tableau II.2 : Résultats BET de l'ensemble des catalyseurs

Catalyseurs	S_{BET} (m^2/g)	D pore (nm)	V pore (cm^3/g)
CuO-ZnO/MgO	55,45	11,20	0,15
CuO-ZnO/SiO ₂	96,21	17,79	0,42
CuO-ZnO/Al ₂ O ₃	4,15	21,15	0,02
MgO	210,36	6,74	0,27
SiO ₂	405,85	459,71	0,99
Al ₂ O ₃	180,12	28,48	0,01

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

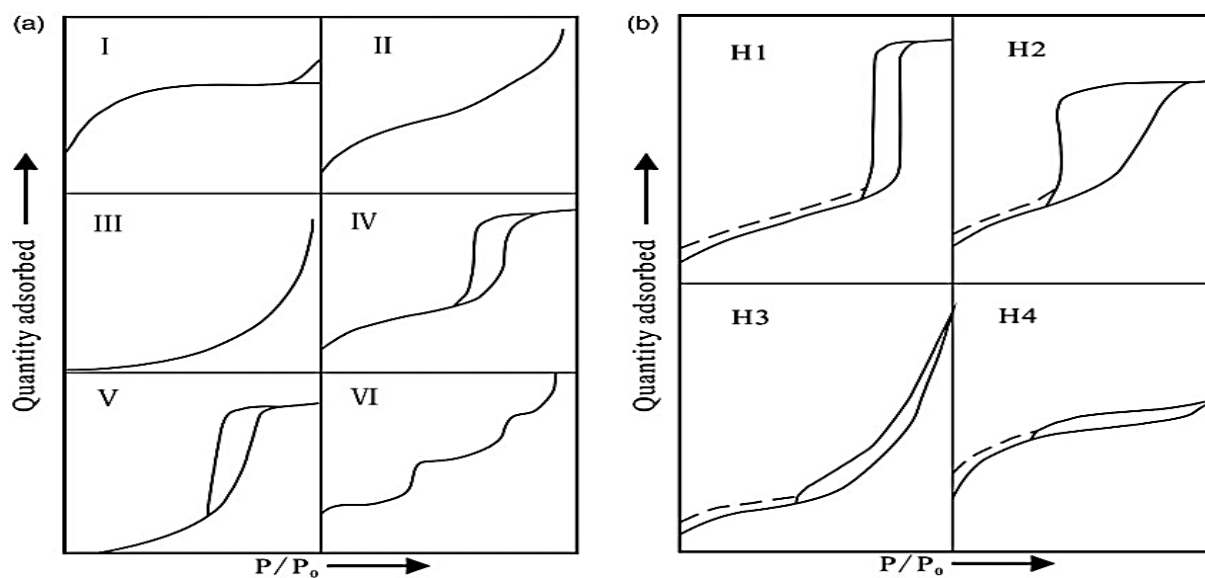


Figure II.7 : Différents types d'hystérésis selon l'IUPAC

Les isothermes d'adsorption-désorption de l'azote des différents échantillons préparés par la méthode de polyol (acquis à $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$) sont représentés sur la figure (II.8 ; 9 ; 10). L'isotherme d'adsorption montre une augmentation continue de la quantité d'azote adsorbé sur toute la plage P/P_0 , avec une augmentation relativement forte à $P/P_0 \geq 0,85$. Pour tous les catalyseurs, les isothermes d'adsorption de N_2 figure II.8(a) ; 9(c) ; 10(e) sont de type (II) [07], ce qui est habituellement observé pour les matériaux avec des macro-pores ou une

mésoporosité inter-particulaire [08]. Une boucle d'hystérésis de type H3 a été observée pour l'ensemble des échantillons CuO-ZnO/MgO, CuO-ZnO/SiO₂ et CuO-ZnO/Al₂O₃ [09]. Le types d'hystérésis dans ce cas est typiques attribué à des composés lamellaires ou des pores en forme de fente [10]. Tous les matériaux présentent des volumes poreux relativement faibles. La figure II.8(b); 9(d) ; 10(f) représente la distribution de la taille des pores des catalyseurs. Les deux catalyseurs CuO-ZnO/MgO et CuO-ZnO/SiO₂ présentent une bonne méso porosité centrée dans le domaine 2,5-50 nm. Dans le cas du catalyseur CuO-ZnO/Al₂O₃ la présence des pores se situe un peu plus loin mais cela garde la forme méso poreuse dans le domaine (15 à 100 nm), tandis que des pores de grande taille sont attendus pour l'échantillon CuO-ZnO/Al₂O₃.

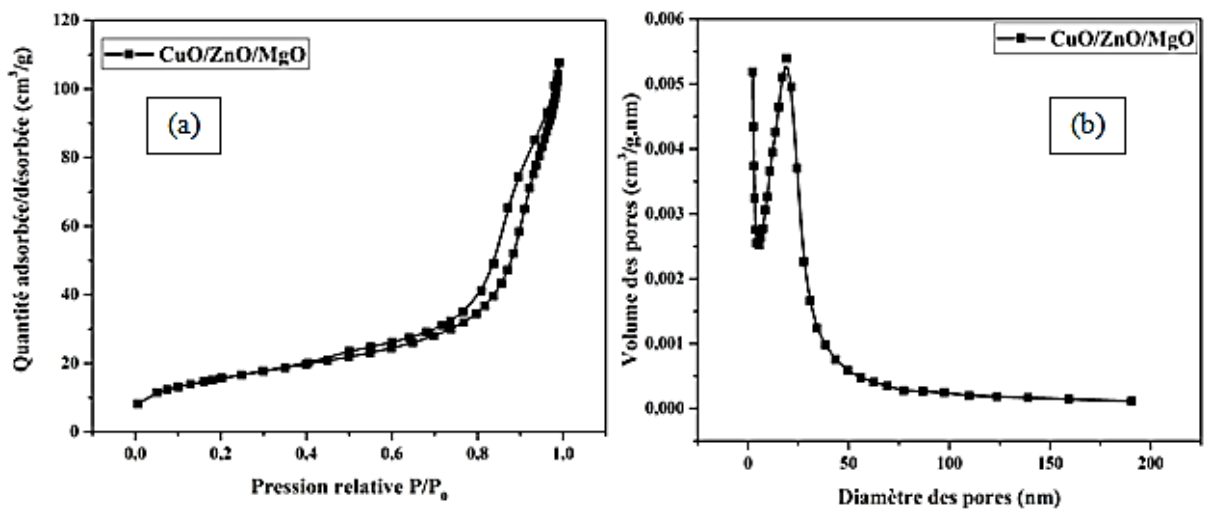


Figure II.8 (a-b): Isothermes d'adsorption-désorption de N₂ par la méthode BET du catalyseur CuO-ZnO/MgO

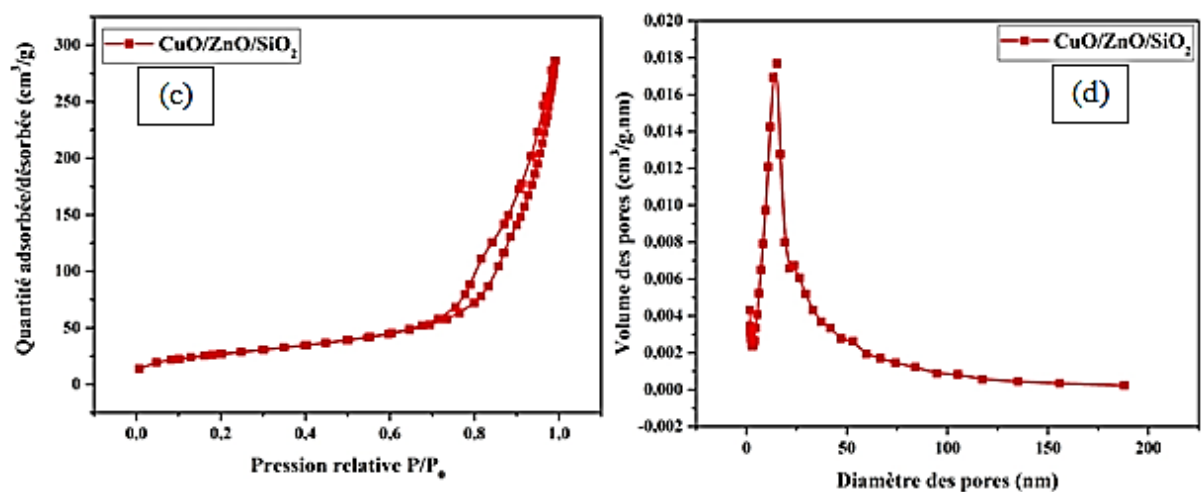


Figure II.9 (c-d) : Isothermes d'adsorption-désorption de N₂ par la méthode BET du catalyseur CuO-ZnO/SiO₂

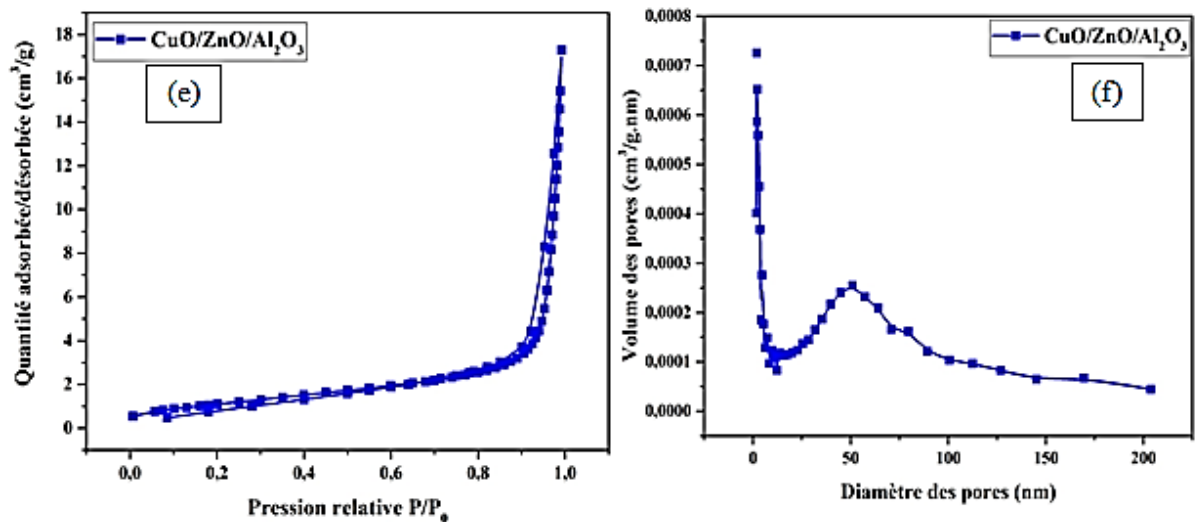


Figure II.10(e-f) : Isothermes d'adsorption-désorption de N₂ par la méthode BET du catalyseur CuO-ZnO/Al₂O₃

II.2.3 Analyse par microscope électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique capable de produire des images de haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électron-matière avec des électrons secondaires (contraste topographique) ou en électrons rétrodiffusés (contraste chimique). La MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui réémet en réponse certaines particules qui sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface afin d'observer sa topographie ou bien sa morphologie avec une profondeur beaucoup plus importante. La MEB a été utilisée pour observer les nanoparticules synthétisées.

