

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



UNIVERSITE 20 AOUT 1955 - SKIKDA
FACULTE DE TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES

N° d'ordre:

THESE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

DOCTORAT LMD

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie de l'environnement

Développement de nouveaux matériaux massiques et supportés pour la catalyse appliquée à l'environnement

Présentée par :

Amar Bendieb Aberkane

Soutenu le :/..../....

Devant le Jury composé de :

Président	: LEGOUERA Messaoud	Pr. Université 20 août 1955 Skikda
Examineur	: CHIHA Mehdi	Pr. Université 20 août 1955 Skikda
Examineur	: BOUSBA Salim	MCA. l'Université Salah Boubnider – Constantine 3
Examineur	: MEDJRAM Mohamed Salah	Pr. Université 20 août 1955 Skikda
Directeur de thèse	: DJAZI Fayçal	Pr. Université 20 août 1955 Skikda

Résumé

Ce travail a consisté à préparer une série de catalyseurs d'oxydes mixtes Ni-Ce-pH (à un rapport molaire constant $R = \text{Ni}^{2+}/\text{Ce}^{3+} = 3$ et des valeurs de pH différentes) et des catalyseurs d'hydroxydes double lamellaires (HDLs) (Ni-Cr, Zn-Cr et Ni-Zn-Cr) à un pH constant et rapport molaire différent en utilisant une méthode de co-précipitation modifiée. Les échantillons préparés tels que décrits ont été caractérisés par ATG, DRX, spectroscopie d'émission atomique à plasma à couplage inductif (ICP-AES), IRTF, Brunauer–Emmett-Teller (BET), réduction à température programmée d' H_2 (H_2 -RTP) et la microscopie électronique (microscopie électronique annulaire à champ noir à transmission à grand angle / spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (HAADF-TEM/EDS)). Les activités catalytiques des échantillons dans l'oxydation de la suie et de méthanation du CO ont été étudiées. Les analyses ATG ont montré que $T = 600\text{ °C}$ est la meilleure température de calcination pour les deux types de catalyseurs. Les catalyseurs Ni-Ce-pH ont présenté de bonnes propriétés physico-chimiques, une surface BET élevée avec des tailles de cristal moyennes qui variaient avec les valeurs de pH. Les résultats de la microscopie électronique ont montré la formation de petites cristallites ($\sim 5\text{ nm}$) de CeO_2 supportées sur de grandes particules en forme de plaque de NiO ($\sim 20\text{ nm}$ d'épaisseur). La DRX a montré qu'une proportion du Ni^{2+} était incorporée dans le réseau cérium, et il est apparu que la quantité de Ni^{2+} qui remplaçait Ce^{4+} était plus élevée à un pH plus bas. Parmi les catalyseurs synthétisés, le Ni-Ce-8 a présenté les meilleures performances catalytiques en oxydation des suies et le Ni-Ce-10 a présenté les meilleures performances catalytiques en méthanation du CO. Les analyses FTIR et XRD ont confirmé la formation de la structure HDL des catalyseurs HDLs synthétisés et ont montré une bonne cristallinité.

Mots clés : Catalyseurs, préparation, caractérisation, environnement, gaz naturel & hydrogène, suie.

Abstract

This work consisted to prepare a series of mixed oxides catalysts Ni–Ce-pH (at a constant molar ratio $R = \text{Ni}^{2+}/\text{Ce}^{3+} = 3$ and different pH value and a layered double hydroxide (LDH) catalysts (Ni-Cr, Zn-Cr and Ni-Zn-Cr) at a constant pH and different molar ratio using a modified co-precipitation method. The prepared samples as described were characterized by TGA, XRD, inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES), FTIR, Brunauer–Emmett–Teller (BET), H_2 temperature programmed reduction (H_2 -TPR), and electron microscopy (high-angle annular dark-field transmission electron microscopy/energy dispersive

X-ray spectroscopy (HAADF-TEM/EDS)). The catalytic activities of the samples for soot oxidation and CO methanation was investigated. The TGA analyses showed that $T = 600^{\circ}\text{C}$ is the best temperature of calcination for both types of catalysts. The Ni–Ce-pH catalysts exhibited good physicochemical properties, high BET surface area with average crystal sizes that varied with the pH values. Electron microscopy results showed the formation of small crystallites (~5 nm) of CeO_2 supported on large plate-shaped particles of NiO (~20 nm thick). XRD showed that a proportion of the Ni^{2+} was incorporated into the ceria network, and it appeared that the amount on Ni^{2+} that replaced Ce^{4+} was higher at a lower pH. Among the synthesized catalysts, Ni-Ce-8 exhibited the best catalytic performance in soot oxidation and Ni-Ce-10 exhibited the best catalytic performance in CO methanation. FTIR and XRD analyses confirmed the formation of LDHs structure of the synthesized LDHs catalysts and showed a good crystallinity.

Keywords: Catalysts, preparation, characterization, environment, natural gas & hydrogen, soot.

ملخص

اشتمل هذا العمل على تحضير سلسلة من محفزات أكسيد مختلط Ni-Ce-pH عند نسب مولارية ثابتة ($R=\text{Ni}^{2+}/\text{Ce}^{3+}=3$) و درجة حموضة مختلفة و قمنا أيضا بتحضير محفزات هيدروكسيدية مزدوجة الطبقات (Ni-Zn-Cr و Zn-Cr ، Ni-Cr) عند درجة حموضة ثابتة ونسبة مولارية مختلفة باستخدام طريقة الترسيب المشترك المعدلة. هذه العينات المحضرة تم دراستها بتقنيات فيزيائية و فيزيوكيميائية لمعرفة خصائصها كالتحليل الوزني الحراري (ATG)، انحراف الأشعة السينية (DRX) ، مطياف الانبعاث الذري للبلازما المقترنة حثيا (ICP-AES)، مطياف الأشعة تحت الحمراء باستخدام تحويل فورييه (IRTF)، المساحة النوعية باستخدام طريقة (Brunauer– Emmett-Teller (BET)، الامتزاز الهيدروجيني الحراري المبرمج (H_2 -RTP) والفحص المجهر الإلكتروني (المجهر الإلكتروني الدائري ذي المجال المظلم للإرسال بزواوية واسعة / مطياف الأشعة السينية المشتتة للطاقة (HAADF-TEM/EDS)). تم تقييم أداء المحفزات المحضرة في تفاعل أكسدة السخام و تفاعل هدرجة أحادي أكسيد الهيدروجين الى الميثان. أظهرت تحليلات (ATG) أن درجة حرارة 600°C هي أفضل درجة حرارة لتكليس كل من المحفزات المحضرة. أظهرت محفزات Ni-Ce-pH خواصًا فيزيائية و كيميائية جيدة مساحة سطح BET مرتفعة بمتوسط أحجام بلورية تتفاوت مع قيم الحموضة لكل محفز محضر. أظهرت نتائج الفحص المجهر الإلكتروني تكوين بلورات صغيرة (حوالي 5 نانومتر) من CeO_2 مدعومة على جزيئات كبيرة على شكل صفيحة من NiO (بسمك 20 نانومتر). أظهرت تحاليل DRX أن نسبة Ni^{2+} قد تم دمجها في شبكة السيريوم ، ويبدو أن كمية Ni^{2+} التي حلت محل Ce^{4+} كانت أعلى عند درجة حموضة أقل. من بين المحفزات المركبة ، أظهر Ni-Ce-8 أفضل أداء تحفيزي في أكسدة السخام وأظهر Ni-Ce-10 أفضل أداء تحفيزي في معالجة ميثان ثاني أكسيد الكربون. أكدت تحليلات IRTF و DRX تكوين بنية HDL لمحفزات HDL المحضرة حيث أظهرت تبلورًا جيدًا. من بين المحفزات المُحضرة HDLs.

الكلمات المفتاحية: المحفزات ، التحضير ، الخصائص ، البيئة ، الغاز الطبيعي ، الهيدروجين ، السخام.

Remerciements

En premier lieu, je remercie Dieu le tout Puissant qui m'a donné la force de mener à terme ce travail.

Je tiens tout d'abord à exprimer mes remerciements les plus sincères à Monsieur DJAZI Fayçal, Professeur au du Génie des procédés et directeur de Laboratoire de Recherche sur la Physico-chimie des Surfaces et Interfaces (LRPCSI) à l'université de SKIKDA, pour m'avoir encadré, conseillé, et soutenu tout au long de la préparation de cette thèse avec patience et disponibilité, et pour la confiance qu'il m'a accordée.

J'adresse mes sincères et respectueuses reconnaissances et remerciements à Mr Miguel Angel CAUQUI et Maria Pilar YESTE pour m'avoir accueilli au sein du département des sciences des matériaux à la faculté des sciences, université de CADIX, Espagne.

Je tiens tellement à exprimer ma gratitude aux membres de jury pour avoir accepté de juger et évaluer ce travail.

Je tiens à remercier Monsieur LEGOUERA Messaoud Professeur à l'université du 20 Août 1955-Skikda de m'avoir honoré en acceptant la présidence de ce jury.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à Messieurs CHIHA Mehdi et MEDJRAM Mohamed Salah, Professeurs à l'université du 20 Août 1955-Skikda et à Monsieur BOUSBA Salim, Maître de conférences A à l'université Salah Boubnider – Constantine 3, d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Je tiens à remercier l'Union Européenne pour la bourse du programme Erasmus+ année 2017/2018 qu'elle m'a accordée ; des remerciements particuliers sont également adressés à Mario Jesús Rosado Rodriguez (Chercheur principal), Rocio González Moya (Technicienne de laboratoire) (département des sciences des matériaux à la faculté des sciences, université de CADIX, Espagne), et Said Boudellioua (Responsable Laboratoire, Sonatrach, Institut Algérien du Pétrole, IAP, Skikda, Algérie) pour leur assistance technique lors de cette étude.

Enfin je remercie chaleureusement sans les citer toutes les personnes qui, de près ou de loin, m'ont soutenu et ont contribué à la concrétisation de ce travail.

Dédicaces

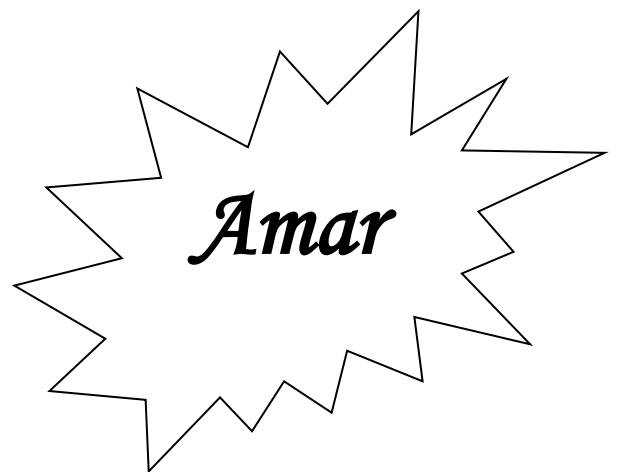
Je dédie ce travail à

Toute la famille

A ma femme

A tous mes amis qui sont pour moi ma deuxième famille

Et à tous ceux qui ont contribué à ma formation



Sommaire

Résumé

Abstract

Remerciements

Dédicaces

Liste des tableaux

Liste des figures

Introduction générale.....1

Partie théorique

Chapitre I : Généralités sur les catalyseurs et leurs applications

I. Introduction..... 3

II. Généralités sur la catalyse..... 3

II.1 Historique 3

II.2 Définition d'un catalyseur 4

II.3 Définition de la catalyse 5

III. Classifications de la catalyse 5

III.1 Catalyse enzymatique :..... 5

III.2 Catalyse homogène :..... 6

III.3 Catalyse hétérogène 6

IV. Propriétés fondamentales des catalyseurs 7

IV.1 L'activité..... 8

IV.2 Sélectivité 8

IV.3 Stabilité..... 8

V. Types de catalyseurs 9

V.1 Catalyseurs supportés 9

V.1.1 Propriétés des supports 9

V.1.1.1 Caractéristiques géométriques du support :..... 9

V.1.1.2 Caractéristiques mécaniques du support : 9

V.1.1.3 Nature du support 9

V.1.2 Le choix du support 10

V.1.2.1 La phase active 11

a) Taux de couverture 12

b) Dispersion	12
V.1.2.2 Promoteur	13
V.2 Catalyseurs de structures bien définies.....	14
V.2.1 La structure hydrotalcite HDL	15
V.2.1.1 Historique	15
V.2.1.2 Description structurale et composition des HDL	16
V.2.1.3 Les propriétés des HDL.....	21
V.2.2 La structure spinelle AB_2O_4	22
V.2.3 La structure pyrochlore $A_2B_2O_7$	24
V.2.4 La structure pérovskite (ABO_3)	26
V.2.5 Catalyseurs à base des oxydes simples et oxydes mixtes ou solutions solides. 28	
V.3 Catalyseurs à base de Nickel, Zinc, Chrome et de Cérium	31
V.3.1 Catalyseurs à base de Nickel.....	31
V.3.2 Catalyseurs à base de zinc.....	32
V.3.3 Catalyseurs à base de chrome	32
V.3.4 Catalyseurs à base de Cérium	32
VI. Applications des catalyseurs hétérogènes	33
VI.1 Applications environnementales des catalyseurs hétérogènes	35
VI.1.1 Application dans l'oxydation de la suie.....	36
VI.1.1.1 Processus de formation de la suie.....	37
VI.1.1.2 Réaction d'oxydation de la suie.....	38
VI.1.1.3 Mécanisme d'oxydation de la suie sur la cérine.....	38
VI.1.1.4 Paramètres d'oxydation catalytique de la suie	41
VI.1.2 Application dans la méthanation (l'hydrogénation du CO et CO_2)	42
VI.1.2.1 Sources de CO et CO_2 et leurs applications	43
VI.1.2.2 Réaction de la méthanation (hydrogénation CO et CO_2)	44
VI.1.2.3 Mécanisme de la réaction de méthanation.....	45
VI.1.2.4 Paramètres de la réaction de méthanation	47
VI.1.3 Désactivation des catalyseurs	47
VI.1.3.1 Empoisonnement du catalyseur	47
VI.1.3.2 Encrassement du catalyseur.....	48
VI.1.3.3 Diminution de l'aire actif	48
VI.1.3.4 Dégradation thermique	48
VI.1.3.5 Perte des espèces actives	48

Chapitre II : Méthodes de préparation et caractérisation des catalyseurs

I. Introduction.....	49
II. Méthode de préparation des catalyseurs	49
II.1 La méthode céramique.....	49

II.2	La méthode de chimie douce	49
II.2.1	La méthode de co-précipitation	50
II.2.1.1	Co-précipitation à faible sursaturation	51
II.2.1.2	La co-précipitation à forte sursaturation.....	51
II.2.2	La méthode Sol-gel	52
II.2.3	La méthode d'imprégnation	53
II.2.4	La méthode hydrothermale	54
II.3	Séchage	54
II.4	Calcination.....	55
II.5	Activation	55
III.	Techniques de caractérisation	56
III.1	Analyse thermique gravimétrique et différentielle (ATG-ATD)	56
III.2	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	57
III.3	Analyse élémentaire par spectroscopie ICP-AES	58
III.4	Diffraction des rayons X (DRX)	59
III.5	Surfaces spécifiques par la méthode adsorption-désorption du N ₂ (BET)	61
III.6	Réduction en température programmée sous hydrogène (RTP-H ₂)	62
III.7	Chimisorption d'hydrogène	63
III.7.1	Dispersion métallique	63
III.7.2	Surface métallique	64
III.8	Analyses microscopiques	64
III.8.1	Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB).....	64
III.8.2	Microscopie électronique à transmission et à balayage (TEM-STEM) et couplée à l'EDS	65

Partie expérimental

Chapitre III : Préparation et caractérisation des catalyseurs massiques et supportés à base de Nickel

I.	Introduction.....	67
II.	Protocole expérimental.....	67
II.1	Produits et conditions de synthèse.....	67
II.1.1	Préparation des oxydes mixtes NiO-CeO ₂	68
II.1.2	Préparation des HDLs Ni-Cr, Zn-Cr et Ni-Zn-Cr.....	68
II.2	Etapas de préparation des catalyseurs	69
II.3	Description du protocole de préparation	70
II.3.1	Protocole de préparation des catalyseurs d'oxydes mixtes NiO-CeO ₂	70

II.3.2	Protocole de préparation des catalyseurs HDLs Ni-Cr, Zn-Cr et Ni-Zn-Cr	71
II.3.3	Protocoles de synthèses.....	71
III.	Caractérisation des catalyseurs préparés	74
III.1	Caractérisation des catalyseurs des oxydes mixtes NiO-CeO ₂ préparés	74
III.1.1	Analyse thermique gravimétrique et différentielle (ATG-ATD).....	74
III.1.2	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	77
III.1.3	Analyse élémentaire par spectroscopie ICP-AES	81
III.1.4	Diffraction des rayons X (DRX).....	83
III.1.5	Surface spécifiques par la méthode adsorption-désorption du N ₂ (BET)	86
III.1.6	Réduction en température programmée sous hydrogène (RTP-H ₂)	90
III.1.7	Chimisorption d'hydrogène	94
III.1.8	Analyses microscopiques	96
III.2	Caractérisations des catalyseurs HDLs Ni-Cr, Zn-Cr et Ni-Zn-Cr	103
III.2.1	Analyse thermique gravimétrique et différentielle (ATG-ATD).....	103
III.2.2	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	107
III.2.3	Diffraction des rayons X (DRX).....	110
IV.	Conclusion sur la préparation et caractérisation des catalyseurs	115

Chapitre IV : Applications catalytiques des catalyseurs préparés et discussion des résultats

I.	Introduction.....	119
II.	Performance catalytique dans la réaction d'oxydation de la suie	120
II.1	Performance catalytique de Ni-Ce-pH (pH = 8, 9 et 10) dans l'oxydation de la suie 120	
II.1.1	Données thermodynamiques sur la réaction d'oxydation de la suie.....	120
II.1.2	Propriété de la suie utilisée	120
II.1.3	Conditions opératoires et dispositif expérimental.....	121
II.1.3.1	Mode de contact Catalyseur/Suie	121
II.1.3.2	Conditions opératoires	121
II.1.3.3	Dispositif expérimental.....	123
II.1.3.4	Energie d'activation.....	124
II.1.4	Tests catalytiques de Ni-Ce-pH (pH = 8, 9 et 10).....	124
II.1.5	Energie d'activation	127
III.	Performance catalytique dans la réaction de méthanation (hydrogénation de CO₂ ou de CO)	129
III.1	Performance catalytique de Ni-Ce-pH (pH = 8, 9 et 10) dans la réaction de méthanation	130