II.2.3.1. Photographies MEB du support MgO et le catalyseur CuO-ZnO/MgO

Les images MEB obtenues avec le support MgO commerciale (**a et b**) montre une structure lamellaire avec de large porosité ; avec l'ajout des phases CuO et ZnO la surface est complètement modifiée cela s'explique par le dépôt des deux phases oxydes sur la support commerciale (**c et d**). La structure lamellaire est complètement non observée mais de fines particules de formes sphériques sont apparues ce qui explique l'existence des trois phases oxydes dans le catalyseur ternaire de formule CuO/ZnO/MgO.

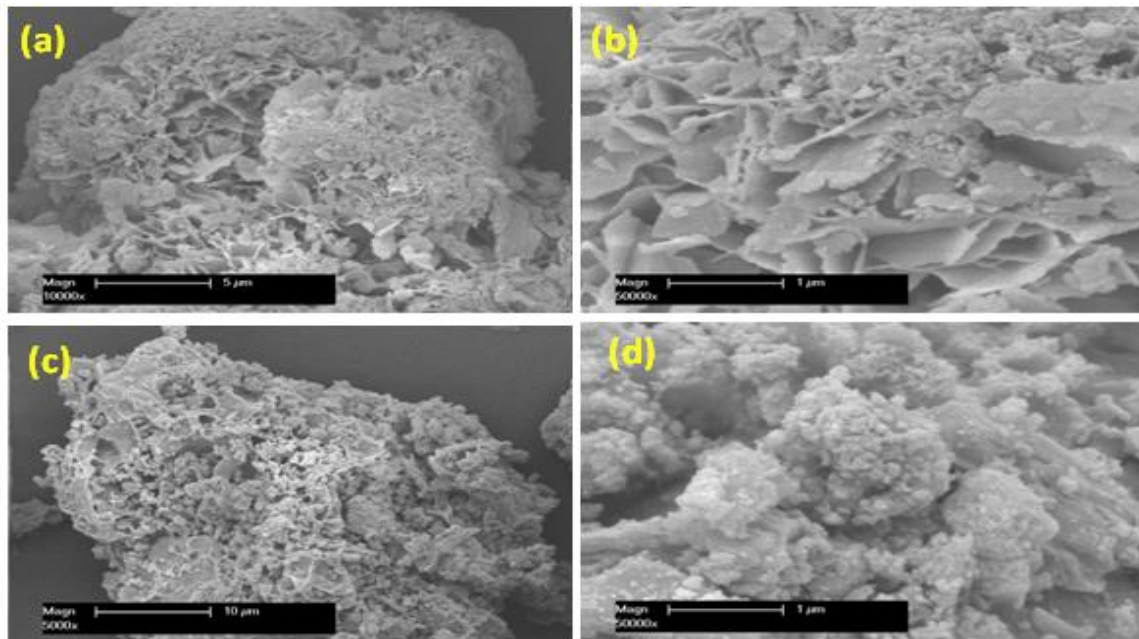


Figure II.11 : Images MEB (a)-(b) Support MgO et (c)-(d) CuO-ZnO/MgO.

II.2.3.2. Photographies MEB du catalyseur CuO-ZnO/SiO₂ et le support SiO₂

La silice dans sa forme naturel est observée dans la figure

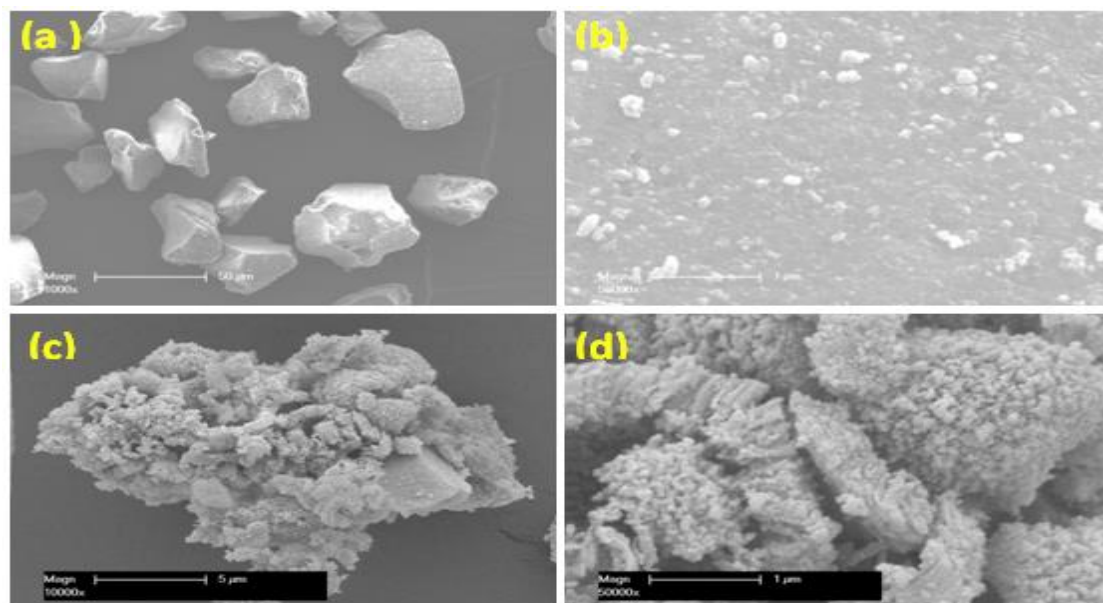


Figure II.12 : Images MEB (a)-(b) Support SiO₂ et (c)-(d) CuO-ZnO/SiO₂.

II.2.3.3. Photographies MEB du catalyseur CuO-ZnO/Al₂O₃ et le support Al₂O₃

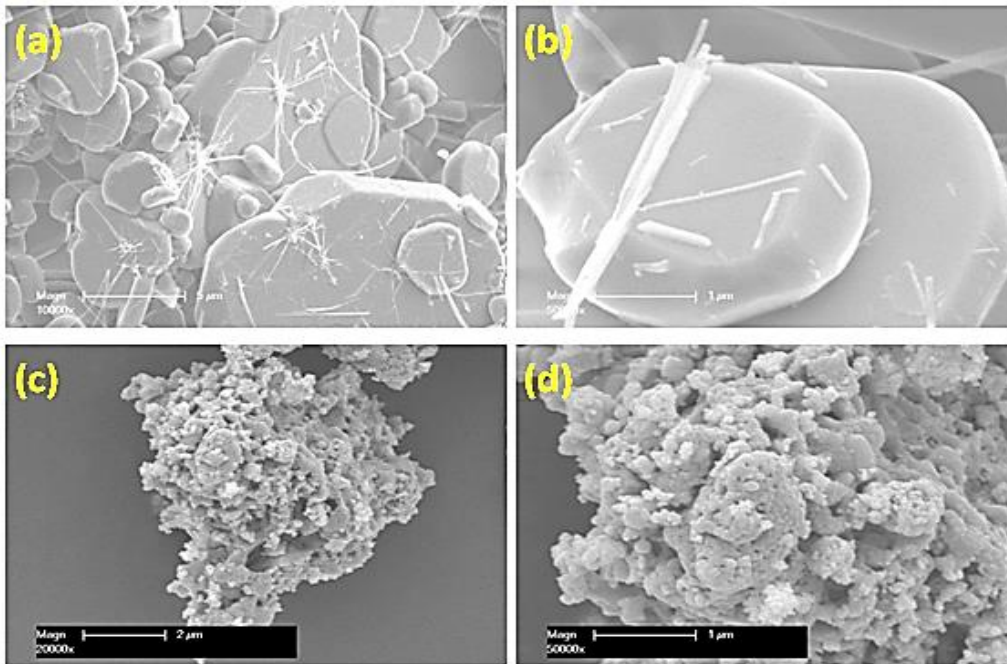


Figure II.13 : Image (a)-(b) support Al₂O₃ et (c)-(d) CuO-ZnO/Al₂O₃

II.2.4. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse par diffraction des rayons X est une technique qui permet d'accéder à de nombreuses informations quantitatives concernant l'arrangement même des éléments au sein d'un matériau et des informations qualitative qui permettent d'identifier les différents composés cristallins d'un matériau et leurs formes cristallographiques. La DRX est une diffusion élastique, ce qui désigne le fait que les photons ne perdent pas d'énergie et leur longueur ne change pas, cela donne des interférences et en terme de matériaux cristallins on parle de diffusion. Elle se base sur la mesure des angles de diffraction des rayons X par les plans cristallins de l'échantillon à analyser.

Les diffractogrammes sont obtenus à l'aide d'un diffractomètre PANalytical, X'Pert PRO MPD, équipé d'une anticathode en cuivre ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), d'un détecteur X-celerator et d'un monochromateur en carbone graphite (002). L'enregistrement se fait en continu dans un domaine angulaire 2θ allant de 10 à 70° , avec un pas de mesure de 0.017° . Les échantillons ont été placés au centre d'un goniomètre à détecteur RX relié à un compteur à gaz. L'intensité des raies et l'angle de diffraction (2θ) ont été obtenues directement sur un enregistreur, ce qui permet d'obtenir des distances inter-réticulaires (d_{hkl}) en utilisant la loi de Bragg :

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

- d_{hkl} : distance inter-réticulaire
- hkl : indice
- Θ : angle de Bragg
- λ : longueur d'onde de la radiation utilisée ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$)

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

La taille moyenne des cristallites a été estimée par la méthode de Scherrer :

$$L_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos\left(\frac{2\theta}{2}\right)}$$

- L_{hkl} : taille moyenne des cristallites dans la direction perpendiculaire aux plans hkl
- λ : longueur d'onde des rayons X utilisée (1.5406 \AA)
- β : largeur à mi-hauteur de la raie
- 2Θ : angle de Bragg au sommet de la raie
- K : facteur correctif (0.87 à 1)

Les diffractogrammes des 03 catalyseurs obtenus par l'analyse DRX sont présentés dans la figure 9. Les pics de diffraction par rapport à CuO , ZnO , Al_2O_3 et Cu_5Zn_8 peuvent clairement être identifiés. On observe des pics de CuO à 35.5° (-111), 38.7° (111), 48.7° (-202), 53.4° (020), 58.3° (202) (identifiés sans (01-071-5832)). Puis on a identifié des pics de ZnO à 31.7° (100), 36.2° (101), 47.5° (102), 56.6° (110), 62.8° (103), 67.9° (112) et 69.1° (201) (identifiés dans (01-080-4199)). On a un pic de Al_2O_3 à 25.5° (012) (01-071-1683) et un pic de Cu_5Zn_8 à 43.1° (330) (04-007-1117)

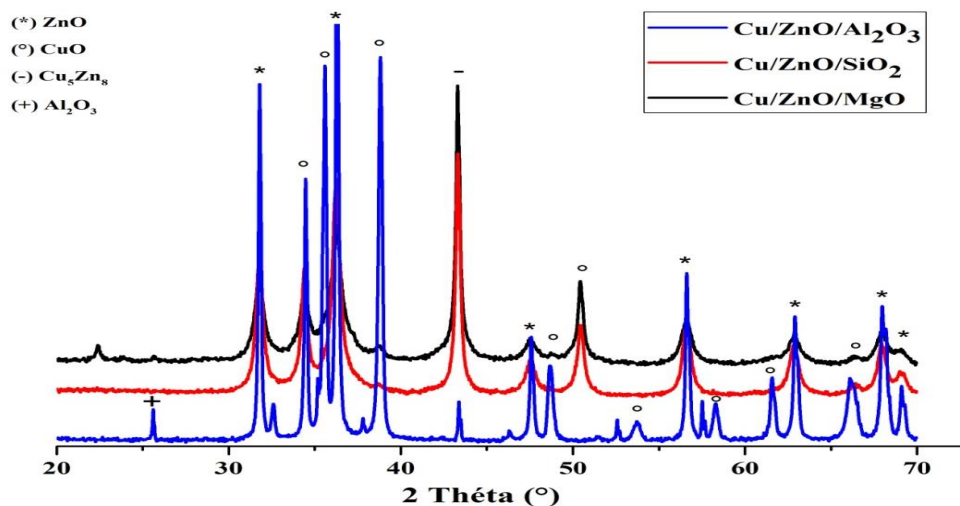


Figure II.14 : Diffractogrammes des catalyseurs préparés par voie polyol

Conclusion

La caractérisation des catalyseurs par ces différentes méthodes d'analyse telles que la microscopie électronique à balayage (MEB), l'analyse par diffraction des rayons X (XRD), l'analyse par fluorescence X (XRF) ainsi que la méthode N₂ adsorption désorption (BET) ont mené vers les résultats suivants :

- L'analyse par fluorescence X (XRF) a permis de connaître la composition et la concentration en éléments de chaque catalyseur ainsi que la pureté de ces derniers et leurs supports.
- L'analyse par diffraction des rayons X a permis d'avoir des informations quantitatives et qualitatives sur les catalyseurs et de savoir les phases dominantes dans chacun d'eux, les deux phases qui sont le plus revenues sont CuO et ZnO.
- La microscopie électronique à balayage (MEB) a permis de déterminer la morphologie des différents catalyseurs, ainsi que leurs textures poreuses.
- La méthode de N₂ adsorption désorption (BET) a montré que le volume des pores ainsi que la surface spécifique du catalyseur CuO-ZnO/SiO₂ sont plus importantes que celles des deux autres.

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**

CO₂

7. Prinetto, F., Ghiotti, G., Graffin, P., & Tichit, D. (2000). Synthesis and characterization of sol-gel Mg/Al and Ni/Al layered double hydroxides and comparison with co-precipitated samples. *Microporous and Mesoporous Materials*, 39(1-2), 229-247.
8. Witoon, T., Kachaban, N., Donphai, W., Kidkhunthod, P., Faungnawakij, K., Chareonpanich, M., & Limtrakul, J. (2016). Tuning of catalytic CO₂ hydrogenation by changing composition of CuO-ZnO-ZrO₂ catalysts. *Energy Conversion and Management*, 118, 21-31.
9. Deerattrakul, V., Dittanet, P., Sawangphruk, M., & Kongkachuichay, P. (2016). CO₂ hydrogenation to methanol using Cu-Zn catalyst supported on reduced graphene oxide nanosheets. *Journal of CO₂ Utilization*, 16, 104-113.

III. Introduction

Dans ce chapitre, il s'agit d'étudier la réactivité des catalyseurs à base de cuivre et de zinc dans la réaction d'hydrogénation de CO₂. Notre travail consiste à examiner l'influence du support sur les performances catalytiques des catalyseurs, d'étudier les propriétés physico-chimiques de ces matériaux et d'établir d'éventuelles corrélations entre la réactivité et les propriétés structurales et texturales des catalyseurs. Pour se faire, nous avons suivie l'évolution de la réaction d'hydrogénation de CO₂ par la chromatographie en phase gazeuse.

III.1. Tests catalytiques

Les tests catalytiques ont été effectués à pression atmosphérique, avant la réaction, une purge à l'argon (gaz vecteur) est nécessaire pour chasser l'air de l'ensemble du système. Pour chaque réaction, une masse de 0,3g de catalyseur est introduite dans un réacteur en acier inoxydable, placé dans un four tubulaire, la température du four est programmée à l'aide d'un régulateur de température. Durant tous les tests catalytiques, le mélange du gaz réactionnel CO₂/H₂ est maintenu à 1/3.

Le débit du mélange réactionnel (CO₂/H₂) varie entre 1 L/h et 1,5 L/h les tests catalytiques ont été réalisés dans un intervalle de températures variantes entre 200°C et 460°C.

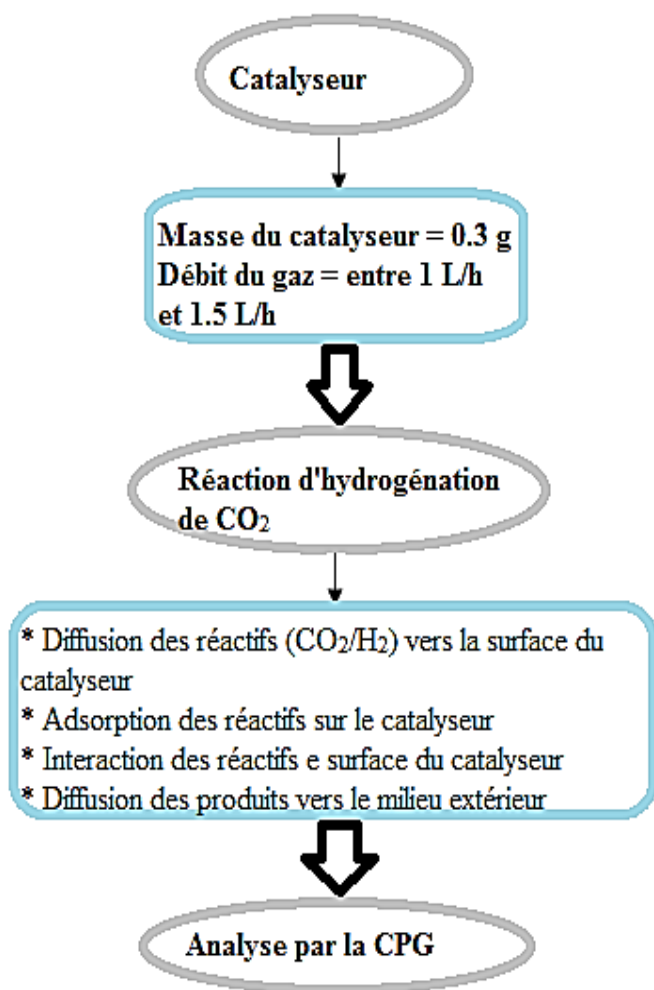


Schéma III.1 : Les étapes suivies pour les tests catalytiques

III.1.1 Réaction d'hydrogénation catalytique de CO₂

- **Adsorption des réactifs :** C'est un phénomène de surface qui se produit à l'interface du matériau qui est notre catalyseur ainsi que le gaz qui est les réactifs (CO₂/H₂)

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 [2]. Différentes études informatiques ont étudié les structures d'adsorption du CO₂ les plus stables sur les surfaces métalliques. Des études [3] ont résumé les structures d'adsorption possibles des conformations de CO₂ physisorbé, où le CO₂ est adsorbé linéairement, parallèlement ou verticalement à la surface, le CO₂ faiblement chimisorbé où le CO₂ peut être adsorbé dans une position d'atome de carbone vers le bas, vers le haut et mixte. Différents sites peuvent être

peuplés simultanément avec une répartition de la population en fonction de la température de surface.