III.1.1	Données thermodynamiques de la réaction de méthanation.....	130
III.1.2	Dispositif expérimental et conditions opératoires.....	130
III.1.3	Système d'introduction et de régulation des réactifs	130
III.1.4	Réacteur catalytique.....	132
III.1.5	Système analytique	133
III.1.6	Activation des catalyseurs.....	134
III.1.7	Conditions opératoires	135
III.1.8	Formules de calculs.....	136
III.2	Activité catalytique des catalyseurs dans la réaction de méthanation	137
III.2.1	Activité catalytique des oxydes mixtes Ni-CeO ₂	137
III.2.1.1	Etude de la rampe de température	137
III.2.1.2	Etude de la stabilité.....	141
IV.	Conclusion	144
	Conclusion générale et perspectives.....	151

Liste des tableaux

Tableau	Page
Chapitre I	
Tableau I.1. Exemples de quelques supports monométalliques et bimétalliques	11
Tableau I.2. Explication de la formule des HDL	17
Tableau I.3. Différentes combinaisons cationiques possibles au sein des phases HDL	18
Tableau I.4. Caractéristiques structurales de quelques argiles anioniques	19
Tableau I.5. Quelques cations (M^{II} et M^{III}) utilisés dans l'élaboration des HDL en fonction de leurs rayons ioniques	20
Tableau I.6. Quelques anions de compensation utilisés dans le domaine interlamellaire	21
Tableau I.7. Quelques exemples des recherches sur différents types de catalyseurs et leurs applications	34
Tableau I.8. Quelques propriétés du Printex-U (modèle de suie) et des particules diesel	42
Chapitre III	
Tableau III.1. Produits utilisés pour les synthèses des matériaux.	67
Tableau III.2. Les différentes pertes de masse et leurs températures respectives de Ni-Ce-pH.	77
Tableau III.3. Bandes et types de vibrations des groupements présents dans les catalyseurs non calcinés obtenus par IFTR.	80
Tableau III.4. Composition chimique des différents solides Ni-Ce-pH (pH= 8, 9 et 10) étudiés obtenu par ICP-AES.	82
Tableau III.5. Résultats obtenus à partir de la caractérisation structurale des catalyseurs Ni-Ce-pH (pH = 8, 9 et 10) et Ce-8 par XRD.	86
Tableau III.6. Propriétés texturales des catalyseurs Ni-Ce-pH (pH = 8, 9 et 10)	89
Tableau III.7. Consommation en H_2 dans l'analyse H_2 -RTP des catalyseurs préparés.	93
Tableau III.8. Résultats des analyses par chimisorption sous H_2 sur les catalyseurs Ni-Ce-pH (pH = 8, 9 et 10) préparés.	95
Tableau III.9. Les différentes pertes de masse et leurs températures respectives de Ni-Cr-R2, Ni-Cr-R3, Ni-Cr-R4, Zn-Cr-3 et Ni-Zn-Cr-R3	106
Tableau III.10. Bandes et types de vibrations des groupements présents dans les HDLs Ni-Cr-R2, Ni-Cr-R3, Ni-Cr-R4, Zn-Cr-R3 et Ni-Zn-Cr-R3 (pH = 10).	109
Tableau III.11. Paramètres de maille des précurseurs des hydroxydes double lamellaires Ni-Cr-R2, Ni-Cr-R3, Ni-Cr-R4, Zn-Cr-R3 et Ni-Zn-Cr-R3 (pH = 10).	113
Tableau III.12. Résultats obtenus à partir de la caractérisation structurale des catalyseurs HDLs Ni-Cr-R2, Ni-Cr-R3, Ni-Cr-R4, Zn-Cr-R3 et Ni-Zn-Cr-R3 (pH = 10) après calcination à 600°C	115
Chapitre IV	
Tableau IV.1. Quelques propriétés du Printex-U (modèle de suie) et comparer avec les particules diesel	120

Tableau IV.2. Températures caractéristiques de l'oxydation de la suie dans l'air en mode de contact mauvais (lâche) et intime (étroit) pour les catalyseurs préparés.	125
Tableau IV.3. Énergie d'activation apparente (E_a) calculée à partir des graphiques d'Ozawa à différentes conversions de suie. L'énergie d'activation des suies non catalysés à T50 est de 168 KJ/mol.	129
Tableau IV.4. Résultats catalytiques à 220°C	141

Liste des figures

Figure	Page
Chapitre I	
Figure I.1. Les barrières d'énergie d'une réaction catalytique	5
Figure I.2. Schéma simplifié de la catalyse enzymatique	5
Figure I.3. Schéma simplifié de la catalyse homogène	6
Figure I.4. Schéma simplifié de la catalyse hétérogène	6
Figure I.5. Diagrammes présentant a) les pourcentages de tous les procédés catalytiques b) la contribution de la catalyse hétérogène par rapport à la catalyse homogène et la biocatalyse	7
Figure I.6. (a) Hydrotalcite et (b) Pyroaurite	15
Figure I.7. Représentation de la structure de matériaux type HDL	18
Figure I.8. Structure cristalline du spinelle $MgAl_2O_4$ (a), Maille élémentaire d'une structure spinelle montrant les positions des ions dans deux cubes adjacents (b)	23
Figure I.9. Structure pyrochlore (a), structure pyrochlore ordonnée (b)	25
Figure I.10. Structure pérovskite cubique idéale de type ABO_3 , en trois dimensions (a), représentation schématique d'une maille de la structure pérovskite idéale (b)	27
Figure I.11. Quelques applications des catalyseurs hétérogènes	35
Figure I.12. Différents catalyseurs potentiels pour l'oxydation de la suie. $T_{50\%}$: température à 50% de conversion de la suie	37
Figure I.13. Mécanisme schématique de formation des particules de la suie en cinq étapes	38
Figure I.14. Profils de conversion de la suie en fonction de la température pour les catalyseurs de formule $Ce_{1-x}Y_xO_2$: (a) contact intime et (b) mauvais contact	39
Figure I.15. Profils de conversion de la suie en fonction de la température pour les catalyseurs de formule CeO_2 , $CeO_2-La_2O_3$, $CeO_2-Sm_2O_3$ et non-catalysé : (a) contact intime et (b) mauvais contact	40
Figure I.16. Présentation schématique de l'oxydation de la suie en présence et en absence de l'oxygène de la phase gaz	41
Figure I.17. Schéma du mécanisme de l'oxydation des suies sur un catalyseur Ag/CeO_2	41
Figure I.18. Emissions de CO_2 par secteurs	43
Figure I.19. Conversion du CO_2 en produits chimiques et carburants par hydrogénation	44
Figure I.20. Schéma de la production durable du méthane à partir de CO_2 et H_2	45
Figure I.21. Mécanismes de réaction de la méthanation du CO_2	46
Chapitre II	
Figure II.1. Schéma d'un analyseur thermogravimétrique (ATG)	57
Figure II.2. Schéma de principe d'un spectromètre IRTF	58
Figure II.3. Schéma de l'appareillage d'un spectromètre ICP-AES	59
Figure II.4. Principe de la diffraction des rayons X	60
Figure II.5. Schéma de l'appareillage d'un appareil H_2 -RTP	63
Figure II.6. Schéma du principe de l'analyse TEM-STEM et analyse EDS	66

Chapitre III	
Figure III.1. Etapes de préparation des catalyseurs	69
Figure III.2. Schéma du montage de co-précipitation (a) étape 1 (b) étape 2	72
Figure III.3. Montage réactionnel illustrant l'étape du mûrissement à reflux	73
Figure III.4. Montage (a) étape de co-précipitation et (b) étape de mûrissement	73
Figure III.5. Exemple de quelques catalyseurs préparés des oxydes mixtes et HDLs	74
Figure III.6. Analyseurs thermiques ATG-ATD utilisés	75
Figure III.7. Profils des analyses thermiques ATG-ATD des catalyseurs préparés : (a) Ni-Ce-8; (b) Ni-Ce-9 et (c) Ni-Ce-10	76
Figure III.8. Spectrophotomètre FTIR en mode ATR	78
Figure III.9. Spectres IRTF de catalyseurs Ni-Ce-pH avant calcination : (a) Ni-Ce-8 ; (b) Ni-Ce-9 et (c) Ni-Ce-10	80
Figure III.10. Spectres IRTF de catalyseurs Ni-Ce-pH après calcination à 600°C : (a) Ni-Ce-8 ; (b) Ni-Ce-9 et (c) Ni-Ce-10	81
Figure III.11. Appareil de diffraction des rayons X	84
Figure III.12. Spectres DRX des catalyseurs Ni-Ce-pH calcinés à 600°C : (a) Ce-8 ; (b) Ni-Ce-8 ; (c) Ni-Ce-9 ; et (d) Ni-Ce-10. ♦ CeO ₂ , ● NiO	86
Figure III.13. Appareil d'analyse BET utilisé	87
Figure III.14. Isothermes d'adsorption / désorption d'azote et distribution de la taille des pores des catalyseurs Ni-Ce-pH après calcination à 600°C : (a) Ni-Ce-8 ; (b) Ni-Ce-9 and (c) Ni-Ce-10	88
Figure III.15. Distribution de la taille des pores des catalyseurs Ni-Ce-pH après calcination à 600°C.	89
Figure III.16. Appareil H ₂ -RTP utilisé	91
Figure III.17. Profils d'analyse par Réduction en Température Programmée sous hydrogène H ₂ (H ₂ -RTP) des catalyseurs Ni-Ce-pH après calcination à 600°C : (a) Ce-8 ; (b) Ni-Ce-8 ; (c) Ni-Ce-9 ; and (d) Ni-Ce-10	92
Figure III.18. Appareil de la chimisorption utilisé	95
Figure III.19 Images MET représentatives du catalyseur Ni-Ce-8 : (a) faible grossissement ; (b1 et b2) grossissement élevé ; et comme encart les diffractogrammes numériques (DDPs) de la zone marquée.	97
Figure III.20. Cliché MEB de l'échantillon Ni-Ce-8 : (a) faible grossissement ; (b) grossissement élevé	98
Figure III.21. Cliché MEB de l'échantillon Ni-Ce-9 : (a) faible grossissement ; (b) grossissement élevé	98
Figure III.22. Cliché MEB de l'échantillon Ni-Ce-10 : (a) faible grossissement ; (b) grossissement élevé	101
Figure III.23. Images de la microscopie électronique à balayage-transmission en champ noir annulaire à grand angle (HAADF-STEM) de Ni-Ce-8 et cartes chimiques EDS de Ni et Ce.	99
Figure III.24 Images HAADF-STEM de Ni-Ce-9 et cartes chimiques EDS de Ni et Ce.	100
Figure III.25 Images HAADF-STEM de Ni-Ce-10 et cartes chimiques EDS de Ni et Ce.	100

Figure III.26. Images MET représentatives des catalyseurs : (a) Ni-Ce-8 et (b) Ni-Ce-10 après réduction à 650°C sous un flux H ₂ (5%)/Ar.	101
Figure III.27. Images HAADF-STEM et cartes chimiques EDS correspondantes des catalyseurs Ni-Ce-8 (gauche) Ni-Ce-9 (centre) et Ni-Ce-10 (droite) après réduction à 650°C sous un flux H ₂ (5%)/Ar.	102
Figure III.28. Profils des analyse thermiques ATG-ATD des catalyseurs HDL préparés : (a) Ni-Cr-R2 ; (b) Ni-Cr-R3 et (c) Ni-Cr-R4.	104
Figure III.28. Suite, profils des analyses thermiques ATG-ATD des catalyseurs HDL préparés : (d) Zn-Cr-R3 ; (d) Ni-Zn-Cr-R3	105
Figure III.29. Spectres IRTF de catalyseurs HDLs : Ni-Cr-R2, Ni-Cr-R3, Ni-Cr-R4, Zn-Cr-R3 et Ni-Zn-Cr-R3 (pH = 10) avant calcination.	108
Figure III.30. Spectres IRTF de catalyseurs HDLs : Ni-Cr-R2, Ni-Cr-R3, Ni-Cr-R4, Zn-Cr-R3 et Ni-Zn-Cr-R3 (pH = 10) après calcination à 600°C.	110
Figure III.31. Spectres DRX des catalyseurs HDLs Ni-Cr-R2, Ni-Cr-R3, Ni-Cr-R4, Zn-Cr-R3 et Ni-Zn-Cr-R3 (pH = 10) avant calcination.	111
Figure III.32. Spectres DRX des catalyseurs HDLs Ni-Cr-R2, Ni-Cr-R3, Ni-Cr-R4, Zn-Cr-R3 et Ni-Zn-Cr-R3 (pH = 10) après calcination à 600°C.	114
Chapitre IV	
Figure IV.1. Etapes de la réaction catalytique de la suie par la méthode thermogravimétrique	121
Figure IV.2. La suie (Printex-U) utilisée	122
Figure IV.3. Exemple d'un mélange Suie/Catalyseur	122
Figure IV.4. Principe du montage d'un analyseur thermogravimétrique (ATG) utilisé	123
Figure IV.5. Montage utilisé pour la réaction d'oxydation de la suie	123
Figure IV.6. Oxydation de la suie avec air/N ₂ sur catalyseurs Ce-8, Ni-Ce-8, Ni-Ce-9 et Ni-Ce-10 comme indiqué, conditions : ATG, catalyseur:suie - 20:1 (w/w), contact: (a) mauvais (lâche) et (b) intime (étroit), vitesse de chauffage = 10°C/min, débit d'air/N ₂ = 100 m /min	126
Figure IV.7. Profil selon Ozawa à différentes conversions de suie sur (a) Ni-Ce-8; (b) Ni-Ce-9 et (c) Ni-Ce-10 à différents niveaux de conversion de suie (x%), avec (β) différentes vitesses de chauffage appliquée pendant l'oxydation de la suie, et Tx (température à la conversion "x%"). Conditions de réaction : ATG, catalyseur:suie = 20:1 (w:w), contact: intime (étroit), β = 10, 15, 20 et 25 °C/min, débit air/N ₂ = 100mL/min (air/N ₂ : 60%/40%).	128
Figure IV.8. Montage expérimental pour la réaction de la méthanation (hydrogénation du CO)	131
Figure IV.9. Système d'introduction et régulation des réactifs	132
Figure IV.10. Réacteur catalytique utilisé	133
Figure IV.11. Schéma du système analytique spectroscopie de masse	134
Figure IV.12. Schéma descriptif de l'activation des catalyseurs	134
Figure IV.14. Schéma des étapes de l'étude de la rampe de température	136
Figure IV.15. Schéma des étapes de l'étude de la stabilité	136

Figure IV.16. Evolution de la conversion du CO en fonction de la température de réaction pour Ni-Ce-8, Ni-Ce-9 et Ni-Ce-10 ($R=Ni^{2+}/Ce^{3+}=3$).	138
Figure IV.17. Evolution de la sélectivité de CH ₄ en fonction de la température de réaction pour Ni-Ce-8, Ni-Ce-9 et Ni-Ce-10 ($R=Ni^{2+}/Ce^{3+}=3$)	138
Figure IV.18. Evolution du rendement de CH ₄ en fonction de la température de réaction pour Ni-Ce-8, Ni-Ce-9 et Ni-Ce-10 ($R=Ni^{2+}/Ce^{3+}=3$)	139
Figure IV.19. Evolution de la conversion du CO en fonction du temps à une température de réaction optimale $T = 250^{\circ}C$ pour Ni-Ce-8, Ni-Ce-9 et Ni-Ce-10 ($R=Ni^{2+}/Ce^{3+}=3$), $t = 17$ h	142
Figure IV.20. Evolution de la sélectivité de CH ₄ en fonction du temps à une température de réaction $T = 250^{\circ}C$ pour Ni-Ce-8, Ni-Ce-9 et Ni-Ce-10 ($R=Ni^{2+}/Ce^{3+}=3$), $t = 17$ h	142
Figure IV.21. Evolution de la sélectivité de CH ₄ en fonction du temps à une température de réaction $T = 250^{\circ}C$ pour Ni-Ce-8, Ni-Ce-9 et Ni-Ce-10 ($R=Ni^{2+}/Ce^{3+}=3$), $t = 17$ h	143

Introduction générale

La consommation continue de combustibles fossiles dans le monde a entraîné une augmentation de la concentration des gaz à effet de serre dans l'atmosphère et le changement climatique mondiale causé par ces gaz est devenu un défi majeur. L'atténuation de la concentration de ces gaz dans l'atmosphère est urgente en raison de l'augmentation continue de leurs concentrations dans l'atmosphère et de son impact négatif, voire irréversible, sur le système climatique [1]. La lutte contre la pollution de l'environnement causée par l'émission de polluants provenant de diverses sources est l'une des principales préoccupations de la communauté internationale. En plus du CO₂ il y a les particules de la suie, le CO, NO_x et les hydrocarbures...etc. en particulier, ces particules sont émises par une combustion interne incomplète dans différents types de moteurs. Ces polluants sont largement produits par tout ce qui est combustion tel que les centrales électriques (Charbon et Gaz), véhicules, les navires, les machines à combustion, les industries (Pétrole, Gaz, Pétrochimie, Métallurgie...etc.) L'élimination de ces particules est une grande importance en raison des problèmes massifs liés à la santé et à l'environnement [2][3][4].

L'utilisation des catalyseurs dans l'environnement est d'une importance énorme pour réduire voire éliminer ces polluants dans différents secteurs. Bien que la catalyse hétérogène soit aujourd'hui omniprésente dans presque toutes les sciences de l'environnement, plusieurs domaines se développent de manière dynamique, à savoir la catalyse pour l'air pur (y compris la catalyse d'échappement automobile pour l'élimination de la suie), l'eau (eaux usées et potable), le traitement de sol, et l'utilisation d'énergies renouvelables (ex : production du méthane à partir de l'hydrogénation du CO ou CO₂) [5]. Plusieurs études et revues scientifiques et des travaux de recherches récentes se sont concentrées sur l'élimination des gaz à effet de serre, principalement en raison de ses implications importantes pour l'énergie et l'environnement. Plusieurs recherches ont été effectuées pour l'élimination de ces polluants et ont montré de bonne performance, ils existent plusieurs recherches par plusieurs chercheurs qui ont été effectuées tel que : le procédé d'oxydation de la suie et le procédé de la méthanation (l'hydrogénation du CO ou du CO₂) dans des conditions opératoires bien déterminées. L'oxydation des suies c'est la conversion des suies en un gaz moins dangereux sur l'environnement qui est le CO₂ Les procédés de méthanation produisent du méthane (gaz naturel de substitution ou synthétique, SNG) à partir d'hydrogène et de CO_x. Ces derniers représentent une solution prometteuse pour réduire les émissions de gaz anthropiques [6].