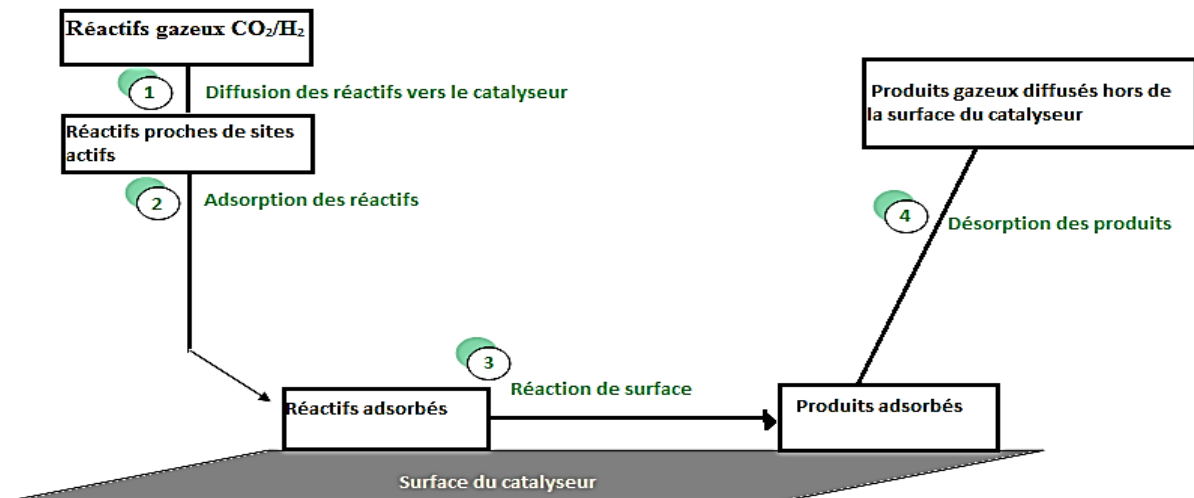


Schéma III.2 : Etapes d'hydrogénation du CO₂

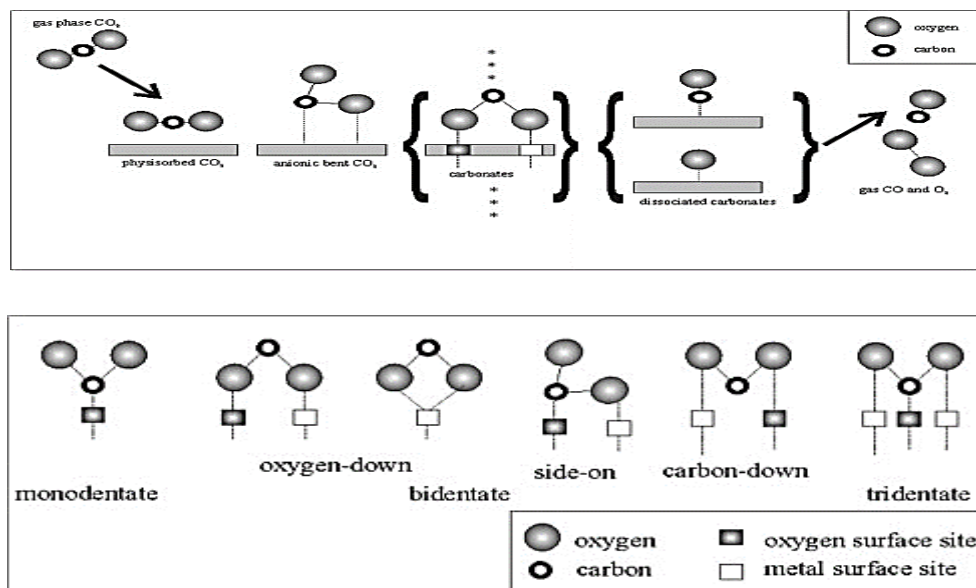


Figure III.1 : Chimisorption et Physisorption de CO₂ sur une surface métallique [3,4]

- Adsorption de H₂ en surface du catalyseur :** L'adsorption d'un gaz comme l'hydrogène sur un solide, ou physisorption, consiste à faire augmenter la densité de ce gaz à la surface de ce solide par l'effet des forces intermoléculaires. L'adsorption est proportionnelle à la pression de ce gaz est d'autant plus importante

quand la température est plus basse et que la surface d'interaction avec le solide est plus grande.

La physisorption est purement physique, ce qui fait d'elle un phénomène parfaitement réversible ; ce qui fait qu'on peut la diminuer en abaissant la pression et/ou en augmentant la température [5].

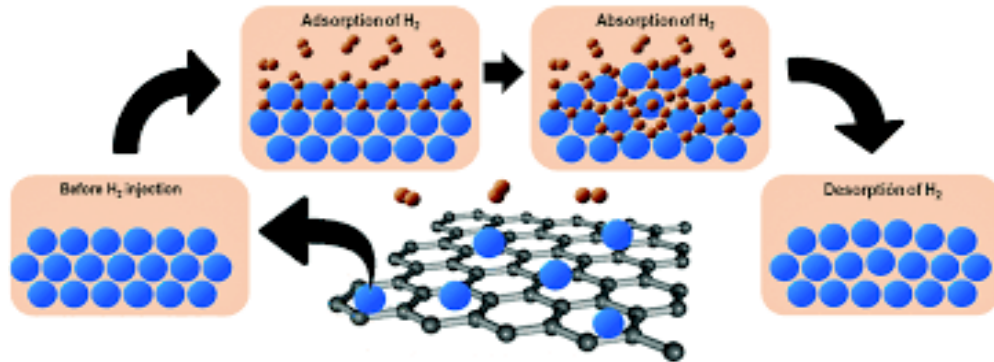


Figure III.2 : Phénomène d'adsorption de l'Hydrogène sur une surface métallique

- **Nature du site actif :** Les catalyseurs à base de cuivre et de zinc sont connus depuis des dizaines d'années pour la synthèse du méthanol à partir d'un gaz de synthèse, notamment le mélange $\text{CO}_2/\text{CO}/\text{H}_2$ ou bien le mélange CO_2/H_2 . Cependant il subsiste des incertitudes concernant leurs sites actifs. En effet, il existe un vrai débat sur la vraie nature du cuivre ainsi que l'impact du contact entre Cu-ZnO et la connaissance du site responsable de l'activité catalytique lors de la synthèse du méthanol. Plusieurs études sur ces catalyseurs ont démontré que la surface du cuivre métallique était active de manière uniforme pour la synthèse [6].

III.2 Résultats des tests catalytiques

Le suivi de la réaction d'hydrogénation du CO_2 au cours du temps notamment 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 par les différents catalyseurs a été suivie par la CPG.

Les tests catalytiques ont été effectués à pression atmosphérique en alimentant le réacteur tubulaire avec un mélange de CO_2/H_2 d'un rapport de 1/3. Les principaux produits obtenus sont le méthanol et le méthane.

Pour évaluer les résultats des tests obtenus, nous avons eu recours aux définitions suivantes :

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

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

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.

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

La sélectivité d'un catalyseur en un produit « i » est définie comme étant le rapport entre le taux de transformation en composé « i » et le taux de transformation globale.

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

III.2.1. Mise en régime stationnaire et effet de la température

L'activité des trois catalyseurs utilisés lors de la réaction a été comparée dans des intervalles de température de 200 à 430°C (Figure III.3).

La figure III.3 regroupe les résultats de l'évolution de la conversion de CO₂ en fonction du temps, pour les trois catalyseurs étudiés, le régime stationnaire est atteint au bout de 5h de travail.

D'après cette figure, les catalyseurs sont inactifs à des températures inférieures à 300°C, les conversions obtenues ne dépassent pas les 10% à l'exception le catalyseur supporté sur la silice (CuO-ZnO/SiO₂) qui affiche une conversion de 20% à 270°C.

Des conversions appréciables ont été obtenues pour des températures supérieures à 300°C sur l'ensemble des catalyseurs (conv > 20%). Le catalyseur CuO-ZnO/Al₂O₃ présente les meilleures performances catalytiques par rapport au deux autres catalyseurs supportés sur SiO₂ et MgO, une conversion de 55% est obtenue à la température de 430°C. Tandis que les

deux autres catalyseurs CuO-ZnO/MgO et CuO-ZnO/SiO₂ la conversion ne dépasse pas les 43% à la même température (430°C).

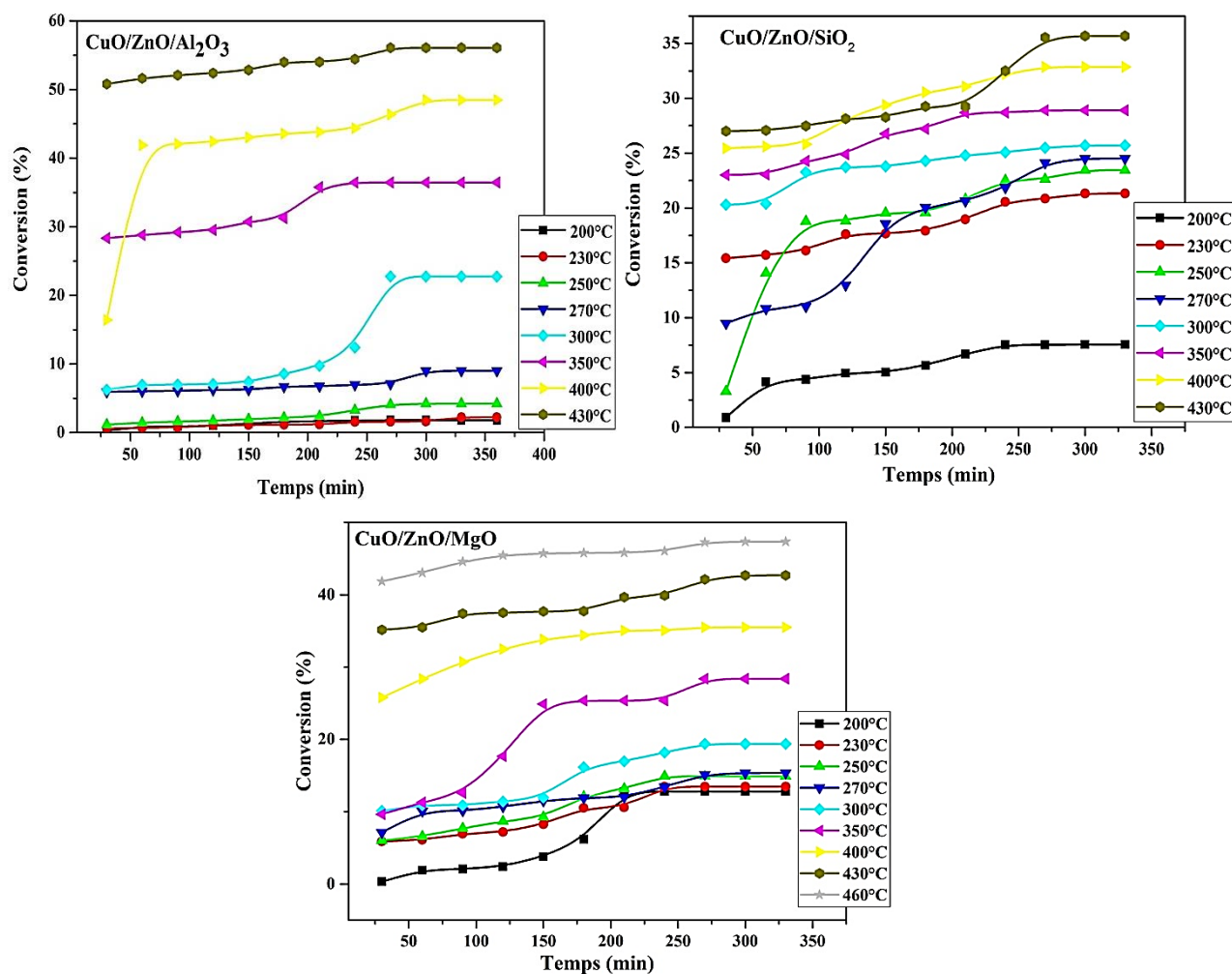


Figure III.3 : Evolution de la conversion en fonction du temps pour différentes températures sur l'ensemble des catalyseurs

III.2.2. Sélectivité en produits

Une sélectivité élevée décrit un bon rendement en produit. Les produits de la réaction d'hydrogénation de CO₂ dépendent fortement de la température. La formation du méthanol est favorisée à basses températures, alors que le méthane est un produit de hautes températures.

En augmentant la température, la sélectivité en méthanol (CH₃OH) diminue et celle en méthane (CH₄), acide formique (HCOOH) et en formaldéhyde (HCHO) augmente.

Le catalyseur supporté sur l'alumine CuO-ZnO/Al₂O₃ affiche de bons résultats catalytiques, une sélectivité élevée en méthanol de l'ordre de 80% est obtenue à basses

températures (entre 200°C -270°C). La sélectivité en méthanol diminue au fur et à mesure que la température de réaction augmente jusqu'à sa disparition au voisinage de 400°C pour laisser place à la formation du méthane.

Quant aux deux autres catalyseurs CuO-ZnO/SiO₂ et CuO-ZnO/MgO, ils sont moins sélectifs en méthanol par rapport au catalyseur supporté sur l'alumine (CuO-ZnO/Al₂O₃), des sélectivités de l'ordre de 45% et 20% en méthanol ont été obtenues. La perte de sélectivité du méthanol observée sur ces systèmes est due probablement à la nature basique du support SiO₂ et MgO qui empêche la désorption du méthanol en phase gaz.

La formation du méthanol passe par plusieurs intermédiaires, dans un premier temps le CO₂ est hydrogéné en formiate (HCOO⁻) à l'interface métal-support qui est l'intermédiaire le plus probable [14], puis en espèce formyle (HCO⁻) qui est hydrogéné à son tour en méthoxy (H₃CO⁻) puis en méthanol. La formation de monoxyde de carbone (CO) comme intermédiaire conduit aussi à la formation du méthanol et en fin en méthane [15]. La formation de ces produits suit le mécanisme suivant :

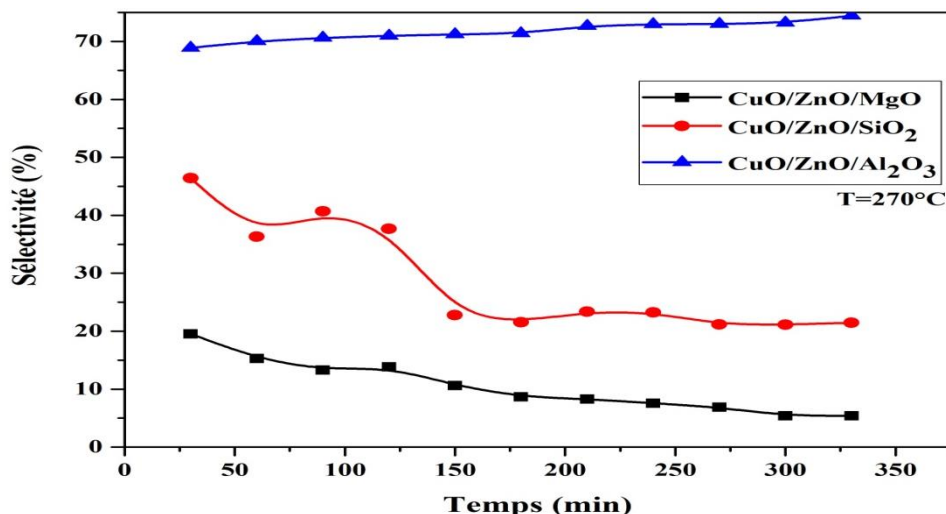


Figure III.4 : Sélectivité en produits des 03 catalyseurs en fonction du temps à T=270°C

III.2.3. Effet de la température sur la sélectivité des produits

Lors de cette étude, le catalyseur de formule CuO-ZnO/Al₂O₃ avait donné la meilleure sélectivité en méthanol jamais relatée dans la littérature pour cette réaction d'hydrogénation de CO₂ en méthanol. La figure 5 présente les résultats catalytiques obtenus

avec ce solide en termes de sélectivité en méthanol et en méthane en fonction de la température de réaction. Ce catalyseur est très sélectif et permet d'atteindre des sélectivités en MeOH de l'ordre de 80 % à 250°C comme le montre la figure III.5(1).

L'évolution des sélectivités en méthanol et en méthane en fonction de la température de réaction obtenues sur le catalyseur CuO-ZnO/Al₂O₃ sont données dans figure III.5(2). Nous constatons qu'à partir de la température de 250°C, la sélectivité en méthanol diminue fortement pour atteindre la valeur de zéro à 350°C, alors que le méthane affiche des résultats complètement opposés, lorsque la température augmente la sélectivité en méthane augmente.

Ce résultat montre que le méthanol est un produit de basses températures, alors que le méthane est formé à de hautes températures.

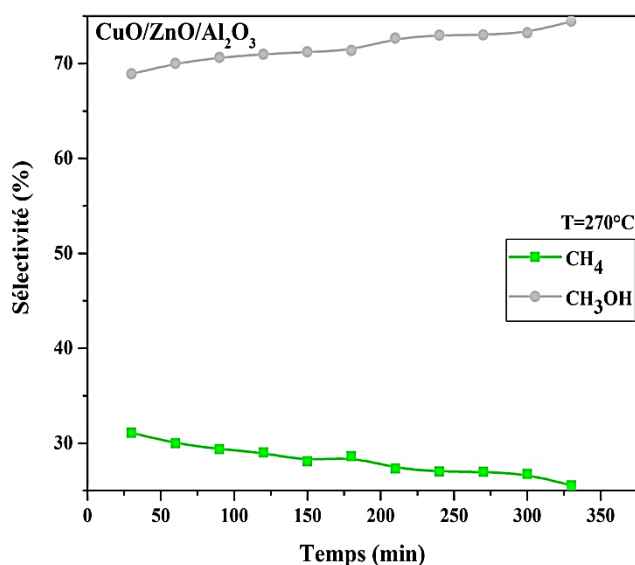
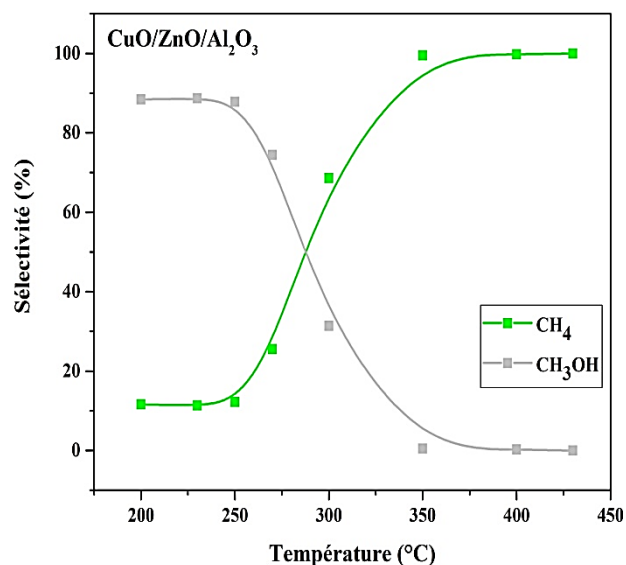


Figure III.5 : (1) Sélectivité des produits en fonction du temps à T=270°C



(2) sélectivité des produits en fonction de la température

Dans le cas du catalyseur CuO-ZnO/MgO, figures III.6, en plus du méthanol et du méthane, le formaldéhyde est obtenu sur ce système catalytique.

La figure III.6 (1) représente les sélectivités en produits de la réaction en fonction du temps pour une température de réaction de 270°C. La sélectivité en CH₄ augmente de manière remarquable avec le temps pour atteindre une valeur de 100% au bout de 5 heures de travail, tandis que la sélectivité en MeOH et en HCHO diminue lorsque la durée de réaction augmente. La même tendance est observée avec la température

(figures III.6 (2), cependant la sélectivité en méthanol passe par un maximum (15%) au voisinage de 270°C.

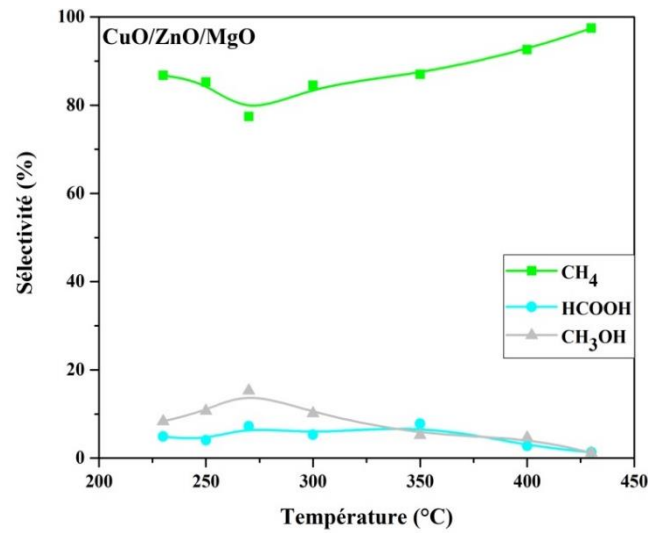
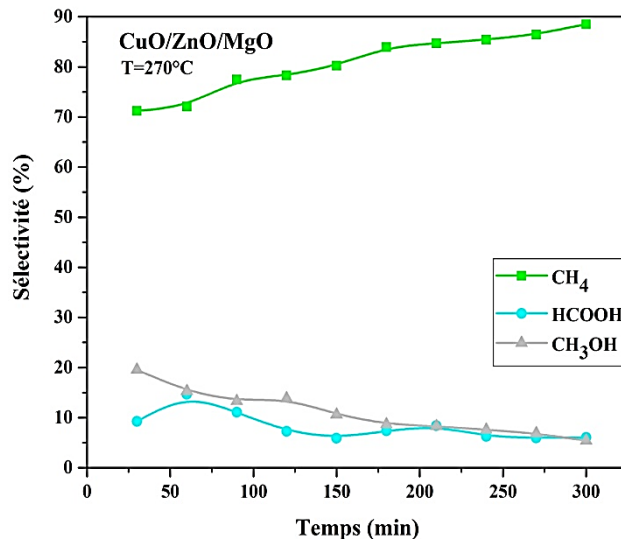


Figure III.6 : (1) Sélectivité en produits en fonction du temps à T=270°C

(2) Sélectivité en produits en fonction de la température

Sur le catalyseur CuO-ZnO/SiO₂, un 4^{ème} produit est apparu, c'est l'acide formique avec une sélectivité inférieure à 5%. Le catalyseur supporté sur la silice présente une meilleure sélectivité en méthanol (45%) comparé au catalyseur supporté sur MgO (15%). La température produit le même effet observé sur les deux catalyseurs précédents, la sélectivité en méthanol diminue et celle du méthane augmente en fonction de la température de 200°C jusqu'à 430 °C.