Dans ce présent travail nous allons présenter une étude bibliographique sur les catalyseurs, la préparation des catalyseurs et les différentes applications environnementales et non environnementales de ces catalyseurs. Nous allons préparer une série de catalyseurs massiques d'oxydes mixtes NiO-CeO₂-pH (à différentes valeurs de pH et un rapport molaire fixe) et une série de catalyseurs des hydroxydes doubles lamellaires (HDLs) Ni-Cr, Zn-Cr et Ni-Zn-Cr (à pH constant en changeant juste la structure binaire et ternaire), de faire une étude de caractérisation de ces catalyseurs par différentes techniques de caractérisations et de corrélérer la structure des catalyseurs avec l'activité catalytique dans l'oxydation des suies et la réaction de méthanation (hydrogénation du CO). Après une présentation d'un rappel bibliographique sur les catalyseurs métalliques (massiques et supportés), et les différentes applications en catalyse hétérogènes dans les domaines environnementaux et non environnementaux ainsi que les différentes techniques expérimentales utilisés pour les étapes de préparation, caractérisation jusqu'à l'application catalytique. Notre travail est présenté comme suit :

- 1- Etude bibliographique sur les catalyseurs, préparation des catalyseurs et applications des catalyseurs dans différents domaines de l'environnement.
- 2- Préparation des catalyseurs d'oxydes mixtes à base de nickel (Ni-Ce-pH à différentes valeurs de pH et un rapport molaire constant) en utilisant la méthode de co-précipitation utilisée pour la préparation des HDLs.
- 3- Préparation des catalyseurs types hydroxydes double lamellaires (HDLs) (Ni-Cr, Zn-Cr et Ni-Zn-Cr à un pH constant plusieurs composition et rapports molaires) en utilisant la méthode de co-précipitation utilisée pour la préparation des HDLs.
- 4- Caractérisation de ces catalyseurs par différentes techniques telles que : ATG-ATD, IRTF, ICP-AES, DRX, BET, H₂-RTP, Chimisorption d'hydrogène, MEB, microscopie électronique (microscopie électronique annulaire à champ noir à transmission à grand angle / spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (HAADF-TEM/EDS)) et EDS avant, après calcination et après réduction sous hydrogène.
- 5- Etude des performances catalytiques des catalyseurs Ni-Ce-pH dans des applications environnementales telles que la réaction d'oxydation de la suie et la réaction de méthanation (hydrogénation du CO).

Partie théorique

Chapitre I

Généralités sur les catalyseurs et leurs applications

I. Introduction

Les êtres humains et les animaux sont exposés à de nombreux produits chimiques dans l'environnement, qui sont libérés en raison d'activités anthropiques. De nombreuses études ont rapporté qu'une exposition chronique à des produits chimiques toxiques, même à faible concentration, peut entraîner des effets néfastes sur la santé des humains et des animaux tels que des perturbations endocriniennes, une inhibition de la croissance ou un cancer. Par conséquent, il est nécessaire de développer des technologies appropriées pour éliminer les sources de pollution chimique toxique et réduire l'exposition humaine et animale à ces produits chimiques [7][8][9]. Le 21^{ème} siècle a posé de nombreux défis, dont l'un des plus importants est la contamination omniprésente de l'eau (et des eaux usées), du sol et de l'air. Cela a donné naissance à la protection de l'environnement [5]. Au cours des dernières années, la catalyse a fait un progrès rapide, on peut observer de nombreuses nouvelles applications de catalyseurs. Pour des raisons évidentes, la catalyse est la clé du succès dans le développement de nouveaux procédés pour divers domaines de l'industrie. L'utilisation des catalyseurs appropriés pour de nouveaux procédés nécessite une connaissance de base des principes catalytiques. La catalyse est la clé des transformations chimiques. La plupart des synthèses industrielles et presque toutes les réactions biologiques nécessitent des catalyseurs. De plus, la catalyse est la technologie la plus importante en matière de protection de l'environnement, i. e., la prévention des émissions à effet de serre. Un exemple bien connu est le convertisseur catalytique pour les automobiles [10].

Dans ce présent chapitre nous abordons la question de la catalyse, les catalyseurs et les différentes applications catalytiques qu'on peut rencontrer dans différents domaines tel que l'élimination et ou diminution des principaux polluants à effet de serre.

II. Généralités sur la catalyse

II.1 Historique

Le terme catalyse étymologiquement décomposition, dissolution, dénouement est entré dans plusieurs domaines et dans différentes applications qu'on peut rencontrer dans notre vie quotidienne (par exemple : pot d'échappement des voitures, préparation de la nourriture, four à nettoyage par catalyse...etc). Le mot catalyse fut introduit par Jöns Jakob Berzélius en 1836 (du grec καταλύειν, qui signifie dénouer) lorsque le début du 19^{ème} siècle fut propice à des études dans ce qui sera ce domaine. Dès 1814 Kirchoff rapporte l'hydrolyse de l'amidon

catalysée par les acides, en 1817 Humphry Davy découvre que l'introduction de platine chaud dans un mélange d'air et de gaz issus du charbon conduit à chauffer à blanc le métal. En 1824 Henry rapporte l'empoisonnement d'un catalyseur : l'éthylène inhibe la réaction entre l'hydrogène et l'oxygène sur du platine. Il remarque par ailleurs l'oxydation sélective dans la réaction entre l'oxygène et un mélange gazeux composé d'hydrogène, de monoxyde de carbone et de méthane. En 1845 Grove montre qu'un filament de platine est également un bon catalyseur pour la décomposition de l'eau en hydrogène et oxygène. En 1871 le procédé Deacon, utilisé pour l'oxydation de l'acide chlorhydrique en chlore est développé, il utilise un catalyseur à base de brique en argile imprégnée de sels de cuivre. Peu de temps après, en 1877, Lemoine démontre que la décomposition de l'acide iodique en hydrogène et iode atteint le même point d'équilibre à 350 °C que la réaction soit menée avec ou sans catalyseur (platine). Cette propriété est confirmée deux ans plus tard par Bertholet avec l'estérification des acides organiques et l'hydrolyse des esters dont l'équilibre de réaction reste identique avec ou sans catalyseur [10][11].

II.2 Définition d'un catalyseur

Selon Ostwald, 1894. Un catalyseur est une substance (solide liquide ou gazeuse) qui est capable d'exercer un effet accélérateur de la vitesse d'une réaction chimique et un effet d'orientation sur une transformation chimique thermodynamiquement possible sans apparaître dans les produits finaux. Selon l'Union Internationale de Chimie pure et Appliquée (IUPAC), stipule qu'il s'agit d'un matériau qui augmente la vitesse d'une réaction sans altérer le changement d'énergie standard total de Gibbs dans la réaction; le processus d'augmentation de la vitesse de réaction est appelé catalyse et le matériau produisant l'effet est appelé catalyseur qui est le réactif et le produit de la réaction, étant donné qu'il n'est pas finalement modifié au cours du processus, à savoir: le catalyseur est rétabli après chaque action catalytique, de plus le catalyseur n'affecte pas la configuration d'équilibre final [5][12].

Aucune espèce (catalyseur) ne répond parfaitement à cette définition, car en pratique les catalyseurs vieillissent et finissent par se désactiver. La désactivation des catalyseurs métalliques est un grand défi. L'un des inconvénients des catalyseurs industriels est la désactivation inévitable au fil du temps, accompagnée de la perte d'activité catalytique et de sélectivité des produits on est amené souvent à les régénérer [13][14][15][16][17][18].

II.3 Définition de la catalyse

La catalyse est le phénomène au cours duquel agit le catalyseur, il est aussi une branche de la cinétique chimique qui de façon plus générale étudie l'influence de tous les facteurs physiques ou chimiques déterminant les vitesses de réaction. Il est généralement sous forme liquide ou solide, il fournit des sites actifs dont l'interaction avec les réactifs et les produits à transformer permet d'abaisser les barrières d'énergie à franchir pour obtenir les produits de la réaction (**Figure I.1**) [19].

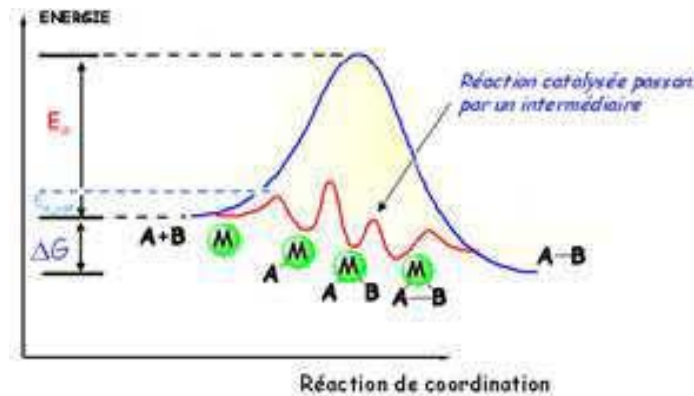


Figure I.1. Les barrières d'énergie d'une réaction catalytique

III. Classifications de la catalyse

Les réactions catalytiques sont classées en trois grandes catégories suivant la nature du milieu réactionnel :

III.1 Catalyse enzymatique :

Lorsque le catalyseur est une enzyme.

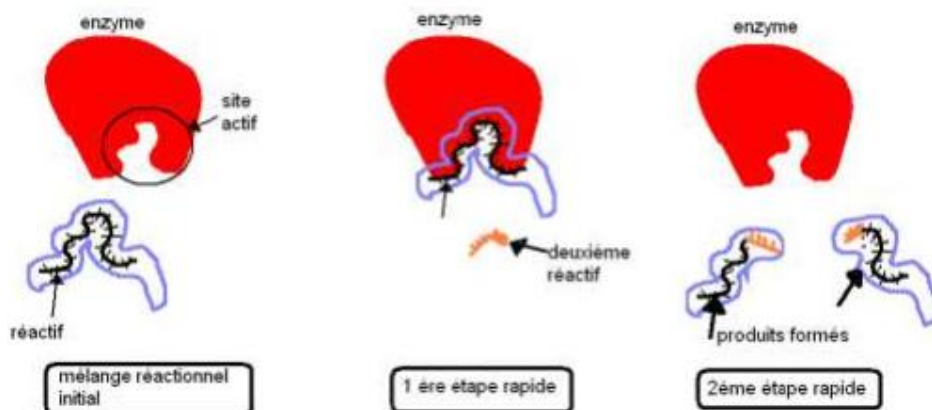


Figure I.2. Schéma simplifié de la catalyse enzymatique

III.2 Catalyse homogène :

Lorsque le catalyseur est soluble et appartient à la même phase que le milieu réactionnel.

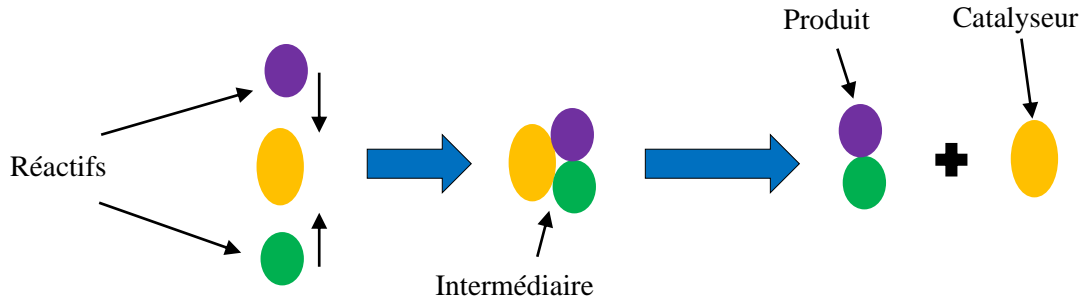


Figure I.3. Schéma simplifié de la catalyse homogène

III.3 Catalyse hétérogène

Le milieu présente deux phases différentes (le catalyseur est insoluble dans le milieu réactionnel).

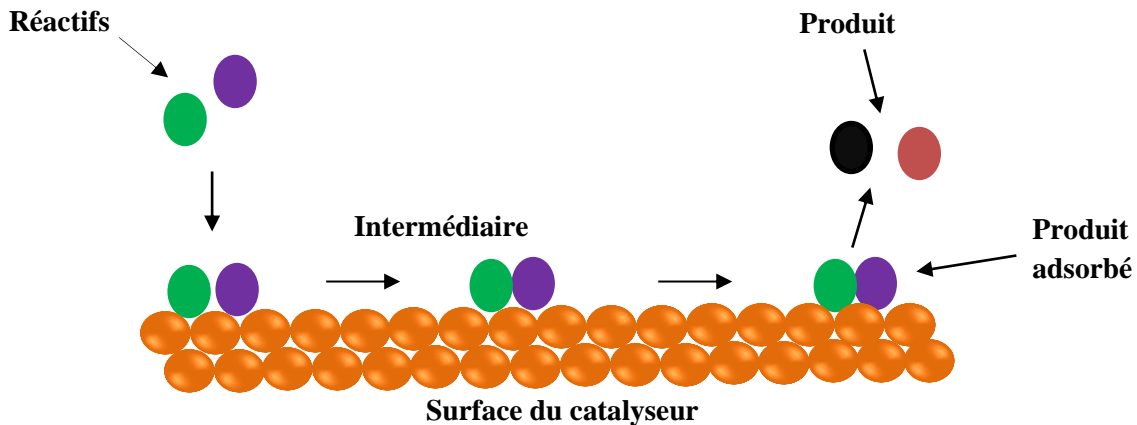


Figure I.4. Schéma simplifié de la catalyse hétérogène

La catalyse hétérogène est très employée industriellement, notamment en pétrochimie (reformage, isomérisation des alcanes, craquage catalytique, synthèse des carburants...), en raffineries on considère que 80% des molécules constituant le pétrole rencontrent un catalyseur avant commercialisation. Elle concerne les réactions dans lesquelles les réactifs ne sont pas dans la même phase que le catalyseur, en général solide. La séparation est donc concrètement facilitée. On peut distinguer trois réactions chimiques du cycle catalytique :

- **Chimisorption** : il s'agit en fait d'une véritable réaction avec formation de liaisons chimiques entre les réactifs et les sites actifs de la surface du catalyseur.
- **Réaction** : il s'agit d'une transformation des espèces chimisorbées.
- **Désorption** : il s'agit de la libération du ou des produits et régénération du catalyseur.

La catalyse hétérogène est très utilisée dans l'industrie, elle joue un rôle dominant et elle représente 80% de l'utilisation industriel, par rapport à la catalyse homogène et la biocatalyse, dans le domaine général des procédés catalytiques comme indiqué sur la **Figure I.5** [20][5][21].

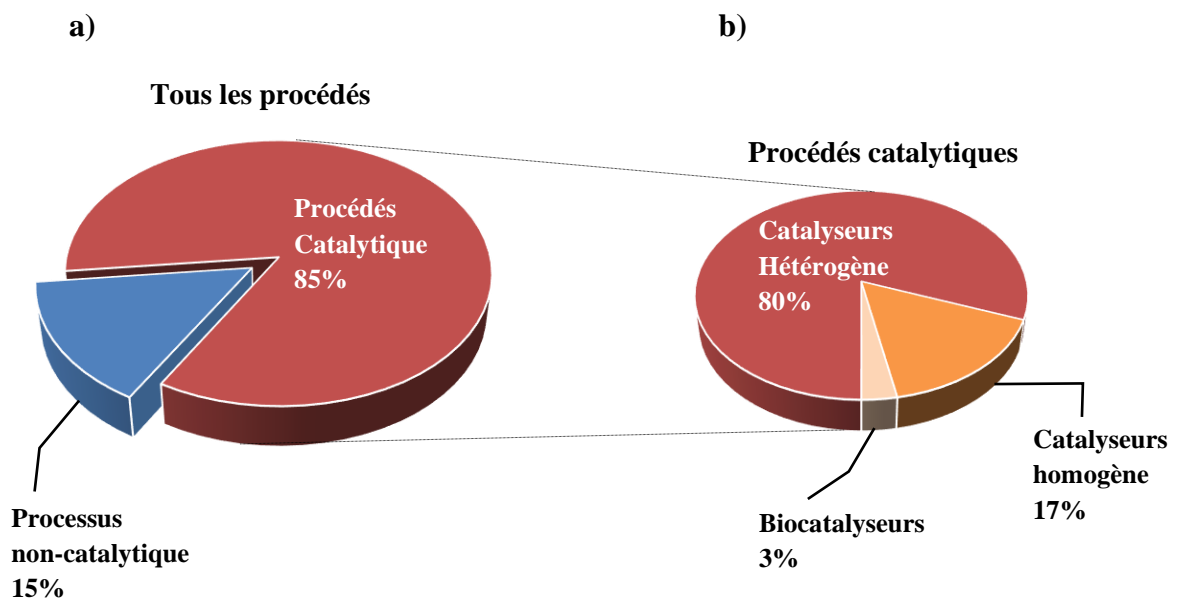


Figure I.5. Diagrammes présentant a) les pourcentages de tous les procédés catalytiques b) la contribution de la catalyse hétérogène par rapport à la catalyse homogène et la biocatalyse.

Dans notre travail nous avons étudié des catalyseurs hétérogènes, nous nous sommes intéressés à leurs préparations et applications.

IV. Propriétés fondamentales des catalyseurs

La qualité et l'adéquation d'un catalyseur à un procédé industriel donné est défini par son activité, sa sélectivité et sa stabilité ; les fabricants et utilisateurs évaluent ces grandeurs par des tests représentatifs dans ce procédé industriel.

IV.1 L'activité

Il est bien connu qu'un catalyseur est utilisé pour activer une réaction chimique. L'activité catalytique est une mesure de la vitesse à laquelle une ou plusieurs transformations chimiques se déroulent en présence d'un catalyseur, c'est-à-dire l'obtention d'une vitesse de réaction élevée qui se traduira par une productivité élevée. L'activité peut être définie en termes de cinétique, elle est présentée en général, par le taux de conversion global du réactif. L'activité est estimée à partir des courbes d'évolution du taux de conversion en fonction du temps de travail. Elle dépend de plusieurs facteurs : la composition chimique du catalyseur, sa méthode de préparation, son état physique de surface et la température de travail. L'utilisation répétée d'un catalyseur diminue son activité jusqu'à l'empoisonnement [10][22][23].