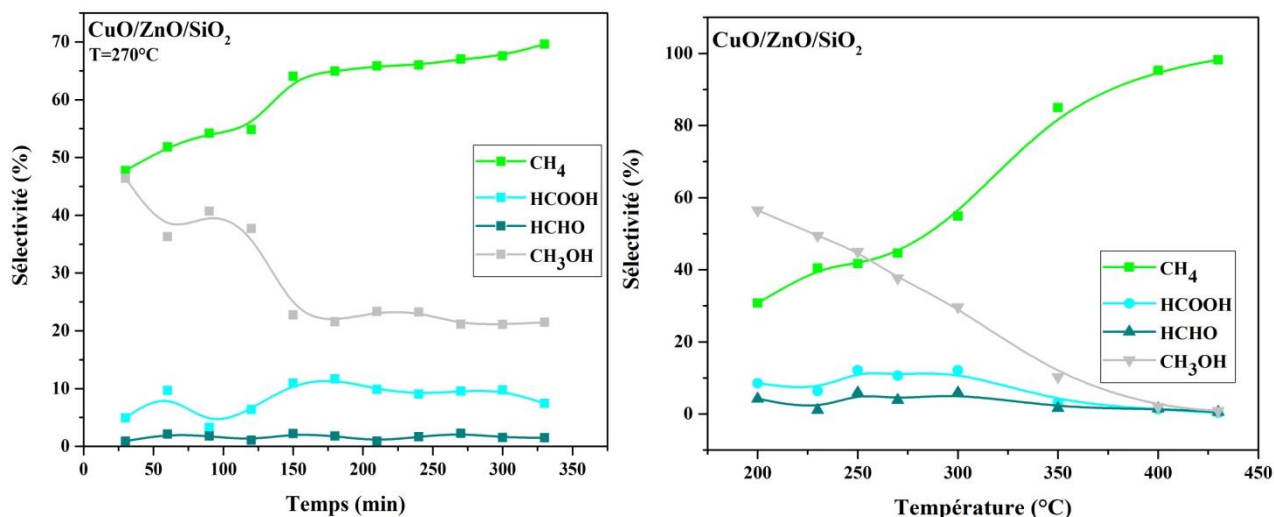
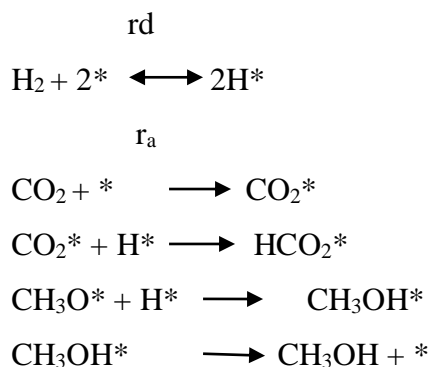


Figure III.7 : (1) Sélectivité en produits en fonction du temps à T=270°C (2) Sélectivité en produits en fonction de la température

III.3 Mécanisme proposé pour l'hydrogénation du CO₂

La bonne activité des catalyseurs est due à l'effet synergique entre CuO et ZnO, comme c'est connu dans la littérature [7-8], mais dans notre cas elle dépend aussi de la nature du support. L'activité élevée du catalyseur CuO-ZnO/Al₂O₃ peut être attribuée aux propriétés amphotères [9] de l'alumine ce qui lui permettra d'agir en base pour favoriser l'adsorption du dioxyde de carbone qui est une molécule acide, ainsi qu'à ses propriétés réductrices qui lui permettent des oxydes comme l'oxyde de cuivre et donc par la suite augmenter le nombre de sites actifs. Par ailleurs l'activité de ces catalyseurs peut être attribuée à différents autres facteurs tels que la présence de zinc permet d'augmenter la surface active du catalyseur [10]. L'oxyde de zinc est bénéfique sur la taille des cristallites [11]. 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 [12] selon le mécanisme suivant :



* : Site actif
 r_a : réaction d'adsorption
 r_d : réaction de désorption

L'ajout d'autres éléments comme support au couple Cu-ZnO permet d'augmenter la dispersion du cuivre et de l'oxyde de zinc [13].

La figure 8 représente le tracé de la sélectivité en fonction de la conversion des catalyseurs employés dans la réaction notamment CuO-ZnO/Al₂O₃ et CuO-ZnO/MgO à 270°C, et celle-ci nous aide à déterminer le chemin réactionnel de la transformation du CO₂ en produits à valeur ajoutée. Ça nous informe davantage sur le mécanisme réactionnel qui s'est avéré être un mécanisme de réactions parallèles, et cela en observant l'apparition simultanée des produits et leur indépendance l'un de l'autre comme le montre la réaction suivante :

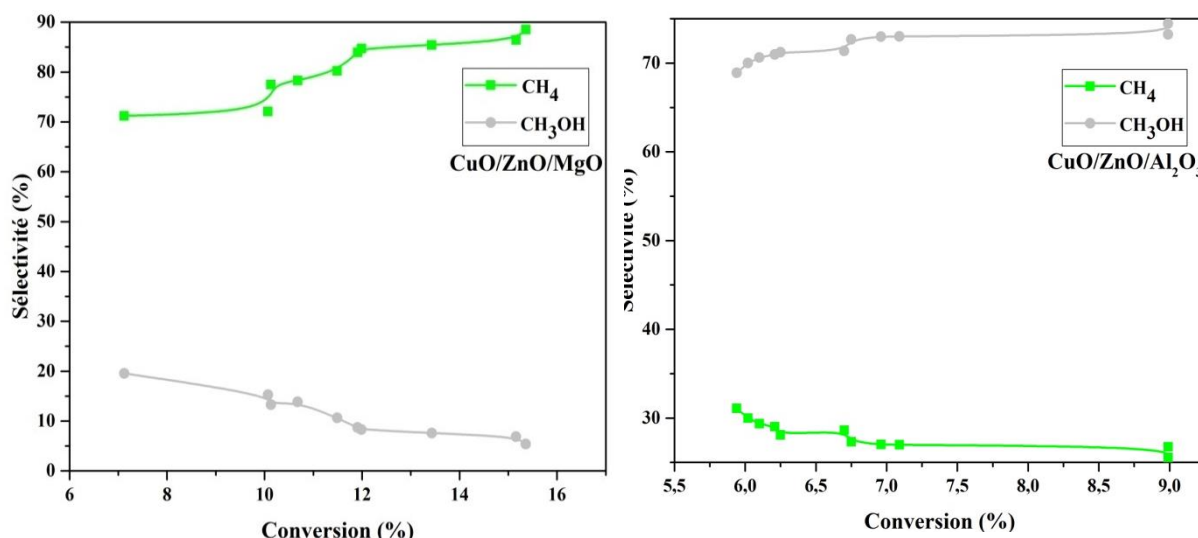
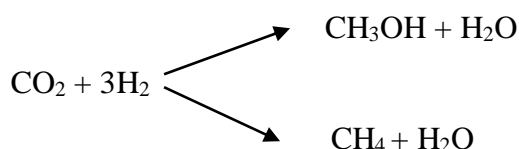
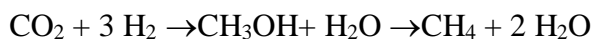


Figure III.8 : (1) sélectivité du catalyseur CuO-ZnO/Al₂O₃ en fonction de la conversion à T=270°C

(2) sélectivité du catalyseur CuO-ZnO/MgO en fonction de la conversion à T=270°C

La figure 9 quant à elle représente la sélectivité du catalyseur CuO-ZnO/SiO₂ en fonction de sa conversion à 270°C et on remarque qu'il ya un point d'intersection entre les deux courbes du graphe, celle du méthanol et celle du méthane, ce qui implique la relation existante entre la formation du méthane et la disparition du méthanol, ou ce dernier joue un rôle d'intermédiaire réactionnel. C'est l'hydrogénation du méthanol qui permet la formation du méthane suivant un mécanisme de réactions successives comme suit :



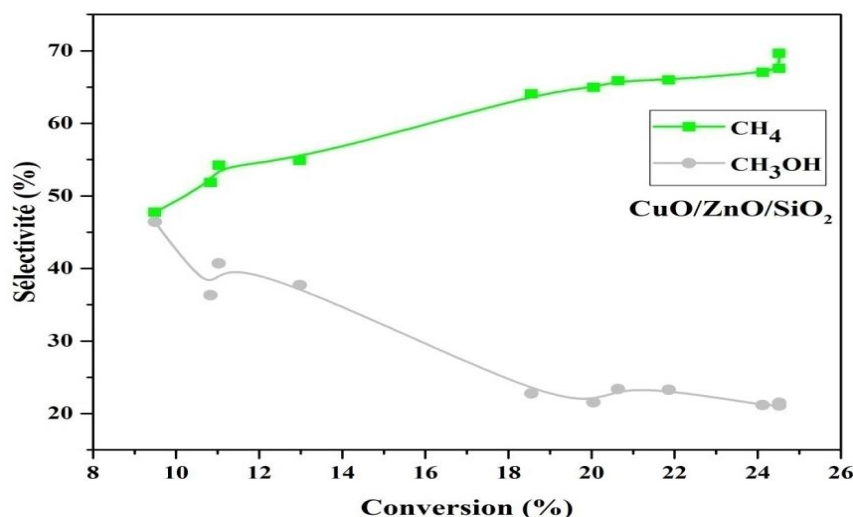


Figure III.9: Sélectivité du catalyseur CuO-ZnO/SiO₂ en fonction de la conversion à T=270°C

Lors de la caractérisation des catalyseurs utilisés notamment le calcul de leurs surfaces spécifiques à l'aide de la méthode BET, ces valeurs trouvées ont servi à tracer la conversion maximale des catalyseurs à 270°C en fonction de leurs surfaces comme le montre la figure 10 afin d'essayer d'établir un lien entre ces données ;

Tableau III.2 : Surfaces BET des catalyseurs et leurs conversions maximales à 270°C

	S _{BET}	Conversion
CuO-ZnO/MgO	55.4521	15.36
CuO-ZnO/SiO ₂	96.212	24.52
CuO-ZnO/Al ₂ O ₃	4.1537	8.99

La figure 10 montre que c'est le catalyseur qui a la surface la plus petite qui détient le taux de conversion le plus petit et le catalyseur dont la plus grande surface spécifique avec le taux de conversion le plus élevé. On conclut qu'il y'a une relation proportionnelle entre ces données et qu'il n'y a une corrélation entre elles.