IV.2 Sélectivité

La sélectivité signifie la propriété d'un catalyseur à orienter l'évolution du système réactionnel dans le sens désiré lorsque plusieurs réactions sont possibles qui se traduit par un rendement élevé d'un produit souhaité, c'est-à-dire la capacité du catalyseur à conduire la conversion des réactifs dans un chemin bien défini, un catalyseur est dit sélectif lorsque son action est spécifique. Une sélectivité élevée indique un rendement élevé d'un produit souhaité, tout en bloquant les réactions indésirables, compétitives et consécutives, ainsi il permet la formation d'un seul type de produit alors que la réaction pourrait suivre de nombreux chemins, il permet d'obtenir de bons rendements de produits désirés en favorisant la réaction dans le sens désiré et en réprimant les réactions secondaires considérées comme parasites [12][24][25][23][26].

IV.3 Stabilité

La durée de vie d'un catalyseur est déterminée par sa stabilité chimique, thermique, et mécanique. La stabilité indique que les propriétés du catalyseur ne changeront pas sensiblement pendant le processus catalytique ; une bonne stabilité d'un catalyseur est caractérisée par une très lente évolution des propriétés catalytiques des catalyseurs au cours du temps dans les conditions opératoires de réaction et de régénération. Comme les réactions catalytiques sont, en général, réalisées à haute température, le catalyseur perd sa stabilité à cause de nombreux facteurs [10][23][12][27]:

- Le dépôt de coke sur le catalyseur
- L'attaque des sites actifs par des poisons

- Le frittage des particules métalliques

La durée de vie totale du catalyseur est d'une importance cruciale pour l'économie d'un procédé, et pour choisir un catalyseur il faut suivre l'ordre des propriétés suivantes : Sélectivité > Stabilité > Activité [10].

V. Types de catalyseurs

V.1 Catalyseurs supportés

Les catalyseurs supportés se présentent sous la forme d'un solide finement divisé, ayant une grande surface spécifique, renfermant des éléments métalliques oxydés ou non, Cette surface spécifique est dépendante des propriétés remarquables de granulométrie et/ou de porosité interne des supports utilisés, il est constitué d'une ou plusieurs espèces métalliques réparties, il comporte une matrice (ou support) inorganique servant d'ossature qui contient la phase active [28].

Très souvent, l'activité des catalyseurs est liée à la morphologie du support. Les interactions du métal avec le support permettent au métal d'acquérir une certaine stabilité à l'état dispersé et d'augmenter ainsi sa surface active disponible [29].

V.1.1 Propriétés des supports

L'efficacité d'un catalyseur dépend de certaines caractéristiques géométriques et mécaniques [29][30] :

V.1.1.1 Caractéristiques géométriques du support :

Il doit :

- Offrir une surface et une porosité convenables pour permettre au métal de bien se disperser et d'éviter le phénomène de diffusion dans les pores.
- Permettre le passage des gaz sans accroissement exagéré de la contrepression

V.1.1.2 Caractéristiques mécaniques du support :

Il doit posséder une bonne résistance aux chocs thermiques et à l'usure par frottements.

V.1.1.3 Nature du support

Quatre types de supports sont le plus souvent rencontrés :

- Les grains d'un oxyde [29][31] ou de plusieurs oxydes mélangés, de forme sphérique ou cylindrique (alumine, silice, cérine, titane...)
- Les monolithes céramiques, à base de cordiérites, ou métalliques, comportant une multitude de petits canaux parallèles généralement de section carrée (structure sous forme de nid d'abeilles).
- Les charbons et principalement les charbons actifs appelés ainsi parce qu'ils subissent un traitement thermique qui leur confère une porosité très développée.
- Les argiles, la bentonite naturelle ou la bentonite modifiée (Les argiles sont caractérisées par des grains ayant une taille environ de 2 μm qui s'agglomèrent pour donner des agrégats polycristallins) [32][33] sont utilisés comme support dans différentes applications.

V.1.2 Le choix du support

Le choix du support est un paramètre essentiel selon les spécificités du catalyseur recherché. Le choix est donc un élément clé et très important comme l'a détaillé Satterfield (1980).

Le choix de ce dernier peut être motivé par plusieurs critères liés à ses propriétés intrinsèques (porosité, résistance mécanique, surface spécifique) que nous devons prendre en considération pour procéder à la fabrication d'un catalyseur supporté, ainsi qu'aux contraintes liées à ses applications industrielles (nature de la réaction). Les principales caractéristiques d'un support sont les suivantes :

- Sa stabilité structurelle dans les conditions réactionnelles. Il s'agit ici de préserver les propriétés du catalyseur après les étapes de réaction et de régénération/activation.
- Son activité catalytique dans les conditions réactionnelles.
- La nature chimique. Il s'agit ici des caractères acide ou basique des supports dépendant des traitements physiques ou chimiques qu'ils ont subit et de la présence des impuretés dans le support. Les caractères acide ou basique affectent l'activité du catalyseur supporté.
- Les propriétés mécaniques. Elles incluent la dureté du matériel et la résistance à l'attrition.

- Le caractère élevé de sa surface spécifique, la porosité, le diamètre moyen et la distribution de tailles des pores ce qui permet souvent d'augmenter l'activité catalytique du fait de l'accroissement de la surface de contact.
- Obtenir un catalyseur aussi sélectif.
- Être économiquement rentable, facteur non négligeable pour une production à grande échelle
- Être reproductible.

Les supports de catalyseurs les plus usités sont les alumines, les zéolithes, silices, aluminosilicates, oxydes de titane, de zircon ou de cérium et les charbons actifs.

Tableau I.1. Exemples de quelques supports monométalliques et bimétalliques

Support Monométallique	Support Bimétallique	Surface Spécifique (m ² /g)	Référence
γ -Al ₂ O ₃ (Alumine)	--	250	[34]
Al ₂ O ₃	--	248	[35]
SiO ₂	--	688	[36]
La ₂ O ₃	--	10,4	[37]
CeO ₂	--	53	[38]
Y ₂ O ₃	--	42,8	[39]
Cr ₂ O ₃	--	51,4	[40]
ZrO ₂	--	55	[37]
MgO	--	94	[41]
--	MgO-Al ₂ O ₃	65	[41]
--	CeO ₂ -Al ₂ O ₃	143	[42]
--	ZrO ₂ -Al ₂ O ₃	217	[43]
--	ZrO ₂ -Y ₂ O ₃	200	[44]
--	CeO ₂ -ZrO ₂	62,7	[45]
--	La ₂ O ₃ -Zr ₂ O ₃	53	[37]

V.1.2.1 La phase active

La phase active se définit essentiellement par sa composition chimique et peut être décrite de manière classique par les concepts de taux de couverture et de dispersion [46], c'est

la substance qui, du fait de ces propriétés acido-basiques ou d'oxydoréduction est responsable de l'activité catalytique d'un catalyseur dans une réaction donnée. Dans la mesure où les catalyseurs solides doivent adsorber des molécules gazeuses et activer certaines de leurs liaisons par des transferts électroniques, une corrélation directe entre la nature chimique de l'agent actif, ses propriétés électroniques et l'application recherchée a pu être établie. Par exemple : il a été montré que certains métaux (comme Au, Ni, Mn, Cu et l'Ag) ont une activité catalytique marquée en hydrogénation [47][48][49][50][51][52][53][54]. N'importe quel métal ne catalyse pas n'importe quelle réaction, on parle d'activité et de spécificité d'un catalyseur.

a) Taux de couverture

Le taux de couverture est basé sur la théorie d'adsorption d'un composé sur une surface d'un solide donné dont le cas le plus connu est l'adsorption d'un gaz à la surface d'un solide donné tel que montré par le modèle de Langmuir. Dans le cas d'un catalyseur supporté, la molécule de la phase supportée joue le rôle de l'adsorbat. A faible concentration en phase supportée, une surface importante de support demeure non recouverte (taux de couverture faible) alors qu'à grande concentration, on observe une saturation de cette surface, d'où un taux de couverture élevé. En principe, le taux de couverture est un rapport sans dimension et il est exprimé en nombre d'atomes par unité de surface (nm^{-2})

b) Dispersion

Le terme de « dispersion » désigne la fraction des atomes métalliques accessibles aux réactifs, autrement dit les sites actifs, donc il est exprimé par le rapport entre le nombre de sites de surfaces accessible : cations ou atomes métalliques par exemple, et le nombre total de sites de surface possibles. L'avantage de cette définition est la possibilité (par exemple sur les catalyseurs métalliques supportés) de mesurer expérimentalement la dispersion, par l'absorption de molécules spécifiques. C'est notamment le cas lors de réduction en température programmée par adsorption de l' H_2 sur des catalyseurs d'oxydes métalliques supportés : On mesure la quantité d' H_2 nécessaire pour réduire la totalité des oxydes métalliques supportés, en fonction de la température. Selon cette définition, un catalyseur supporté 100% dispersé, apparaîtra comme une monocouche uniforme de sites actifs composée d'espèces totalement isolées. Une dispersion élevée est très vivement recherchée.

La dispersion de la phase métallique au sein du support poreux est une caractéristique importante d'un catalyseur supporté. En effet, selon le type de réaction catalytique visée, la localisation de la phase active peut jouer un rôle important. Dans le cas de

réactions qui ont une vitesse très élevée la dispersion maximale de la phase active joue un rôle est très recherchée. En effet, en dehors des critères liés à la nature de la dispersion et de la répartition des espèces métalliques, l'effet du support dans le processus réactionnel est très important. Ainsi, on peut distinguer deux cas :

- **Catalyseurs supportés bifonctionnels** [55][56] :

Dans ce cas, en plus de la phase active le support joue un rôle actif aussi ; il est alors important d'obtenir un degré d'intimité optimal entre le métal et la surface du support à développer, de manière à favoriser les phénomènes de transferts d'une fonction catalytique à l'autre. La répartition du métal doit être homogène tant à l'échelle macroscopique que microscopique.

- **Catalyseurs supportés monofonctionnelles** [57]:

Dans ce cas, le support est catalytiquement inerte et c'est la phase active qui joue un rôle actif. Si on obtient une dispersion élevée en général c'est l'objectif à rechercher ; en revanche une répartition homogène dans le support n'est plus obligatoirement un facteur favorable.

La nature de la répartition de la phase active est très importante, elle dépend du système réactionnel, le type et les propriétés du support utilisé dans la réaction, la nature du sel précurseur et les différentes étapes de synthèse du catalyseur.

V.1.2.2 Promoteur

La reconnaissance de l'importance des promoteurs dans la catalyse hétérogène est apparente depuis que les catalyseurs ont été utilisés pour la première fois dans des processus industriels, plusieurs revues scientifiques ont démontré l'utilisation des promoteurs, trois revues ont examiné en détail le rôle des promoteurs dans trois réactions de synthèse de gaz, à savoir la synthèse d'ammoniac, la synthèse de Fischer-Tropsch et la réaction de Water-Gas Shift. [58].

Le rôle des promoteurs ou des modificateurs est d'améliorer la sélectivité en modifiant la surface active du catalyseur de telle sorte que le nombre de chemins de réaction offerts aux molécules adsorbées diminue et qu'un chemin de réaction sélectionné domine. Un promoteur est un additif ajouté au catalyseur lorsque le catalyseur est préparé, un modificateur modifie la sélectivité et l'activité en introduisant le co-adsorbant pendant la réaction de la phase gazeuse ou liquide. Pour plus de commodité, nous désignerons les deux en tant que promoteurs. La manière la plus générale de distinguer ces additifs est de les décrire comme des promoteurs

structurels ou bifonctionnels. Les promoteurs structurels agissent principalement parce qu'ils affectent la chimie de l'état solide de la surface métallique catalytiquement active. Ils ne participent pas eux-mêmes à l'événement catalytique. Ceci est différent pour les promoteurs bifonctionnels. Ensuite, les complexes d'adsorption entre les fragments de molécules d'adsorbat et les atomes promoteurs jouent un rôle essentiel. Bien sûr, cette schématisation est idéale et en réalité, le rôle structurel et bifonctionnel peut se produire ensemble. Si l'on souhaite développer une théorie quantique-chimique de la promotion des métaux, il est essentiel d'être conscient des phénomènes chimiques très différents qui sont contenus dans le concept de promotion du catalyseur métallique [59].

V.2 Catalyseurs de structures bien définies

L'insertion de la phase métallique dans une structure bien définie peut augmenter aussi bien la dispersion de l'espèce active dans un catalyseur. Les structures bien définies, les plus couramment utilisées comme catalyseurs dans différentes transformations catalytiques sont : hydrotalcite double lamellaire [60][61][62][63][64], pérovskite [65][66][67], pyrochlore $A_2B_2O_7$ [68][69][70][71], spinelle [72][73][74], solution solide de type AO-BO [75][76][77][78] où A et B sont des éléments compatibles (rayons très proche et mêmes degrés d'oxydation) ou la structure hexa-aluminates substituée $M_I M_{II} Ni Al_{11} O_{19}$ [79][80][81] (où M_I peut être un cation de valence +1, +2 ou +3 et M_{II} peut être un métal du groupe VIII). L'interaction efficace entre les différents éléments de la structure des catalyseurs permet de limiter la désactivation ou le frittage de la phase active donc la diminution de la formation du coke.

Plusieurs avantages de l'interaction de l'espèce active dans des structures bien définies des catalyseurs [82], tels que :

- La bonne répartition de l'espèce active d'une manière assez homogène dans la structure, donc une bonne dispersion, ce qui génère les phénomènes de dilution.
- L'interaction de l'espèce active avec la structure du catalyseur est forte, donc moins mobile qu'à la surface d'un support classique.
- La structure sert de réservoir à l'espèce active qui peut s'activer progressivement par une réduction in-situ conduisant à l'obtention des sites métalliques bien dispersés. Cette bonne dispersion est le résultat de fortes interactions existant entre les différents éléments de la structure.

Donc ces propriétés permettent de limiter la formation de gros agrégats de l'espèce active et par conséquent de diminuer la formation du coke.

V.2.1 La structure hydrotalcite HDL

V.2.1.1 Historique

L'hydrotalcite (**figure I.6 (a)**) est un minéral en couches naturel, appartient à une classe de composés lamellaires inorganiques à caractère basique avec une forte capacité à l'insertion d'anions, découvert en Suède en 1842, de formule chimique : $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [83][84][85][86]. Le nom hydrotalcite est dérivé de la ressemblance avec le talc ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) et de la forte teneur en eau du minéral. L'hydrotalcite c'est un hydroxyde de carbonate de magnésium et d'aluminium qu'on trouve dans la nature sous forme de plaquettes feuilletées, masses fibreuses ou tordues [87]. A la même période, un autre mélange d'hydroxyde de carbonate de magnésium et de fer a été trouvé, il est appelé pyroaurite (**Figure I.6 (b)**) à cause d'une ressemblance à l'or lors du chauffage [88].

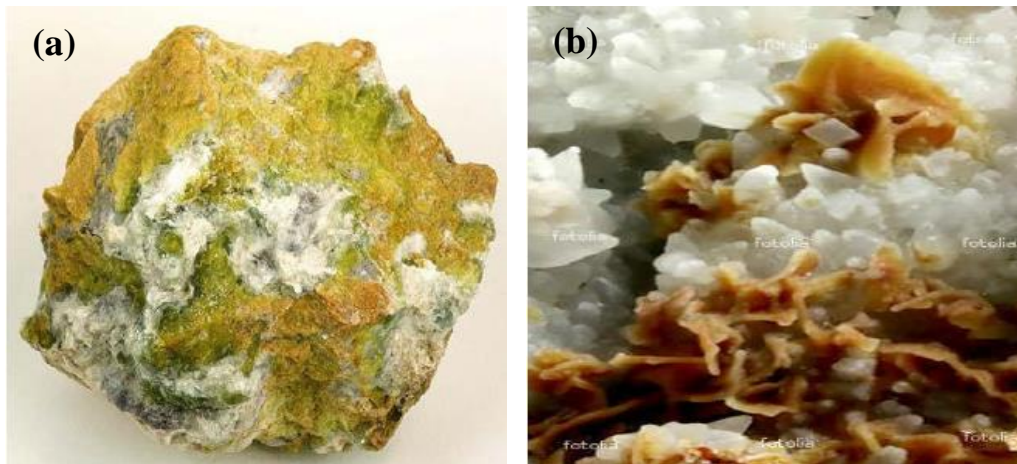


Figure I.6. (a) Hydrotalcite, (b) Pyroaurite

- En 1915, la première formule de l'hydrotalcite [$\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$] a été établie et présentée par E. Manasse et les résultats de la DRX réalisés par Aminoff et al ont montré l'existence de polytypes d'hydrotalcites (voir le **Tableau I.3** et **I.6 (b)**) [89][90].
- En 1942 Feitknecht [91] synthétisa une série de composés ayant la structure de l'hydrotalcite et leur donna le nom « structure à double couche » ceci signifie que ces composés synthétiques étaient formés d'une couche d'hydroxyde d'un cation

intercalée avec une couche de l'autre cation. Cette hypothèse a été rejetée catégoriquement par Allmann et al [92].

- Taylor [93] après avoir effectué une étude cristallographique sur un monocristal constata que les deux cations étaient localisés dans la même couche et que les ions carbonates et les molécules d'eau étaient logées entre les couches.
- Ce n'est qu'au début des années 70 que les premières applications dans des domaines tels que la catalyse ou l'échange d'ions ont été proposées pour les composés hydrotalcites.
- En 1971, Miyata et Coll publièrent les premiers travaux sur les hydrotalcites utilisées comme catalyseurs basiques.
- En 1975, Bröcker et Kaempfer, puis Miyata en 1977, utilisèrent ces composés comme catalyseurs d'hydrogénation.

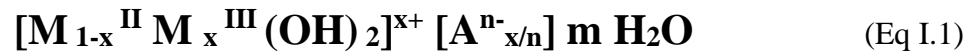
V.2.1.2 Description structurale et composition des HDL

Les HDL sont des phases lamellaires hydroxylées et hydratées d'origine naturelle ou synthétique dont la structure est isomorphe à celle de l'hydrotalcite naturelle $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ [94].

L'hydrotalcite est un hydroxycarbonate mixte de magnésium et d'aluminium, qui est dérivé de la structure brucite, c'est-à-dire l'hydroxyde de magnésium $Mg(OH)_2$. Les couches d'hydrotalcite sont constituées d'unités octaédriques dans lesquelles un cation divalent ou trivalent est placé au centre d'un octaèdre et six groupes OH^- sont placés dans les coins de l'octaèdre (**Figure I.7**). De même que dans la brucite, les unités octaédriques sont liées par des bords, formant ainsi des couches parallèles. Selon la disposition des couches, la structure d'hydrotalcite peut avoir une symétrie rhomboédrique ou hexagonale, dans laquelle la cellule unitaire est constituée de trois et deux couches d'hydrotalcite, respectivement. Pour les hydrotalcites naturelles et synthétiques, la symétrie rhomboédrique est plus courante [94][84].

La substitution des cations divalents Mg^{2+} par des cations trivalents Al^{3+} est possible (en raison de leurs rayons ioniques similaires) et génère un excès de la charge positive, l'électroneutralité du système est alors assurée par la présence d'anions échangeables (A^{n-}) accompagnés par des molécules d'eau (mH_2O). La cohésion de la structure résulte, d'une part d'interactions électrostatiques entre les feuillets métalliques oxygénés et les anions, et d'autre part d'un réseau de liaisons hydrogène s'établissant entre les molécules d'eau, les anions interlamellaires et les groupements hydroxyles des feuillets [94][87].

La formule chimique générale des HDLs est présentée sous la forme [84] :



Où :

Tableau I.2. Explication de la formule des HDL

L'espèce	Signification
$[\text{M}_{1-x}^{\text{II}} \text{M}_x^{\text{III}} (\text{OH})_2]^{x+}$	représente les feuillets de type Brucite.
$[\text{A}^{n-}_{x/n}] m \text{H}_2\text{O}$	représente le domaine interlamellaire
M^{II} et M^{III}	représentent les cations divalents et trivalents respectivement (Mg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} ...), (Al^{3+} , Ga^{3+} , Ti^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} ...)
A^{n-}	Représente l'anion de compensation intercalé de valence (n-) situé dans l'espace interfoliaire comme : Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} ...etc.
n	la charge d'anion
m	Le nombre de molécule d'eau
x	la fraction du cation trivalent dans la structure

Cette formule est souvent abrégée par $[\text{M}^{\text{II}}\text{-M}^{\text{III}}\text{-X}]$: $[\text{Mg-Al-CO}_3]$ ou même $[\text{M}^{\text{II}}\text{-M}^{\text{III}}]$: $[\text{Mg-Al}]$ qui fait référence à la structure indifféremment de la nature de l'anion interlamellaire [84].

- $\text{X} = \text{M}^{\text{III}}/(\text{M}^{\text{II}} + \text{M}^{\text{III}})$
- $\text{X} = 1/(1 + \text{R}) = \text{M}^{\text{III}}/(\text{M}^{\text{II}} + \text{M}^{\text{III}})$
- **m** : le nombre de molécule d'eau avec $\text{m} = 1 - 3/x$
- Le rapport (R) varie généralement entre 1 et 5, avec $\text{R} = \text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}} = (1-x)/x$.

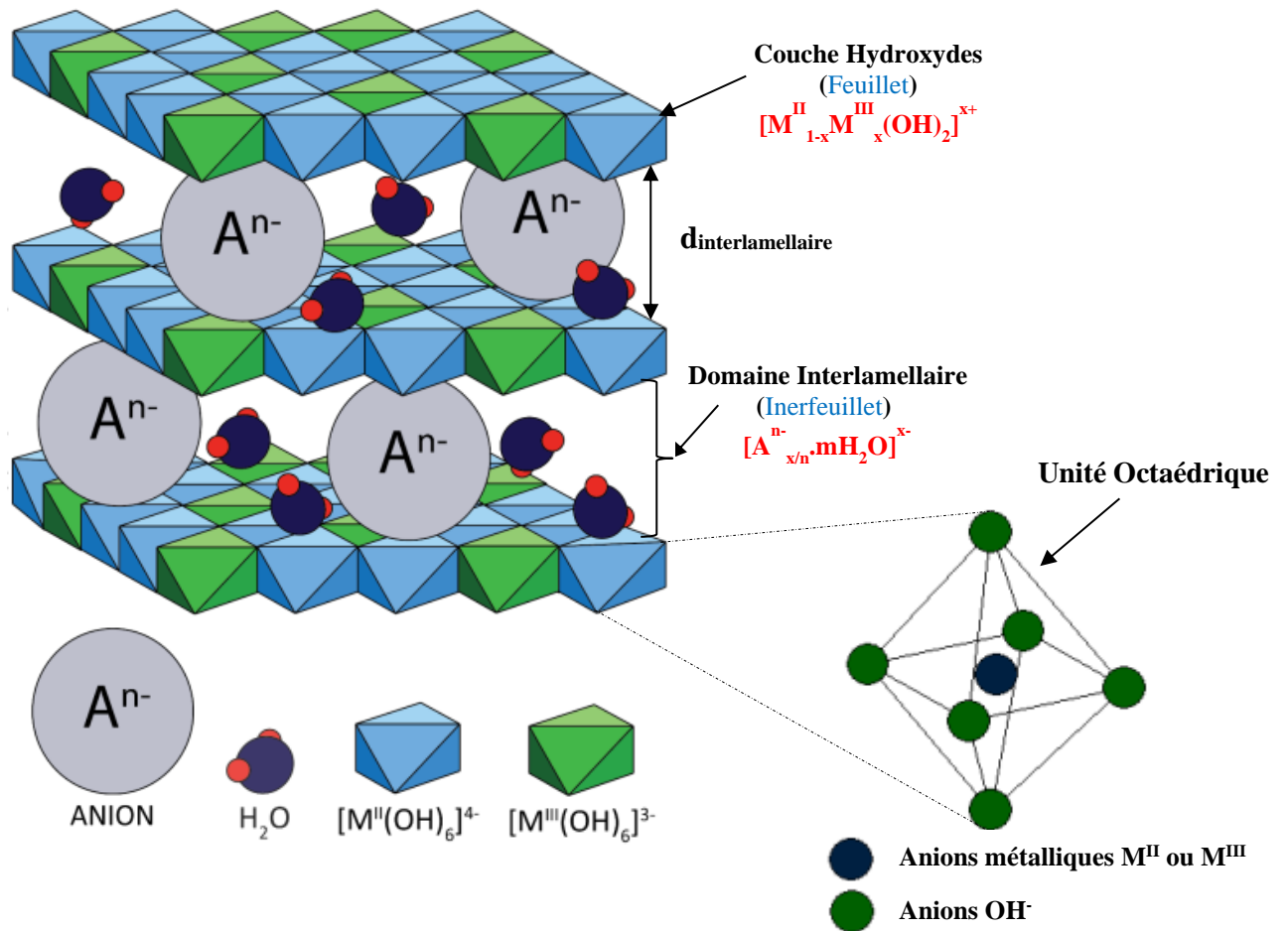
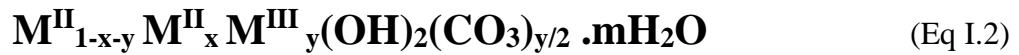


Figure I.7. Représentation de la structure de matériaux type HDL [95].

Tableau I.3. Différentes combinaisons cationiques possibles au sein des phases HDL [84]

M^{II}/M^{III}	Al^{3+}	Ga^{3+}	Sc^{3+}	Cr^{3+}	Mn^{3+}	Fe^{3+}	Co^{3+}
Mg^{2+}	X	X	X	X	X	X	X
Ca^{2+}	X	X	X			X	X
Mn^{2+}	X						
Fe^{2+}	X					X	
Co^{2+}	X	X		X		X	X
Ni^{2+}	X	X		X	X	X	X
Cu^{2+}	X			X		X	
Zn^{2+}	X	X		X		X	X

On peut aussi signaler également, il est possible de préparer des phases HDL dont les feuillets contiennent plus de deux cations métalliques différents, prenant l'exemple des HDL tri-métallique, la formule est la suivante [96] :



a) Les paramètres de maille HDL

Les HDL, cristallisant en symétrie rhomboédrique ou hexagonale sont donc généralement décrits dans une maille hexagonale de paramètres **a** et **c**. Ces paramètres dépendent de la nature des cations divalents et trivalents (donc leur rayon ionique), et correspondent à la périodicité dans le plan et l'empilement des feuillets. Le paramètre « **c** » correspond à trois fois de la distance réticulaire « **d** » entre deux feuillets hydroxylés (**c** = **3** × **d**₀₀₃) avec la distance interfoliaire (**d**_{hkl} = **d**₀₀₃ = **2** × **d**₀₀₆ = **c**/**3**) et « **a** » correspond à la distance entre les deux cations métalliques voisins et deux hydroxyles situés du même côté du feuillet, il est défini à partir de la distance réticulaire **d**₁₁₀ (**a** = **2** × **d**₁₁₀). Quelques exemples sont illustrés dans le **Tableau I.4** [94][84][97].

Tableau I.4. Caractéristiques structurales de quelques argiles anioniques [94][84][97].

Nom	Composition chimique	Paramètres		Symétrie
		a(Å)	c(Å)	
Hydrotalcite	Mg ₆ Al ₂ (OH) ₁₆ CO ₃ .4 H ₂ O	3,05	22,8	3R
Manasseite	Mg ₆ Al ₂ (OH) ₁₆ CO ₃ .4 H ₂ O	3,10	15,6	2H
Stichtite	Mg ₆ Cr ₂ (OH) ₁₆ CO ₃ .4 H ₂ O	3,10	23,4	3R
Desautelsite	Mg ₆ Mn ₂ (OH) ₁₆ CO ₃ .4 H ₂ O	3,11	23,4	3R
Pyroaurite	Mg ₆ Fe ₂ (OH) ₁₆ CO ₃ ⁻⁴ .5 H ₂ O	3,11	23,4	3R
Sjögrenite	Mg ₆ Fe ₂ (OH) ₁₆ CO ₃ ⁻⁴ .5 H ₂ O	3,11	15,61	2H
Takovite	Ni ₆ Al ₂ (OH) ₁₆ (CO ₃ ,OH) .4 H ₂ O	3,03	22,6	3R
Reevesite	Ni ₆ Fe ₂ (OH) ₁₆ CO ₃ .4 H ₂ O	3,08	23,4	3R
Barbertonite	Mg ₆ Cr ₂ (OH) ₁₆ CO ₃ .4 H ₂ O	3,10	15,6	2H
Honnessite	Ni ₆ Fe ₂ (OH) ₁₆ SO ₄ .4 H ₂ O	3,08	26,0	-
Iowaite	Mg ₆ Fe ₂ (OH) ₁₆ Cl ₂ .4 H ₂ O	3,12	24,3	3R
Meixnerite	Mg ₆ Al ₂ (OH) ₁₆ (OH) ₂ .4 H ₂ O	3,04	22,9	3R

b) Composition de feuillet : Nature des cations M^{II} et M^{III}

Les feuillets les plus couramment synthétisés sont à base de magnésium Mg²⁺ et d'aluminium Al³⁺, comme dans l'hydrotalcite naturelle. Cependant, d'autres métaux peuvent être associés [98].

Le rayon ionique r (nm) est très important. Les cations qui peuvent conduire à la formation des HDLs et qui sont capables de se substituer au magnésium et de s'insérer dans les espaces placés au centre des octaèdres formés par les groupements hydroxyles dans les couches de type brucite sont regroupés dans le (Tableau I.5) [94][99].

Tableau I.5. Quelques cations (M^{II} et M^{III}) utilisés dans l'élaboration des HDL en fonction de leurs rayons ioniques [94][84].

Cation	Rayon ionique (nm)								
M ⁺	Li ⁺ 0,06								
M ²⁺	Be ²⁺ 0.030	Mg ²⁺ 0.065	Cu ²⁺ 0.069	Ni ²⁺ 0.072	Co ²⁺ 0.074	Zn ²⁺ 0.074	Fe ²⁺ 0.076	Mn ²⁺ 0.080	Ca ²⁺ 0.098
M ³⁺	Al ³⁺ 0.050	Ga ³⁺ 0.062	Ni ³⁺ 0.062	Co ³⁺ 0.063	Fe ³⁺ 0.064	Mn ³⁺ 0.066	Cr ³⁺ 0.069	V ³⁺ 0.074	In ²⁺ 0.080
M ⁴⁺	Ti ⁴⁺ 0.068	Sn ⁴⁺ 0.071	Zr ⁴⁺ 0.080						

Les rayons ioniques sont dans la gamme de 0,065-0,80 nm pour les cations divalents et 0,062-0,69 nm pour les cations trivalents, avec l'exception notable pour Al²⁺ : 0,053 nm [99].

c) Le rapport M^{II}/M^{III} et les valeurs de x

Dans les minéraux naturels de type hydrotalcite, le rapport M^{II}/M^{III} est souvent proche de 3, ce qui correspond à une valeur de x=0,25, elle est défini par le rapport suivant :

$$x = \frac{M^{III}}{(M^{II} + M^{III})} \quad (\text{Eq I.3})$$

Pour les composés HDL synthétiques, l'obtention d'une structure hydrotalcite est possible pour les valeurs de x qui sont généralement comprises entre 0,20 < x < 0,33 (2 < R =

$M^{II}/M^{III} < 4$) [84][94]. Cependant, des synthèses d'HDL ont été réussies avec des valeurs de x comprises entre $0,1 < x < 0,5$ ($1 < R = M^{II}/M^{III} < 9$) également ont été reportées [94][99].

d) Nature des anions interlamellaires (A^{n-})

L'espace interfeuille est défini par la nature des anions qui le constituent. A priori, il n'y a pas de limite théorique à l'intercalation de tous les types d'anions dans la structure HDL. Comme de nombreux éléments du tableau périodique peuvent former des espèces anioniques, Cependant, il faut que :

- Ceux-ci soient stables dans les conditions opératoires.
- Qu'il n'y ait pas de contrainte géométrique.

Une grande variété d'espèces anioniques peut s'insérer dans l'espace interfeuille. Les familles d'anions suivantes ont été intercalées [94][84][97]:

- Des anions inorganiques tels que: F^- , Cl^- , Br^- , I^- , $(ClO_4)^-$, $(NO_3)^-$, $(ClO_3)^-$, $(IO_3)^-$, OH^- , $(CO_3)^{2-}$, $(SO_4)^{2-}$, $(S_2O_3)^{2-}$, $(WO_4)^{2-}$, $(CrO_4)^{2-}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$...etc.
- Des hétéropolyacides tels que : $(PMo_{12}O_{40})^{3-}$, $(PW_{12}O_{40})^{3-}$...etc.
- Des acides organiques : adipique, oxalique, succinique, malonique ...etc.

Le tableau suivant regroupe quelques anions de compensation en fonction de leur valeur de « c » [94]. L'épaisseur du domaine interlamellaire semble augmenter avec la taille de l'anion de compensation.

Tableau I.6. Quelques anions de compensation utilisés dans le domaine interlamellaire

Anion	OH^-	$(CO_3)^{2-}$	F^-	Cl^-	Br^-	I^-	$(NO_3)^-$	$(SO_4)^{2-}$	$(ClO_4)^-$
c (Å)	7,55	7,65	7,66	7,86	7,95	8,16	8,79	8,58	9,20

V.2.1.3 Les propriétés des HDL

Plusieurs propriétés physico-chimiques des matériaux HDL, parmi lesquelles on peut citer [87][99][94]:

- Des propriétés basiques des hydrotalcites contenant des cations différents apparaît comme liées à l'électronégativité de ces cations. Les oxydes mixtes formés par les HDL présentent encore plus de basicité.

- Les HDL possèdent une surface spécifique importante, les valeurs de la surface spécifique des HDL non calcinés, en littérature, varient entre 50 – 80 m²/g alors qu'elles dépassent 200 m²/g pour les phases calcinées.
- Les HDL présentent une bonne capacité d'échange anionique (CEA) qui permettent l'intercalation d'une grande variété d'anions organiques et inorganiques, généralement supérieure à celle montrée par les argiles cationiques, et varie entre 2 et 4 mmole/g.
- Les HDL présentent ce que l'on appelle l'effet mémoire, consistant en la capacité de la reconstruction par hydratation de leur structure d'origine après calcination à des températures modérées (<500°C).
- Les HDL présentent une diversité des méthodes de synthèse et plusieurs applications.
- Les HDL présentent une stabilité chimique et thermique intéressantes.
- La calcination des HDL conduit à leur déshydratation puis à la déshydroxylation et décarboxylation qui s'accompagne de l'effondrement de la structure lamellaire (elle peut conduire aux oxydes mixtes comme les spinelles et les solutions solides).

Les HDL se distinguent par une chimie très riche due à des combinaisons très variées d'éléments chimiques. Cette diversité chimique permet d'envisager un spectre particulièrement large de propriétés chimiques. En effet les HDL trouvent place dans beaucoup d'applications environnementale, médecine, pharmaceutique, catalyse, adsorption...etc telles que la réaction d'hydrogénation, reformage à sec du méthane, antiacide, échangeur ionique, traitement des eaux...etc [94].

V.2.2 La structure spinelle AB₂O₄

La structure spinelle a été déterminée pour la première fois par Bragg (1915) et Nishikawa (1915) [100][101][102]. Une description détaillée a été donnée par différents auteurs [103][104][105]. Les spinelles sont des oxydes dont la structure cristalline est celle du minéral (Mg²⁺) (Al³⁺)₂O₄ (**Figure I.7**), le tout premier spinelle naturelle connu sert de référence à la description de la structure. La formule générale d'un spinelle est AB₂O₄, avec A et B représentent les cations divalents et trivalents respectivement, tels que : Mn, Zn, Fe, Ni, Mg, Al, Cr, Ti et Si [106], les ions oxygénés forment approximativement un assemblage de type cubique compact à faces centrées, les cations occupent des sites octaédriques de ces assemblages (**Figure I.8**), mais on peut trouver quelques autres atomes tels que : F, S, Se, Te. La structure du spinelle est cubique avec des sites tétraédriques occupés par le cation A et des

sites octaédriques occupés par le cation B (**Figure I.8**). La maille unitaire est une maille rhomboédrique contenant deux groupes AB_2O_4 . Le cation 1 peut être de valence +2, +4, +6 et B de valence +3, +2, +1 [107]. Le spinelle a un réseau de Bravais cubique à faces centrées. Toutefois, les spinelles montrent un certain désordre au niveau de la position des cations ; d'où la notion de spinelle normale et spinelle inverse. Une des conditions à respecter dans le choix des cations est l'électroneutralité de l'ensemble.