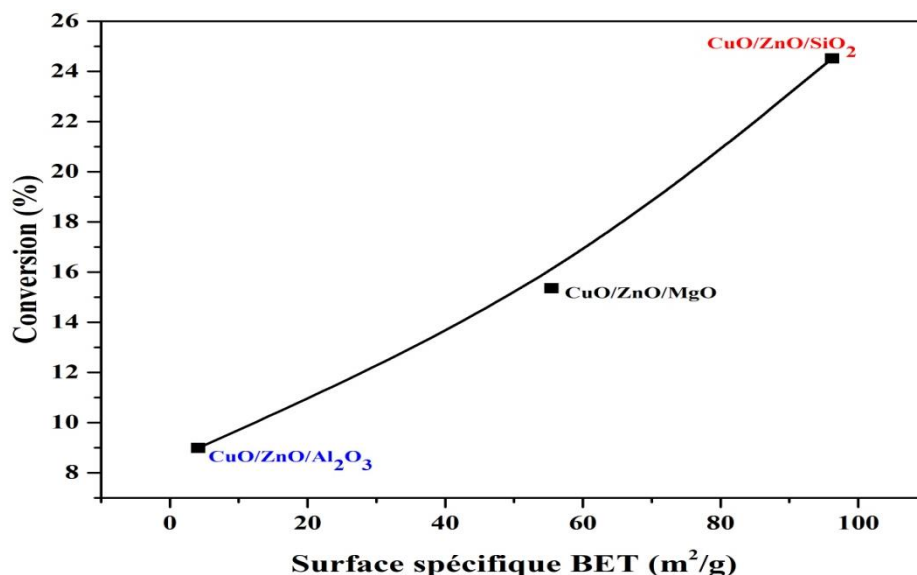


Figure III.10 : La conversion en fonction de la surface spécifique BET

Les produits de la réaction d'hydrogénation catalytique du dioxyde de carbone sont principalement l'acide formique (HCOOH), le formol (HCHO), le méthanol (CH₃OH) et le méthane (CH₄).

La réduction du CO₂ s'effectue par une multitude de réactions (successives et parallèles) jusqu'à l'obtention d'un produit final stable qui est en général le méthane.

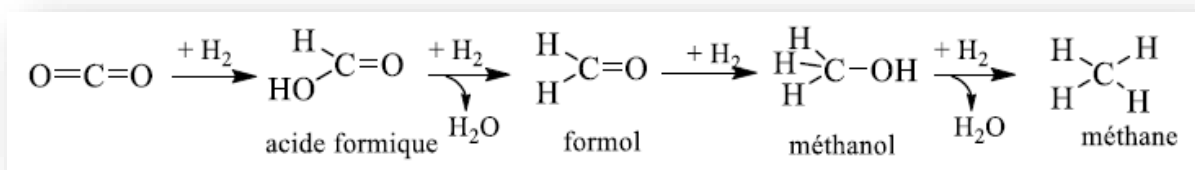
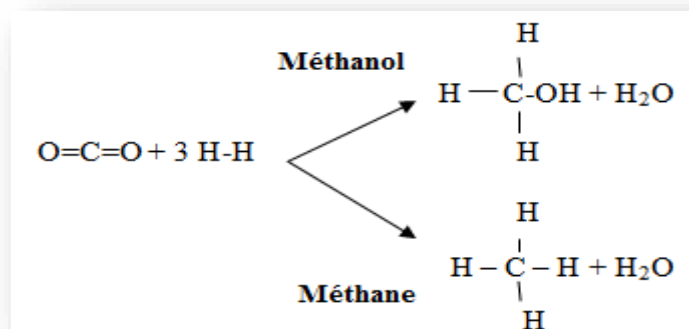


Figure III.11 : Mécanismes proposé pour la réaction d'hydrogénation de CO₂

III.4. Etude cinétique de la réaction :

Les énergies d'activation apparentes d'hydrogénation de CO₂ sur des catalyseurs à base de cuivre supportés sur différents supports sont calculées selon l'équation d'Arrhenius (1). La relation entre la vitesse de réaction r et la constante de vitesse de réaction k est obtenue par la théorie des séries de réactions (2). Selon le principe de la cinétique de réaction, l'expression de la vitesse de réaction catalytique r est représentée dans (3).

$$k = A e^{-E_a/RT} \quad (1)$$

$$r = k P_{H_2}^\alpha P_{CO_2}^\beta \quad (2)$$

$$r = X_{CO_2} \times V/M = (X_{CO_2} \times d)/(22,41 \times 60 \times 1000 \times M) \quad (3)$$

k est la constante de vitesse de réaction, A est le pré-facteur, E_a est l'énergie d'activation apparente et R est la constante molaire du gaz. Dans (2), α et β sont des ordres de réaction ; P_{H_2} et P_{CO_2} sont des pressions partielles des réactifs. En (3), X_{CO_2} est la conversion, d est le débit de gaz et M est la masse du catalyseur. L'équation (4) peut être obtenue en calculant le logarithme naturel de (1). Enfin, (5) peut être obtenu en calculant (2) et (4).

$$\ln k = \ln A - E_a/RT \quad (4)$$

$$\ln r = -E_a/RT + \ln A + \ln P_{H_2}^\alpha P_{CO_2}^\beta \quad (5)$$

Dans l'équation (5), si la relation linéaire entre $\ln r$ et $1/T$ peut être ajustée, alors la pente de la droite est résolue. Après un calcul supplémentaire, l'énergie d'activation apparente E_a peut être obtenue, les résultats obtenus sont représentés dans la figure III.12.

L'énergie d'activation apparente détermine la facilité de la réaction catalytique et affecte la vitesse de réaction [17]. Par conséquent, il est nécessaire d'étudier l'énergie d'activation apparente de différents catalyseurs de composants actifs. Les énergies d'activation apparentes sur trois catalyseurs de supports différents sont illustrées à la figure III.12. La figure III.12 montre que les énergies d'activation des trois catalyseurs à bases de cuivre pour la réaction d'hydrogénation catalytique de CO₂ sont dans l'ordre croissant : CuO-ZnO/SiO₂ < CuO-ZnO/MgO < CuO-ZnO/Al₂O₃; les résultats sont cohérents avec les expériences précédentes sur l'activité du catalyseur. L'énergie d'activation sur CuO-ZnO/SiO₂ est la plus faible (8,721 kJ/mol). Dans les mêmes conditions de réaction, l'énergie d'activation

sur CuO-ZnO/MgO est réduite à 12,029 kJ/mol et 60,746 kJ/mol pour CuO-ZnO/Al₂O₃. Il a été prouvé à nouveau que CuO-ZnO/SiO₂ a la meilleure activité catalytique.

En résumé, les catalyseurs à base de cuivre ont une bonne activité catalytique dans la réaction d'hydrogénation de CO₂. Parmi les trois catalyseurs étudiés, le système CuO-ZnO/SiO₂ a l'activité catalytique la plus élevée, mais sa sélectivité en méthanol est la plus faible. CuO-ZnO/Al₂O₃ a la sélectivité en MeOH la plus élevée mais son activité catalytique est la plus faible. Par conséquent, le support Al₂O₃ est le plus idéal en raison de sa grande sélectivité en méthanol.

Ordre de la réaction

Nous supposons à priori que la vitesse expérimentale de la réaction d'hydrogénation de CO₂ s'exprime en fonction des paramètres expérimentaux selon le formalisme classique :

$$r = k P_{H_2}^\alpha P_{CO_2}^\beta \quad (2)$$

Par passage au logarithme de l'expression (2) on peut déterminer les ordres cinétiques par comparaison avec les données expérimentales en utilisant les conditions initiales.

$$\ln r = \ln k + \alpha \ln P_{H_2} + \beta \ln P_{CO_2} \quad (6)$$

$$P_{CO_2}/P_{H_2} = 1/3$$

$$\beta = 0,51 \quad \alpha = 0,65$$

Pour se faire, on trace les courbes $\ln TTG = f(1/T)$ pour tous les catalyseurs de la réaction

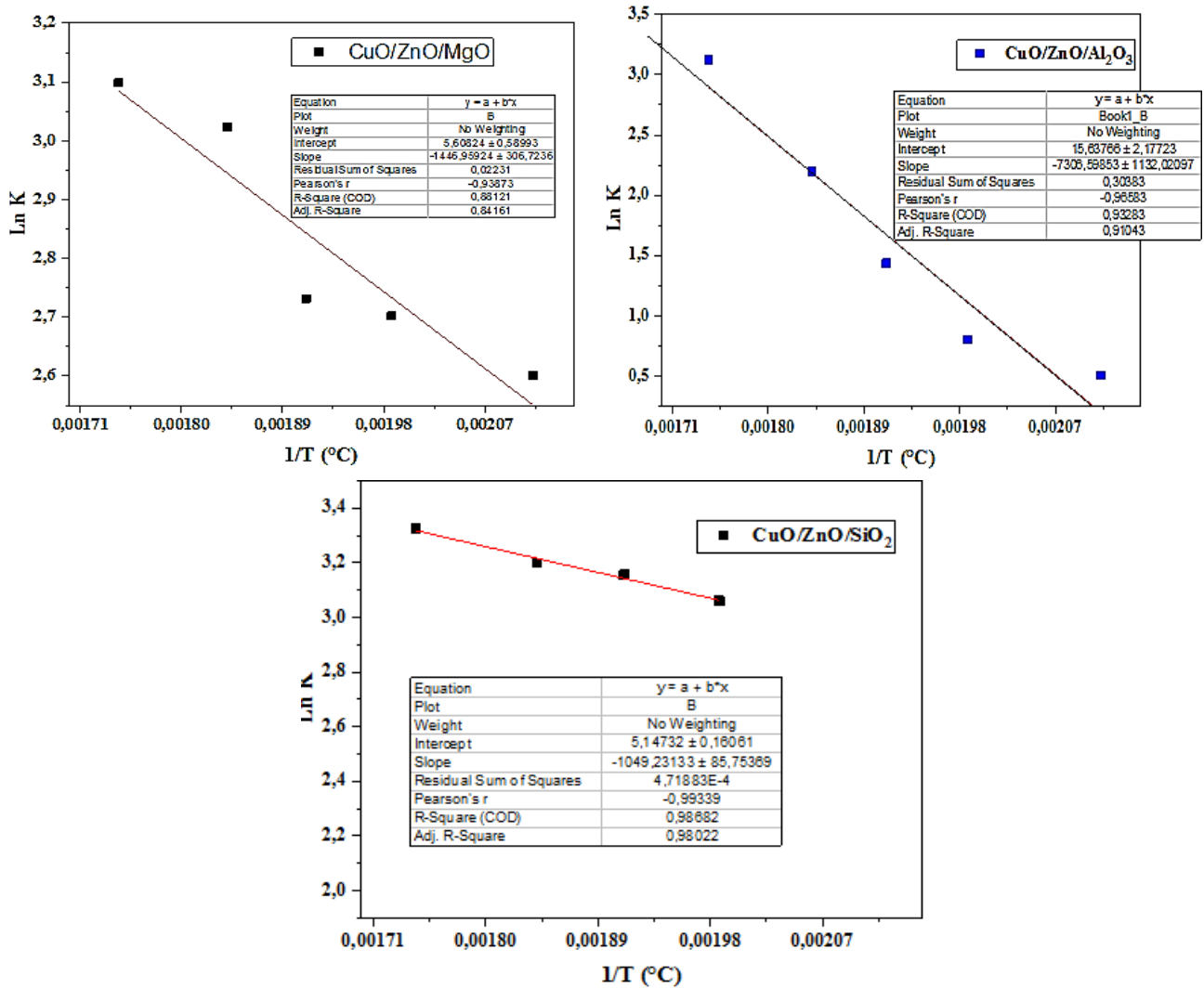


Figure III.12: ln TTG en fonction de (1/T) des 03 catalyseurs

Pour calculer l'énergie d'activation de chaque catalyseur on utilise la loi suivante :

$$A = A_0 \cdot e^{-\frac{Ea}{RT}}$$

En développant cette formule, on obtient :

$$\ln A = \ln A_0 - \frac{Ea}{RT} \text{ avec : } \text{pente} = -\frac{Ea}{R} \equiv -Ea = \text{pente} \times R$$

Avec : R= 2 cal/mol.k

Et on détermine ensuite la constante de vitesse pour chaque catalyseur qui est A₀ par extrapolation en déterminant l'ordonnée à l'origine qui est ln A₀.