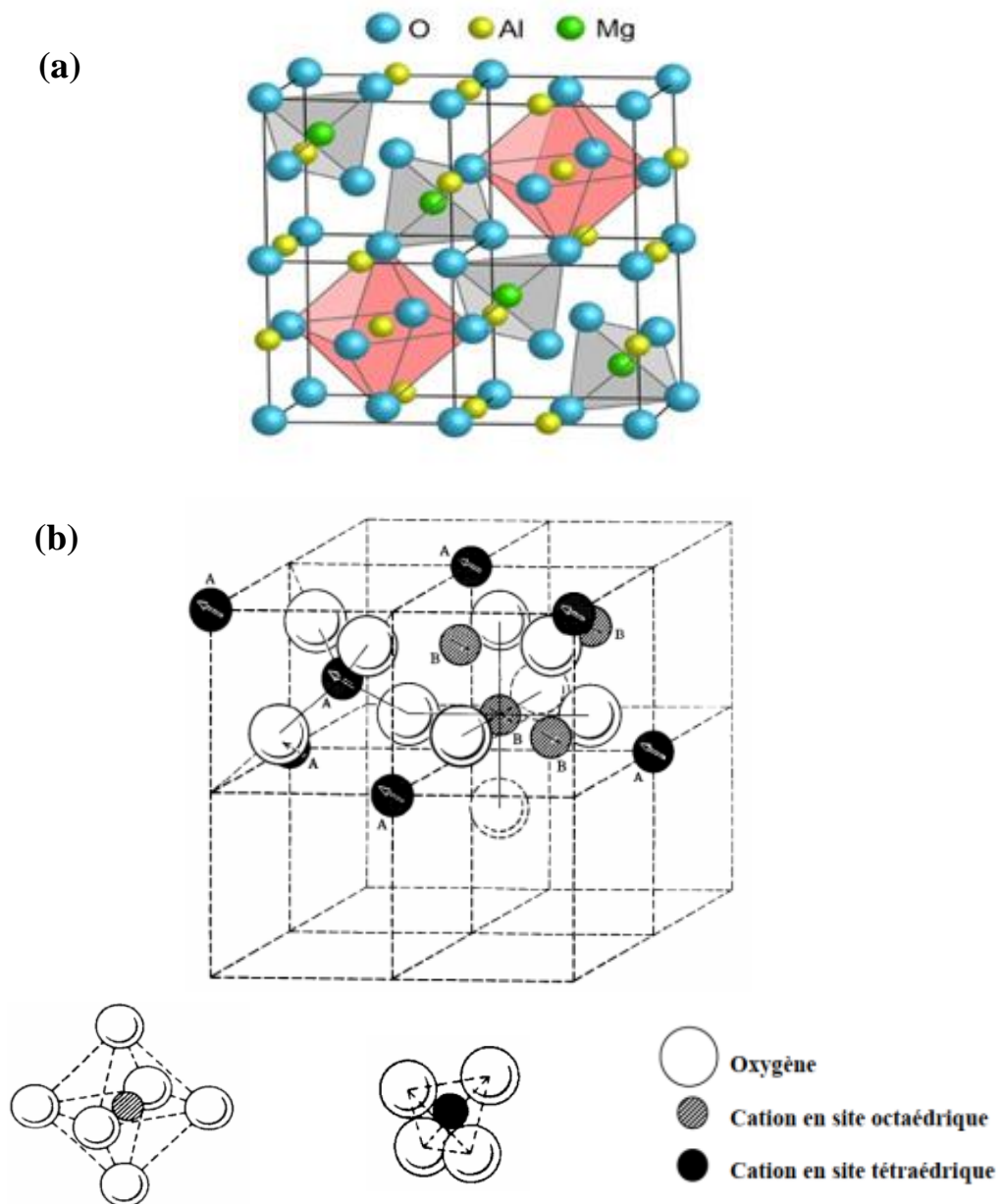


Figure I.8. Structure cristalline du spinelle $MgAl_2O_4$ [106] (a), Maille élémentaire d'une structure spinelle montrant les positions des ions dans deux cubes adjacents (b) [108].

Le spinelle $MgAl_2O_4$ a souvent été utilisé comme support pour certains catalyseurs et particulièrement le Ni [109][110]. On retrouve aussi d'autres types de spinelle utilisés comme supports de Ni dont le $NiLaSr_2O_4$, $CaAl_2O_4$ pour le reformage du méthane [108]. Plusieurs types de spinelles aussi ont été étudiés dans différentes applications dont $Ni/MgAl_2O_4$, $Ni/MgAl_2O_4$, $Rh-Ni/MgAl_2O_4$, $Ni-Ce/MgAl_2O_4$, $Ni/MeAl_2O_4-MgAl_2O_4$ ($Me = Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mg$) [110][111][112][113][114]. Autre que l'utilisation des spinelles comme support catalytiques les spinelles sont aussi employés comme catalyseurs massiques. En effet plusieurs recherches portent sur l'utilisation de spinelles préparés selon des quantités stœchiométriques ; on retrouve des travaux sur des catalyseurs dont $ZnAl_2O_4$, $ZnFe_2O_4$, $ZnCo_2O_4$, $FeCr_2O_4$, $MgFe_2O_4$, $NiAl_2O_4$, $MgFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$, CuX_2O_4 ($X = Fe, Mn, Al, La$) [18][109][115][116][117].

V.2.3 La structure pyrochlore $A_2B_2O_7$

Les pyrochlores sont des oxydes métalliques complexes et thermiquement stable [118][119] avec une formule générale de $A_2B_2O_7$ (**Figure I.9 (a)**), avec A représente un métal d'un indice de coordination égal à 8, comme Ca, Sr, Sn, Pb, Bi, Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu et B représente des métaux avec un indice de coordination égal à 6 tels que Sn, Ti, Nb, Ta, Zr, Hf, Ru, Ce. Le cation A possède un état d'oxydation de +2 ou +3, et le cation B possède un état d'oxydation correspondant à +5 ou +4. Par conséquent, pour un composé $A_2B_2O_7$ typique, les cations métalliques posséderont un état de valence total de +14, qui sera équilibré par sept réseaux de l'anion O_2^- . Il a été rapporté que la structure de la phase cristalline stable d'un composé $A_2B_2O_7$ est déterminée par le rapport des rayons r_A/r_B [118].

Si le rapport entre les deux rayons r_A/r_B est dans la gamme de 1,46 à 1,78, une phase de pyrochlore ordonnée sera formée qui appartient au groupe spatial de Fd-3m. Comme le montre la (**Figure I.9**), la structure de la phase de pyrochlore ordonnée peut être décrite comme une fluorite défectueuse ordonnée, dans laquelle 1/8 des anions d'oxygène sont inoccupés [118]. Les composés types pyrochlores ont attiré une attention croissante en tant que catalyseurs en raison de leur structure ouverte, de leur bonne stabilité thermique, de leur mobilité en oxygène et de la possibilité de régler leurs propriétés par substitution partielle ou totale du cation A ou B [118].

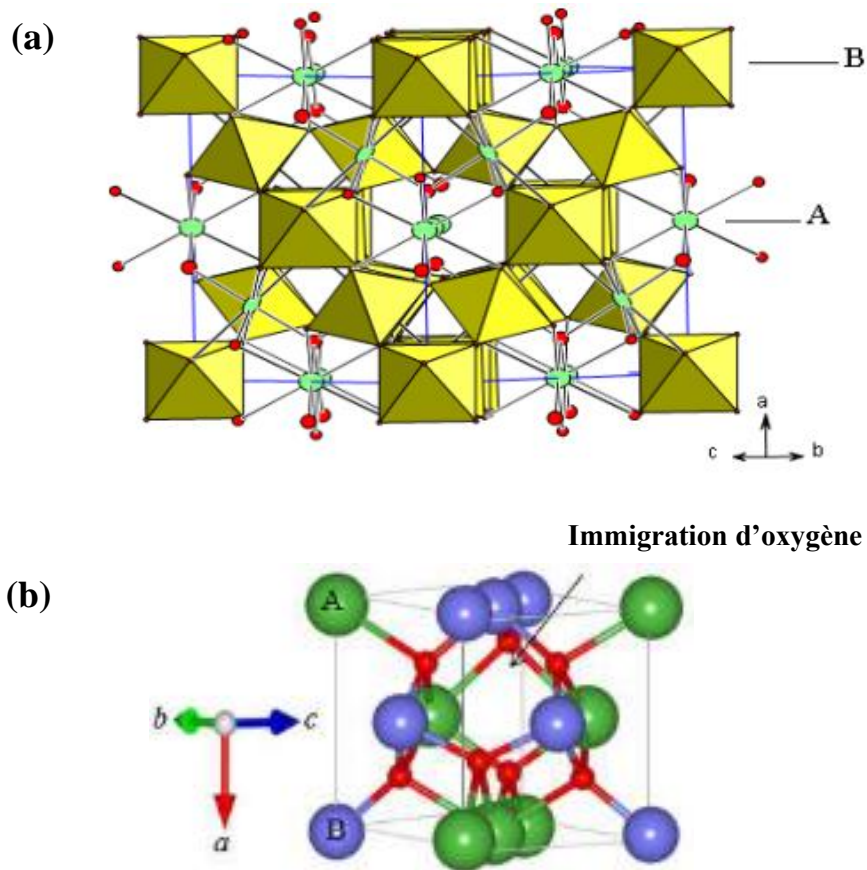


Figure I.9. Structure pyrochlore (a), structure pyrochlore ordonnée (b).

Des études, menées par plusieurs auteurs en utilisant les pyrochlores comme catalyseurs directement et d'autres comme supports, ont trouvé de bons résultats dans différentes applications pour les systèmes pyrochlores tel que Eu_2IrO_7 dans la réaction de conversion catalytique du méthane en gaz de synthèse [71], Spivey et al, ont effectué une série de travaux sur l'utilisation des pyrochlores à base de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ pour le reformage à la vapeur et à sec du méthane, dans lesquels ils ont tenté de remplacer partiellement les sites A et B par des cations Ni et métaux nobles [118], le Ni supporté sur $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ dans la réaction de reformage du méthane [120], le Ni substitué au $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ pour la réaction de production d'hydrogène à partir du reformage oxydant à la vapeur de l'éthanol [121] Wang et al. ont étudié le Ni supporté sur les pyrochlores $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ et $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ pour le reformage à la vapeur du méthane [122], le Ni supporté sur $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ pour la réaction de reformage à sec du méthane [123], ils ont trouvé que les solides $\text{Pr}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ et $\text{Gd}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ concurrençaient le catalyseur $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ en reformage oxydant du méthane et présentaient une meilleure stabilité dans le temps [82]. Les pyrochlores

ont montré une vaste utilisation telle que la production d'énergie propre et la protection de l'environnement [118].

V.2.4 La structure pérovskite (ABO_3)

Les pérovskites sont des oxydes mixtes et forment l'une des principales familles d'oxydes cristallins, leur nom provient du minéral $CaTiO_3$ qui représente une structure cristalline analogue. Ce minéral fut décrit pour la première fois en 1830 par Gustav Rose, qui l'a nommé en l'honneur d'un grand minéralogiste russe, Lev Aleksevich Von Perovskji [124][66][125][126].

La maille d'une pérovskite a une symétrie de structure cubique idéale (**Figure I.10**), de formule générale ABO_3 . Où les éléments A, B et O occupent respectivement le centre, les sommets et le milieu des arêtes, mettant en évidence la coordination dodécaédrique de l'élément A. L'élément A, représente des cations généralement volumineux est le plus souvent une terre rare de la série du lanthane (La, Ce, Pr et Nd) et les métaux alcalino-terreux (Ba, Ca, Sr...etc) qui occupent les sites octaédrique de coordinance 12, les cations B représentent un métal de transition 3d, 4d ou 5d tels que (Co, Fe, Ni, Mn, Cr, Cu et V) ou des métaux nobles (Pt, Pd et Rh) qui occupent des sites octaédrique de coordinance 6. Une des conditions à respecter dans le choix des cations est l'électronéutralité de l'ensemble [82][125][126].

L'intérêt porté aux oxydes de structure pérovskite ABO_3 , depuis de nombreuses années, résulte dans la facilité de changer la nature des cations A et B présents dans la structure. Les modifications de ces éléments entraînent un changement des propriétés intrinsèques du matériau laissant ainsi la porte ouverte à toutes sortes de propriétés physiques en fonction de la nature chimique et électronique des atomes A et B.

Les pérovskites ont une structure très stable, un grand nombre de composés, une variation des propriétés, une bonne stabilité thermique et trouvent de nombreuses applications dans divers domaines [125]. Dans le domaine de la catalyse, les pérovskites sont généralement employées dans les réactions d'oxydation. Des résultats satisfaisants ont été obtenus dans les réactions d'oxydation du méthane, d'oxydation partielle du méthane, réaction de combustion des COVs, le reformage du méthane par CO_2 ou H_2O , méthanation du CO_2 et l'hydrogénation du CO ou CO_2 [127][128][129][107][125][124][130]. De nombreux travaux sur les pérovskites, en particulier $LaCrO_3$, $LaNiO_3$, $LaCoO_3$, $SmCoO_3$ et $LaRhO_3$ ont permis d'établir la validité de ces systèmes pour la conversion du méthane en gaz de synthèse [128][131][132]. D'autres

matériaux pérovskites ont été étudiés dans différentes applications, et donnent des résultats satisfaisants tels que LaFeO_3 , LaCuO_3 , LaMnO_3 , BaTiO_3 [126][125][124].

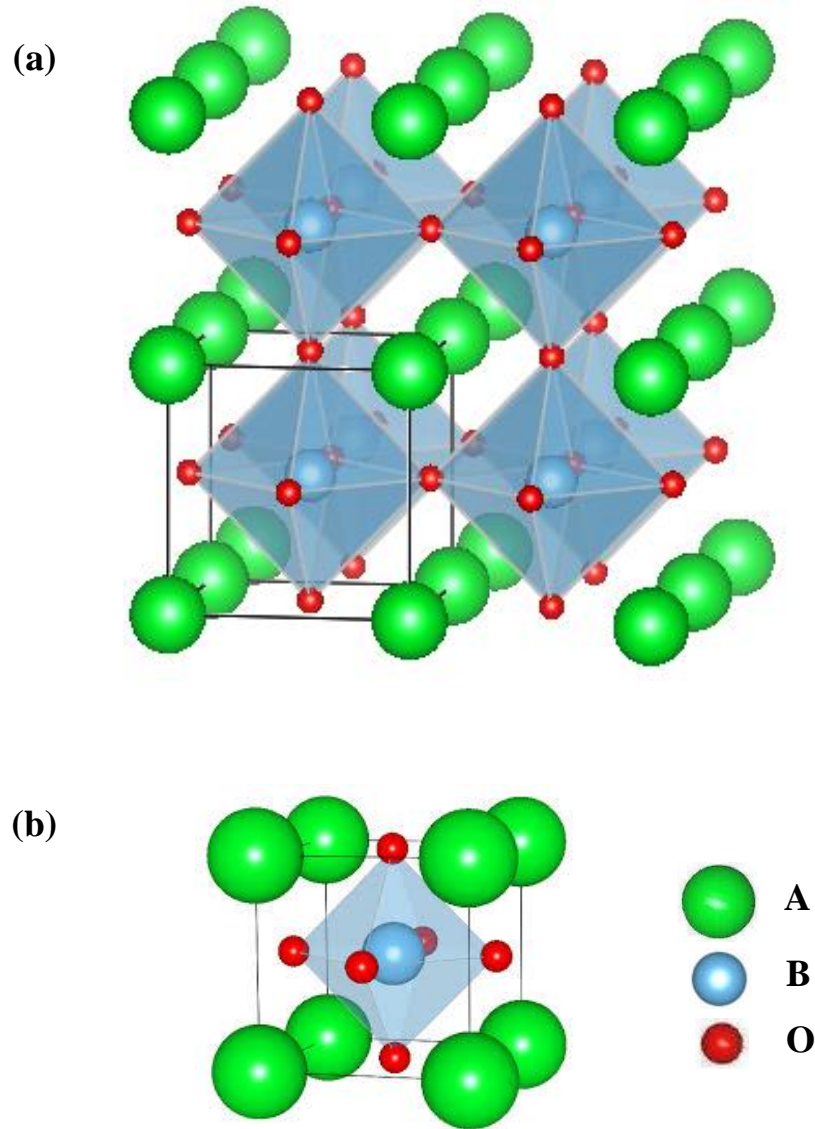


Figure I.10. Structure pérovskite cubique idéale de type ABO_3 , en trois dimensions (a), représentation schématisée d'une maille de la structure pérovskite idéale (b).

D'autres matériaux pérovskites supportés ou dopés ont été étudiés dans différentes applications tels que Ru/BaTiO_3 , Co et Ni supportés sur (LaAlO_3 , SrTiO_3 et BaTiO_3) et Ni-Co bimétallique supporté sur Ni-Co/ LaFeO_3 , Ni/ LaAlO_3 , Ni dopé au $\text{Sr}_{0.92}\text{Y}_{0.08}\text{TiO}_3$ pour la synthèse de l'ammoniac, production d'hydrogène par vaporéformage de l'éthanol, reformage à

sec du méthane et le reformage du biogaz pour la production de l'hydrogène respectivement [133][134][135][136][137].

La structure de la pérovskite est stable lorsque $0,89 < t < 1,06$ (en prenant $r_O = 0,14$ nm) (Eq I.4). La structure cubique idéale n'est observée qu'à température ambiante lorsque t est proche de 1. Si les ions A sont petits, $t < 1$ et les déformations tétraogonales, orthorhombiques et rhomboédriques de la structure dues à la rotation et à l'inclinaison de l'octaédrique BO_6 sont observées [126].

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (\text{Eq I.4}) [66]$$

r_A , r_B et r_O correspondent aux rayons ioniques des éléments des sites A, B et de l'oxygène ; cette relation n'étant valable que si la stœchiométrie en oxygène est respectée.

Certains changements peuvent exister sous la forme cubique idéale de pérovskite qui conduisent à la formation de formes orthorhombiques, rhomboédriques, hexagonales et tétraogonales. En règle générale, pour satisfaire à la formation de pérovskite, deux exigences doivent exister, à savoir les exigences en matière d'électronéutralité et de rayons ioniques.

Un grand nombre d'éléments métalliques sont stables dans la structure de la pérovskite, si leurs rayons sont en accord au facteur de tolérance t . En raison de la grande stabilité de la structure de la pérovskite, les cations A ou B peuvent être partiellement remplacés par d'autres éléments, résultant en de nombreuses pérovskites dérivées ayant plusieurs propriétés physico-chimiques intéressantes [126].

V.2.5 Catalyseurs à base des oxydes simples et oxydes mixtes ou solutions solides

Les oxydes de métaux sont des phases solides homogènes comportant un ou plusieurs types de cations métalliques d'états d'oxydation différents. Les cations se combinent avec les ions oxydes O^{2-} pour donner des structures cristallographiques bien définies. Les méthodes de préparation, la nature chimique des cations ainsi que la composition chimique de ces oxydes sont d'une importance fondamentale. Ces cations entraînent la variation des propriétés physiques telles que la conductivité électrique et la surface spécifique induisant ainsi des modifications importantes du comportement électrochimique et catalytique de ces matériaux. Le groupe oxyde est donc l'une des classes de minéraux les plus variées dans les propriétés physiques et chimiques.

Les oxydes mixtes peuvent être obtenus à partir des familles : les HDLs, les pérovskites, les pyrochlores et les spinelles (voir description aux paragraphes précédents). Généralement, les oxydes simples comme l'alumine, la silice, l'oxyde de zirconium et l'oxyde de titane peuvent être utilisés comme supports de phases actives pour plusieurs réactions chimiques [138][139]. Ils peuvent être aussi utilisés comme catalyseurs, mais leurs propriétés superficielles, notamment l'acido-basicité, ne sont pas toujours optimisées pour la réaction considérée. Ainsi, il a été montré que l'emploi des oxydes mixtes pouvait être adapté et plusieurs travaux ont été orientés vers l'étude des propriétés physico-chimiques et du comportement catalytique de ce type de matériaux [140][141][142].

Les oxydes mixtes contenant deux ou plusieurs composants présentent des propriétés légèrement ou très différentes des oxydes simples correspondants. Une propriété particulièrement intéressante est la production des sites très acides liés à l'interface ou à la liaison entre les deux composantes [142]. Il a été montré que le matériau Co-Mo/ ZrO₂-TiO₂ présente une activité double de celle du catalyseur conventionnel Co-Mo/ Al₂O₃ vis-à-vis des réactions d'hydrodésulfuration (HDS) et hydrodéazotation (HDN). Cette grande activité est liée, d'après la littérature [142], à l'augmentation de l'acidité superficielle du support oxyde mixte. D'autres travaux ont été effectués sur l'oxyde mixte CeO₂-ZrO₂ pour la réaction d'oxydation du méthane et l'application sur l'élimination de la pollution par les véhicules qui a montré de bonnes propriétés [143][144]. Des travaux ont étudié le Ni supporté sur l'oxyde mixte CeO₂-SrO pour la réaction de production d'hydrogène via le bi-reformage du méthane par le CO₂ [145], le Ni supporté sur l'oxyde mixte MgO-La₂O₃ pour le reformage à sec du méthane [146], d'autres chercheurs ont étudié le catalyseur d'oxyde mixte MgO-Al₂O₃ pour la réaction de la méthylation du phénol [147], et le Ni supporté sur le ZnO-Al₂O₃ pour la réaction de reformage à sec du méthane [148], ces catalyseurs ont montré de bonnes propriétés physico-chimiques et catalytiques.

C. Lahousse a synthétisé quelques oxydes binaires de type TiO₂-Al₂O₃, ZrO₂- Al₂O₃, ZrO₂-TiO₂, MgO-Al₂O₃, ZnO-Al₂O₃, et a étudié leurs propriétés acido-basiques. D'autre part, les oxydes mixtes peuvent présenter des propriétés texturales (surface spécifique, volume poreux, distribution poreuse...etc) intéressantes ; les oxydes binaires ZrO₂-TiO₂, TiO₂ Al₂O₃, par exemple, présentent des surfaces spécifiques de 2 à 5 fois supérieures à celles des oxydes simples correspondants [142]. P. Kirszenstejn et al ont préparé l'oxyde mixte Al₂O₃-SnO₂ ; et ils ont trouvé que le matériau possède une surface spécifique de 270 m²/g, environ dix fois plus

grande que celle de l'oxyde simple SnO_2 [149]. P. Ferreira et al. [150] ont étudié l'effet de la quantité de CeO_2 sur la surface et les propriétés structurales de l'oxyde mixte $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ préparé par la voie sol-gel. Il a trouvé que l'échantillon 20% $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ présente une surface spécifique de $210 \text{ m}^2/\text{g}$, soit 20 fois plus grande que celle de l'oxyde simple CeO_2 seul. S. Ali et al. [151] ont préparé des oxydes mixtes CuO-MnO-CeO_2 et ont montré de bonnes propriétés physico-chimiques et une activité catalytique importante dans la l'oxydation de la suie.

La réactivité de l'oxyde ternaire Ti-Zr-Co dans la réaction d'oxydation du cyclohexane par O_2 , préparé par J. Hao et al. [152], a été comparée à celle de l'oxyde Co_3O_4 [153]. L'oxyde mixte a présenté une conversion trois fois plus grande que celle de l'oxyde simple. D. Lahcene et al. [154] ont montré que le xerogel 15% $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ donne une conversion de 46 % lorsqu'il est utilisé comme catalyseur dans la réaction d'époxydation du cyclohexène à $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Le TiO_2 seul ne donne que 13% de conversion malgré qu'il possède une surface spécifique deux fois plus grande que celle de l'oxyde binaire. H. Zhao et al. [155] ont développé des catalyseurs ternaires $\text{CeO}_2\text{-Mn-CuO}$ par la co-précipitation et imprégnation; et ont montré une bonne activité catalytique sur l'oxydation de la suie. Z. Shi et al. [156] ont préparé l'oxyde mixte $\text{CuO-CeO}_2\text{-ZrO}_2$ par co-précipitation et l'ont étudié sur la réaction de production du méthanol via l'hydrogénation catalytique du CO_2 .

La solution solide est une notion thermodynamique, c'est un mélange de corps purs formant un solide homogène. On peut ajouter un métal à un autre ou le remplacer par un autre sans modifier la structure, c'est-à-dire que les deux métaux vont entrer en solution solide totale formant une phase. Les solutions solides sont des agrégats, chimiquement homogènes, résultant de l'addition d'un ou de plusieurs éléments étrangers (éléments d'alliage) dans un métal pur.

Il y a deux types de solutions solides, une solution solide de substitution et solution solide d'insertion. Les solutions solides d'insertions : une solution solide est formée lorsque des atomes de soluté suffisamment petits arrivent à se placer entre les atomes de solvant. Si les atomes de l'élément d'alliage B ont un rayon atomique suffisamment faible, ils vont pouvoir s'introduire dans les interstices de la structure de A. Les Solutions solides de substitution : Dans ce deuxième type de solution solide, les atomes du soluté B occupent des sites normalement occupés par des atomes de A dans le métal pur [157].

Plusieurs recherches ont été effectuées sur les solutions solides pour différentes applications, Eli Ruckenstein and Yun Hang Hu ont étudié la solution solide NiO-MgO sur la

réaction de combinaison du reformage du CO₂ et de l'oxydation partielle du méthane et ont montré une bonne activité catalytique et propriétés physico-chimiques [158]. La solution solide CeO₂-ZrO₂ a été utilisée comme un matériaux de stockage d'oxygène pour les catalyseurs d'échappement automobiles [159]. R. Zanganeh et al [160] ont préparé une solution solide nanocristalline NiO-MgO comme un catalyseur en utilisant la méthode de co-précipitation à l'aide d'un surfactant pour le reformage du méthane avec le dioxyde de carbone CO₂, les résultats ont révélé que l'ajout du surfactant à un effet significatif sur la synthèse des matériaux NiO-MgO et a conduit à l'obtention d'une poudre à surface spécifique élevée. Les résultats catalytiques ont montré une activité catalytique et une stabilité élevées pour les catalyseurs préparés. Des recherches récentes, Siva P. Padi et al [75] ont développé une solution solide NiO-CeO₂ pour le reformage à sec du méthane, les résultats des tests d'activité ont montré la bonne performance des catalyseurs préparés et une réduction de dépôt de coke/carbone lors de la réaction catalytique. F. Wang et al [161] ont synthétisé une série des solutions solides Ir/CeO₂, Ir/CeO₂-ZrO₂ et Ir/CeO₂-PrO₂, les catalyseurs préparés ont montré de bonne propriétés physico-chimiques, des performances catalytiques plus élevées et une meilleure stabilité pour la réaction de reformage à sec du méthane. V. Danghyan et al [162] ont synthétisé une solution solide NiO-MgO par la méthode de combustion assistée par papier pour la réaction de reformage à sec du méthane. Les résultats ont montré de bonnes propriétés physico-chimiques, un activité catalytique élevée, une stabilité catalytique et pas de dépôt de coke/carbone durant la réaction catalytique.

V.3 Catalyseurs à base de Nickel, Zinc, Chrome et de Cérium

V.3.1 Catalyseurs à base de Nickel

Les catalyseurs à base de nickel supportés ou massiques (monométallique, bimétalliques, trimétalliques..etc) sont largement utilisés, en catalyse hétérogène, en raison de leur bonne activité, coût et remplacement des métaux nobles, notamment dans les réactions d'hydrogénation, reformage à sec du méthane, la méthanation, production des biogaz, réactions électrochimiques...etc [48][163][164]. De nombreux paramètres déterminent leur activité catalytique dans les procédés catalytiques cités. Par exemple, la réactivité des catalyseurs à base de nickel supporté, dans la réaction d'hydrogénation dépend fortement de la nature du support, qui peut modifier les propriétés électroniques de la phase active...

V.3.2 Catalyseurs à base de zinc

L'oxyde de zinc ZnO a été utilisé dans plusieurs réactions chimiques et applications environnementales ; sous forme d'oxydes mixtes Zn-Cr-HDL [165], Ni-Zn [166], Zn-Al [148], Cu-Zn-Al [167], Cu-Zn-Cr [168] et Mg-Zn-Al [169] par exemple. Ces derniers ont été préparés par la méthode de co-précipitation, la méthode hydrothermale, co-précipitation, précipitation à l'urée, co-précipitation respectivement et investigués dans plusieurs réactions telles que : la réaction d'hydrogénation, reformage à sec du méthane, production d'hydrogène à partir du méthanol, synthèse de l'éther diméthylque à partir de gaz de synthèse et la conversion du 4-méthylpentane-2-ol respectivement. Ces catalyseurs ont montré de bonnes propriétés physico-chimiques et une bonne activité catalytique sur les différentes applications...

V.3.3 Catalyseurs à base de chrome

L'oxyde de chrome Cr₂O₃, grâce à sa grande stabilité, a été utilisé dans plusieurs réactions chimiques telles que la réaction d'oxydation du cyclohexane sous forme d'oxyde mixte Cr₂O₃-SiO₂ préparée par la méthode sol-gel [170], comme catalyseur supporté Cr₂O₃/Al₂O₃ dans la réaction catalytique de déshydrogénation oxydante du propane [171], Z. Wu et al. [172] ont supporté le Au-Pd sur l'oxyde de chrome Cr₂O₃ pour l'oxydation du toluène et ont trouvé une excellente performance catalytique. B.Y. Jibril et al. [173] ont supporté le Cr₂O₃ sur différents oxydes : Al₂O₃, SiO₂, TiO₂ et MgO pour la réaction de déshydrogénation de l'isobutane. P. Saikia et al. [165] ont préparé Zn-Cr-HDL et ont trouvé de bonne performance catalytique dans la réaction de l'hydrogénation du CO₂. L'oxyde mixte Fe₂O₃-Cr₂O₃ supporté sur l'oxyde Al₂O₃, préparé par la méthode d'imprégnation humide, a été utilisé pour la déshydrogénation de l'éthylbenzène [174] et ont montré de bon résultats catalytiques. N. Neelapala et al. [175] ont préparé le Cr₂O₃ dopé par le cérium (CeO₂) pour la réaction d'oxydation de la suie et ont montré de bon résultats catalytiques...

V.3.4 Catalyseurs à base de Cérium

Le dioxyde de cérium (CeO₂) devient un constituant omniprésent dans les systèmes catalytiques pour une variété d'applications. Le cérium est le plus abondant des éléments dits de terres rares, qui sont utilisés aujourd'hui dans de nombreux domaines d'applications, tels que la magnétique, les luminophores, les alliages et la catalyse [176]. La mobilité des atomes d'oxygène dans la cérine et son domaine de non-stœchiométrie qui permet le passage en milieu oxygéné de l'état réduit CeO_{2-x} à l'état stœchiométrique CeO₂. La capacité de stocker et de libérer de l'oxygène est l'une des propriétés particulières de l'oxyde de cérium qui rend ce

matériau exceptionnellement efficace dans plusieurs applications catalytiques [2]. Cette propriété de céder ou de capter l'oxygène peut jouer un rôle important dans les réactions oxydoréductrices ou dans les milieux pauvres en oxygène, d'où son utilisation dans différentes applications catalytiques. L. Atzori et al. [163] ont préparé le catalyseur NiO/CeO₂ mixte et supporté par la méthode basée sur l'utilisation d'un surfactant et la méthode d'imprégnation humide, et ils ont trouvé une sélectivité et une activité élevée dans la production du méthane par la réaction de la méthanation du CO₂. A. H. Ay et al. [177] ont préparé une série de catalyseurs supportés sur l'oxyde de CeO₂ : Ni/CeO₂, Co/CeO₂ and Ni-Co/CeO₂ et ont trouvé de bonnes performances catalytiques dans la réaction de reformage à sec du méthane. S. Xu et al. [178] ont préparé NiO-CeO₂ pour le reformage à sec du méthane. W. Shan et al. [53] ont préparé le catalyseur MnO-CeO₂ pour l'oxydation catalytique de la suie et ont montré de bonnes performances catalytiques. A. Löfberg et al. [38] ont préparé le Ni supporté sur l'oxyde de CeO₂ pour la réaction de reformage à sec du méthane. Y. Azizi et al. [49] ont préparé un catalyseur supporté à base de Au/CeO₂ pour la production du polymère par la réaction d'hydrogénation de l'acétylène...

VI. Applications des catalyseurs hétérogènes

La catalyse hétérogène joue un rôle majeur dans l'industrie chimique où elle est fortement utilisée. L'avantage majeur de la catalyse hétérogène par rapport à la catalyse homogène est de faciliter la séparation entre le catalyseur et les produits formés à la fin de l'opération. Les matériaux hétérogènes ont fait l'objet de plusieurs travaux de recherche dans le domaine de la catalyse hétérogène dus à leur potentiel élevé. Ce potentiel est dû à leur versatilité, leur grande surface spécifique, leur porosité contrôlable et leur structure bien définie.

Les catalyseurs hétérogènes trouvent beaucoup d'applications dans différents domaines, tels que la catalyse, l'environnement, médecine, pharmaceutique, industrie (électrochimie, pétrole...etc), procédés de séparation et sciences des matériaux [5][176]. Plusieurs recherches sur les catalyseurs hétérogènes sur différentes applications ont été effectuées par plusieurs chercheurs, le **tableau I.7** montre quelques recherches sur différents types de catalyseurs hétérogènes et leurs applications.

Tableau I.7. Quelques exemples des recherches sur différents types de catalyseurs et leurs applications

Exemple de catalyseur	Composition chimique	Domaine d'application	Référence
Hydrotalcite	Zn-Cr	Méthanation (hydrogénation du CO ₂)	[165]
	Ni-Fr-Cr	Photo-catalyse (traitement des eaux)	[64]
	Ni-Mg-Al	Reformage à sec du méthane	[179]
	Ni-Al	Reformage à sec du méthane	[62]
Spinelle	NiAl ₂ O ₄	Reformage à sec du méthane	[109]
	Ni/MgAl ₂ O ₄	Reformage à sec du méthane	[110]
	CuX ₂ O ₄ (X=Fe, Mn, Al, La)	Reformage à la vapeur du méthanol	[117]
Pérovskite	LaCoO ₃ et LaCuO ₃	Méthanation (hydrogénation du CO)	[66]
	LaNiO ₃ (modifié par Co et Mn)	Reformage à sec du méthane	[128]
	CaTiO ₃	Traitement des eaux usées	[125]
Pyrochlore	La ₂ Ce ₂ O ₇	Production d'hydrogène	[121]
	Ni/Y ₂ Zr ₂ O ₇	Reformage à sec du méthane	[120]
	Ni supporté sur La ₂ Sn ₂ O ₇ et La ₂ Zr ₂ O ₇	Reformage à la vapeur du méthane	[122]
Oxyde mixte ou Solution solide	CeO ₂ -ZrO ₂	Oxydation catalytique du méthane	[143]
	NiO-MgO	Reformage à sec du méthane	[160]
	NiO-CeO ₂	Méthanation (hydrogénation du CO ₂)	[163]
	CeO ₂ -ZrO ₂	Oxydation de la suie	[180]
	MnO-CeO ₂	Oxydation de la suie	[52]
	Cu-Mn-Ce	Oxydation de la suie	[151]
Catalyseur supporté	Ag-Cu/SBA-15	Oxydation de la suie	[54]
	Ru/MgO et Ru/MgO-Al ₂ O ₃	Synthèse de l'ammoniaque	[41]
	Ni/Al ₂ O ₃	Méthanation (hydrogénation du CO)	[47]
	Au-Ag/SiO ₂	Hydrogénation de l'acétylène	[50]
	Ni/MgAl ₂ O ₄	Reformage à sec du méthane	[110]

Quelques principales applications des catalyseurs hétérogènes sont mentionnées dans la **Figure I.11.**