Pour CuO-ZnO/SiO₂:

$$E_a = 8,721 \text{ KJ} / \text{mol.k}$$

$$\text{Ln } A_0 = 3,5843 \quad \text{et} \quad e^{3,5843} = 36,03 \quad \text{et donc} \quad K_r = 36,03$$

Pour CuO-ZnO/MgO :

$$E_a = 12,029 \text{ kJ/mol.k}$$

$$\text{Ln } A_0 = 3,96 \quad \text{et} \quad e^{3,96} = 52,45 \quad \text{et donc} \quad K_r = 52,45$$

Pour CuO-ZnO/Al₂O₃:

$$E_a = 60,746052 \text{ kJ/mol.k}$$

$$\text{Ln } A_0 = 4,61 \quad \text{et} \quad e^{4,61} = 100,48 \quad \text{et donc} \quad K_r = 100,48$$

$K_r(\text{SiO}_2) < K_r(\text{MgO}) < K_r(\text{Al}_2\text{O}_3)$, on déduit que le catalyseur qui a la constante de vitesse la plus élevée est le catalyseur le plus réactif durant la réaction.

Conclusion :

Les tests catalytiques effectués sur la réaction et les catalyseurs ont donné les résultats suivants :

- Les principaux produits de la réaction sont le méthane, l'acide formique, le formaldéhyde et le méthanol.
- Les trois (03) catalyseurs ont montré différentes conversions et différentes sélectivités et on note que le catalyseur le plus performant est CuO-ZnO/Al₂O₃ avec une conversion aux environs de 55% et une sélectivité en méthanol aux environs de 80% ainsi que la constante de vitesse la plus élevée qui atteint $K_r=100,48$.

Liste de références

- 1D. Allam, S.Bennici, L.Limousy, S.Hocine. « Improved Cu- and Zn-based catalyts for CO₂ hydrogenation to methanol ». 22. 2-3. 227-237. 2019.
- 2H. 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.
- 3U. Burghaus. « Surface chemistry of CO₂ – Adsorption of carbon dioxide on clean surfaces at ultrahigh vacuum ». 89. 161–217. 2014.
- 4N. Podrojková, V. Sans, A. Oriňak, R. Oriňaková, « Recent Developments in the Modelling of Heterogeneous Catalysts for CO₂ Conversion to Chemicals ». 12. 1802. 2020.
- 5F. AFHYPAC, P. Lamari, C. Malbrunot, Lamy. « Stockage solide de l'hydrogène ». 4.2-6. 2018.
- 6B. Denise, R. P. A. Sneed, B. Beguin, O. Cherifi, « Supported copper catalysts in the synthesis of methanol: N₂O-titrations ». 30, 353- 363. 1987.
- 7Burch, 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.
- 8Li. 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.
- 9 Thèse Pour obtenir le diplôme de doctorat, Spécialité Génie des Procédés, Préparée au sein de l'Institut National des Sciences Appliquées de Rouen Normandie, Thème : Hydrogénation catalytique de CO₂ en méthanol en lit fixe sous chauffage conventionnel et sous plasma à DBD, Présentée et soutenue par Maxwell Josias QUEZADA FELIZ.
- 10Amel 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.
- 11Laetitia ANGELO. « Développement de catalyseurs pour la synthèse de méthanol produit par hydrogénation du dioxyde de carbone » Université de Strasbourg. 2014.
- 12R. Burch, R. J. Chappell, et S. E. Golunski, « Synergy at a distance in the synthesis of methanol over copper catalysts ». 12. 439- 443. 1988.

13 Yasuyuki Matsumura Hideomi Ishibe « Effect of zirconium oxide added to Cu/ZnO catalyst for steam reforming of methanol to hydrogen » 2011. 345, 44-53.

14 S. Pradeep, M.W. Liang, Y. Jiang, J. Huang « Cu-Based Nanocatalysts for CO₂ Hydrogenation to Methanol » 35. 8558-8584. 2021.

15 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.

16 Thèse Pour obtenir le diplôme de doctorat ,Spécialité Génie des Procédés,
Préparée au sein de l'Institut National des Sciences Appliquées de Rouen
Normandie,Thème :Hydrogénation catalytique de CO₂ en méthanol en lit fixe sous
chauffage conventionnel et sous plasma à DBD,Présentée et soutenue par
Maxwell Josias QUEZADA FELIZ.

17 Z. H. Xie; B. H. Yan; L. Zhang; J. G. G. Chen Comparison of methodologies of activation barrier measurements for reactions with deactivation, Ind. Eng. Chem. Res., Volume 56 (2017), pp. 1360-1364

Le principal objectif de ce travail est le développement de catalyseurs pour la synthèse de produits à valeur ajoutée tels que le méthanol, le méthane, le formaldéhyde et l'acide formique par l'hydrogénation du dioxyde de carbone.

- En premier lieu, une série de catalyseurs a été préparée par la méthode polyol
- En second lieu, cette série de précurseurs catalytiques a été caractérisée par différentes méthodes physico-chimiques telles que : la microscopie électronique à balayage (MEB), N₂ Adsorption- désorption (BET-BJH), l'analyse par fluorescence X (XRF) et l'analyse par diffraction des rayons X (XRD) ; les principaux résultats obtenus sont les suivants :
 - ✓ La spectroscopie électronique à balayage (MEB) permet de mettre en évidence la morphologie des catalyseurs ; Une texture poreuse a été observée pour l'ensemble des catalyseurs : CuO-ZnO/MgO, CuO-ZnO/SiO₂, CuO-ZnO/Al₂O₃.
 - ✓ 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 CuO-ZnO/SiO₂ avec $V_{\text{pores}} = 0.42 \text{ cm}^3/\text{g}$.
 - ✓ L'analyse par fluorescence X (XRF) est faite pour déterminer la composition chimique des catalyseurs ainsi que la concentration de chaque élément (l'oxyde de cuivre, l'oxyde de zinc et le support ajouté à un rapport de 45/45/10). L'analyse a démontré que CuO-ZnO/MgO est à 46.73% en CuO, 46.02% en ZnO et 7.04% en MgO ; CuO-ZnO/SiO₂ est à 43% en CuO, 49.27% en ZnO et 7.64% en SiO₂ ; CuO-ZnO/Al₂O₃ est à 46.5% en CuO, 42.7% en ZnO et 10.65% en Al₂O₃.
 - ✓ L'analyse par diffraction des rayons X (XRD) permet d'avoir des informations quantitatives et qualitatives sur le matériau concernant l'arrangement de ses éléments, les différents composés cristallins ainsi que leurs formes. Cette dernière nous a montré des pics clairement identifiés de CuO, ZnO, Al₂O₃ et Cu₅Zn₈.
- Les testes catalytiques ont été réalisés à une pression atmosphérique à différentes températures.
 - ✓ Les produits de la réaction de l'hydrogénation du CO₂ sont principalement le méthane, l'acide formique, le formaldéhyde et le méthanol dont la sélectivité en ce dernier atteint les 80% au voisinage de 270°C avec le catalyseur supporté sur de l'alumine. Les testes catalytiques ont aussi cerner l'influence de la température et la composition du catalyseur.

- ✓ Les testes catalytiques sur les différents catalyseurs ont montré que les meilleures performances catalytiques dont la conversion sont obtenues sur le catalyseur CuO-ZnO/Al₂O₃ ; une conversion de 55% et une sélectivité en méthanol de 80%.
- ✓ L'étude cinétique de la réaction d'hydrogénation du CO₂ nous a permis de calculer les énergies d'activation qui ont mené à déduire les constantes de vitesse des réactions de chaque catalyseur. Cette étude a montré que la constante de vitesse la plus élevée revient au catalyseur le plus réactif qui est CuO-ZnO/Al₂O₃.

Résumé

Ce travail fait l'objet d'une étude menée dans le but de valoriser le principal gaz à effet de serre du 21^{ème} siècle qui est une molécule thermodynamiquement stable.

Ce travail consiste à une valorisation catalytique du dioxyde de carbone par une réaction d'hydrogénation.

La première partie concerne la synthèse des catalyseurs supportés sur du cuivre et du zinc par voie polyol. Cette méthode permet de synthétiser des poudres métalliques de taille nanométriques avec une distribution de tailles et formes uniformes, par la suite à leur caractérisation par différentes méthodes d'analyse telles que la XRF, la MEB, la XRD ainsi que la N₂ Adsorption-désorption.

La seconde partie est consacrée pour les testes catalytiques réalisés à pression atmosphérique et à différentes températures. Ces derniers ont permis de cerner l'influence de la température et la composition des catalyseurs sur les résultats de la réaction, qui ont montré l'intérêt d'optimiser les conditions opératoires des catalyseurs afin de parvenir à maîtriser la conversion du CO₂ en molécules facilement valorisables comme le méthane et le méthanol ...

Mots clés : Hydrogénation catalytique, CO₂, polyol, valorisation, méthane, méthanol, ...

Abstract

This work is the subject of a study carried out with the aim of valorizing the principal greenhouse gas of the 21st century which is a thermodynamically stable molecule.

This work consists in a catalytic valorisation of carbon dioxide by a hydrogenation reaction.

The first part concerns the synthesis of catalysts supported on copper and zinc by polyol route. This method allows to synthesize metallic powders of nanometric size with a distribution of sizes and uniform forms, thereafter to their characterization by various methods of analysis such as XRF, SEM, XRD as well as N₂ Adsorption-desorption.

The second part is devoted to the catalytic tests carried out at atmospheric pressure and at various temperatures. These tests allowed to identify the influence of the temperature and the composition of the catalysts on the results of the reaction, which showed the interest to optimize the operating conditions of the catalysts in order to control the conversion of CO₂ into easily recoverable molecules such as methane and methanol...

Key words: Catalytic hydrogenation, CO₂, polyol, valorisation, methane, methanol...