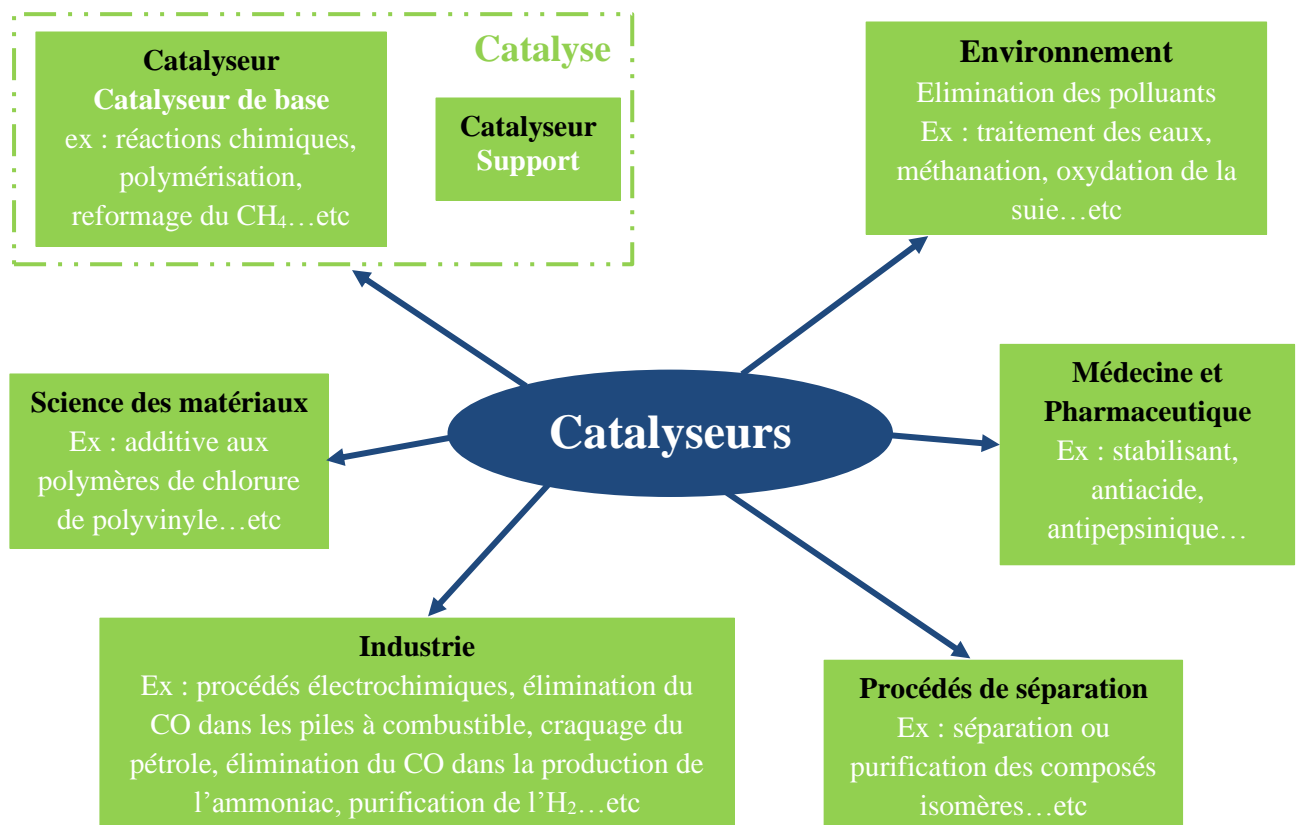


Figure I.11. Quelques applications des catalyseurs hétérogènes

VI.1 Applications environnementales des catalyseurs hétérogènes

La lutte contre la pollution de l'environnement causée par l'émission de polluants provenant de diverses sources est l'une des principales préoccupations de la communauté internationale. En plus du CO₂ il y a les particules de la suie, le CO, NO_x et hydrocarbures ; en particulier, ces particules sont émises par une combustion interne incomplète dans différents types de moteurs. Ces polluants sont largement produits par tout ce qui est combustion tels que les centrales électriques (Charbon et Gaz), véhicules, les navires, les machines de travail, les industries (Pétrole, Gaz, Pétrochimie...etc), etc. L'élimination de ces particules est d'une grande importance en raison des problèmes massifs liés à la santé et à l'environnement [2][3][4].

L'utilisation des catalyseurs dans l'environnement est d'une importance énorme. Bien que la catalyse hétérogène soit aujourd'hui omniprésente dans presque toutes les sciences de l'environnement, plusieurs domaines se développent de manière dynamique, à savoir la catalyse

pour l'air pur (y compris la catalyse d'échappement automobile pour l'élimination de la suie), l'eau (eaux usées), le traitement de sol, et l'utilisation d'énergies renouvelables (ex : production du méthane à partir de l'hydrogénation du CO ou CO₂) [5].

Plusieurs recherches ont été effectuées pour l'élimination de ces polluants et ont montré de bonnes performances, il existe plusieurs recherches qui ont été effectuées telles que : le procédé d'oxydation de la suie et le procédé de la méthanation (l'hydrogénation du CO ou le CO₂) dans des conditions opératoires bien déterminées.

VI.1.1 Application dans l'oxydation de la suie

L'élimination des particules nocives (particules de suie) est actuellement une tâche importante pour les chercheurs en raison des exigences croissantes pour la protection de l'environnement et la santé et de respecter les spécifications d'échappement. L'impact négatif sur l'environnement et la santé causé par ces types de polluants a conduit les chercheurs à développer de nouveaux dispositifs / innovations ainsi que de nouvelles méthodes de synthèse qui sont plus économiques et non polluantes et qui fonctionnent dans des conditions raisonnables pour réduire les émissions de suie des moteurs.

Plusieurs études ont été effectuées afin de mettre en œuvre des catalyseurs qui ont la capacité de brûler à basse température les particules carbonées (suie) issues de l'échappement d'un véhicule. La nature et les propriétés du catalyseur sont des facteurs importants, mais il est difficile de classer les catalyseurs testés par ordre d'efficacité, car les conditions varient beaucoup d'une étude à l'autre. A. Bueno-López [2] a comparé différents catalyseurs potentiels (**figure I.12**) pour la combustion de la suie qui ont été testés dans le laboratoire dans les mêmes conditions expérimentales (Réacteur à lit fixe; la suie et le catalyseur en poudre mélangés en contact mauvais (mélange avec une spatule) dans un rapport pondéral de 1: 4; chauffage à 10 ° C / min à partir de la température ambiante; mélange gazeux: 500 ppm NO + 5% O₂; 30 000 h⁻¹; modèle de la suie: Printex U). Les résultats sont représentatifs de différents types de catalyseurs, y compris des oxydes purs. Y. Wei et al [181] ont présenté un tableau récapitulatif de différents catalyseurs employés pour l'oxydation de la suie à des températures relativement faibles en fonction des modes opératoires (mélange réactionnelle, qualité du contact, rampe de température). La suie utilisée dans toutes ces études est en fait du noir de carbone commercial (Printex U).

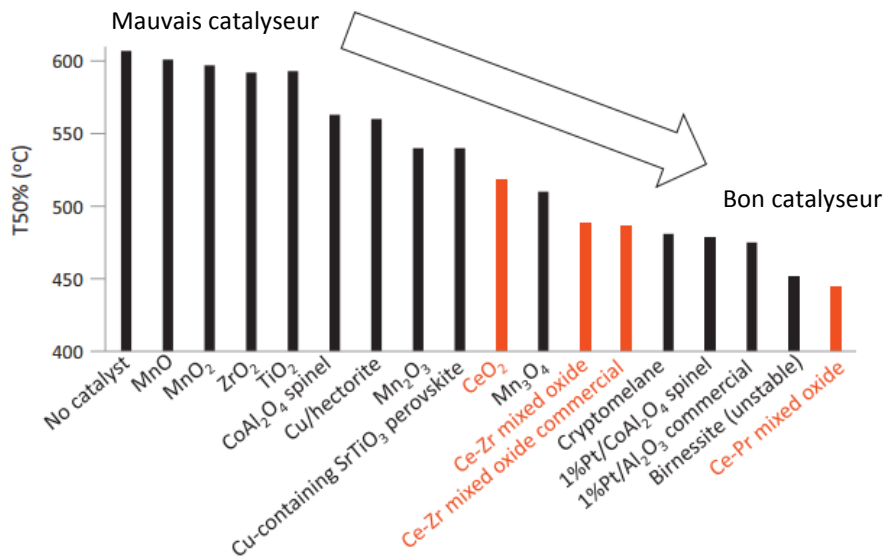


Figure I.12. Différents catalyseurs potentiels pour l'oxydation de la suie.

T_{50%} : température à 50% de conversion de la suie.

VI.1.1.1 Processus de formation de la suie

Le processus de formation de la suie est compliqué car il implique une évolution du poids moléculaire ou de la taille dans laquelle un grand nombre de molécules subissent de nombreuses interactions chimiques et physiques en une fraction de secondes. Malgré un grand nombre d'études dans la littérature sur le mécanisme de formation de la suie, le processus n'est pas clairement compris. Un certain nombre de détails concernant la chimie de la formation de suie sont toujours sans réponses et débattus, bien qu'il y ait eu quelques points largement acceptés qui sont donnés ci-dessous [182]:

- La formation de la suie démarre avec certains précurseurs
- La nucléation de molécules lourdes forme des particules.
- Croissance en surface d'une particule facilitée par l'adsorption de molécules en phase gazeuse.
- Les collisions particules-particules réactives conduisent à la coagulation.
- L'oxydation de surface des molécules et des particules de suie réduit la masse de suie.

Dale et Kenth [183] ont présenté le processus de formation de suie en cinq étapes (**Figure I.13**), dans lesquelles les molécules d'acétylène et des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) facilitent la formation de précurseurs (étape initiale). La nucléation, la

croissance de masse, la coagulation et l'agglomération sont considérées comme des étapes ultérieures.

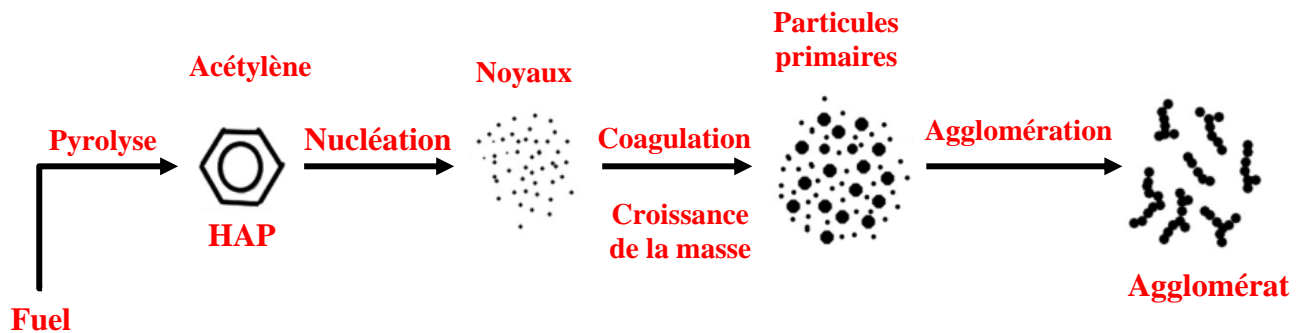
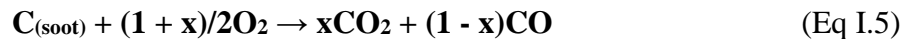


Figure I.13. Mécanisme schématique de formation des particules de la suie en cinq étapes.

VI.1.1.2 Réaction d'oxydation de la suie

La présence d'un catalyseur permet d'abaisser la température de traitement de plusieurs centaines de degrés durant la réaction catalytique de l'oxydation de la suie. La réaction d'oxydation de la suie est représentée par l'équation suivante [184]:



L'énergie d'activation des mécanismes assistés par l' O_2 aboutissant au CO_2 est de 127 kJmol^{-1} , tandis que celle qui aboutit au CO est de 170 kJmol^{-1} . De même, en cas de réaction facilitée par le NO_2 , les énergies d'activation sont respectivement de 39 et 66 kJ mol^{-1} pour le CO_2 et le CO [182]. L'énergie d'activation de la suie modèle (Printex U) est de 168 kJ mol^{-1} (± 1) [185].

VI.1.1.3 Mécanisme d'oxydation de la suie sur la cérine

Un matériau à propriété redox est un matériau qui est capable de changer le degré d'oxydation en libérant un oxygène. L'exemple le plus connu est la cérine dont le cation Ce^{4+} peut se réduire en Ce^{3+} .

E. Aneggi et al. [186] ont étudié l'oxydation des suies par réaction catalytique sur les oxydes CeO_2 et $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ en présence d'oxygène. Dans cette étude, ils évoquent un mécanisme dans lequel l'oxygène gazeux réagit sur le catalyseur pour former des espèces oxygène O^* très réactives, qui oxydent par la suite les suies pour former du CO_2 . Ils proposent un mécanisme dans lequel l'oxygène gazeux réagit à la fois avec le catalyseur et la suie pour

former une espèce carbonate adsorbée à la surface du catalyseur « CO_3^{2-} » qui se décompose en CO_2 . I. Atribak et al. [187] ont comparé les températures d'oxydation des suies sur différents catalyseurs en fonction de la qualité du contact catalyseur/suie avec une montée en température de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 800°C sous air. Le contact intime entre la suie et le catalyseur a été effectué à l'aide d'un mélange par broyage dans un mortier tandis que le mauvais contact a été obtenu simplement par un mélange mécanique avec une spatule. La conversion de la suie en présence $\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_2$ est présentée sur la **figure I.14**. D'après la **figure I.14**, il existe une grande différence entre les deux profils (a) (contact intime) et (b) (mauvais faible). Dans le cas d'un faible contact suie/catalyseur, les quatre catalyseurs se comportent de la même manière. Lorsque le contact entre la suie et le catalyseur est faible, seul le nombre de points de contact entre la suie et le catalyseur semble être crucial (et donc limitant) pour l'activité catalytique, beaucoup plus que leur nature chimique ou l'état de surface.

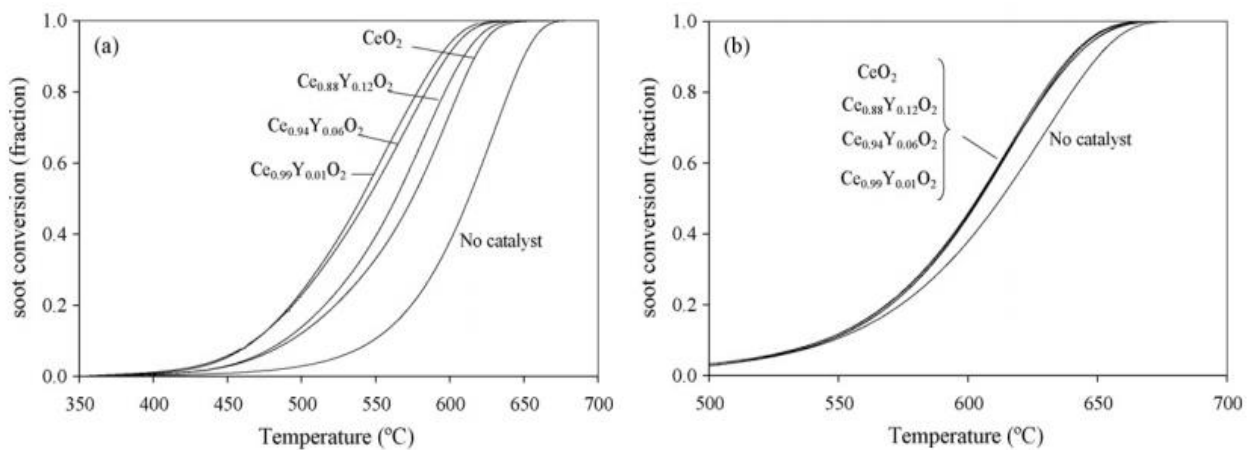


Figure I.14. Profils de conversion de la suie en fonction de la température pour les catalyseurs de formule $\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_2$: (a) contact intime et (b) mauvais contact [187].

Rangaswamy et al. [188] ont étudié des matériaux à base de CeO_2 dopés aux terres rares. D'après la **figure I.15** il existe une grande différence entre les deux profils (a) (contact intime) et (b) (mauvais faible), donc il y a une influence du paramètre contact suie/catalyseur. La température de conversion de la suie à 50% pour les échantillons $\text{CeO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$, $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ et CeO_2 pur s'est avérée être d'environ 417 , 467 et 561°C , respectivement (contact intime). L'ordre d'activité similaire a également été trouvé dans la condition de mauvais contact. La grande efficacité de l'échantillon $\text{CeO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$ était due à une plus petite taille de cristallite, une surface BET supérieure, des lacunes d'oxygène abondantes et une réductibilité élevée par rapport aux échantillons $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ et CeO_2 .

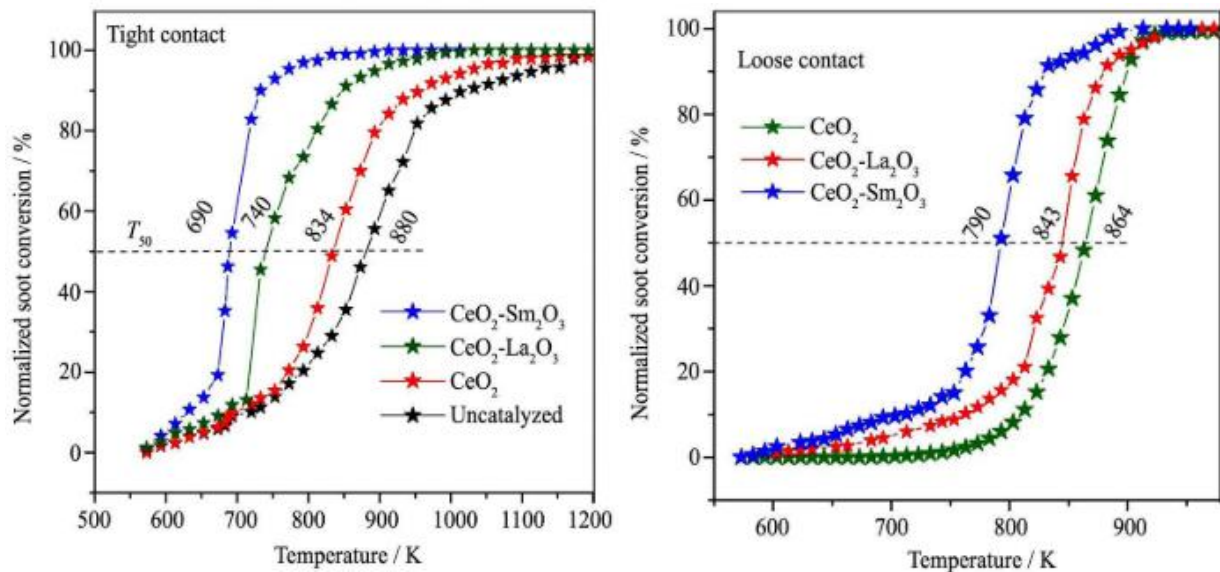


Figure I.15. Profils de conversion de la suie en fonction de la température pour les catalyseurs de formule CeO₂, CeO₂-La₂O₃, CeO₂-Sm₂O₃ et non-catalysé : (a) contact intime et (b) mauvais contact

E. Aneggi et al. [186] ont étudié le mécanisme d'oxydation de la suie diesel en présence d'une série de catalyseur à base de cériine et de cériine-zircone. Ils ont montré, en présence d'air, la surface active oxygène se répand / transfère sur la suie conduisant à la formation de CO / CO₂ qui se désorbe ensuite en phase gazeuse ; le manque de surface est facilement comblé par l'O₂ gazeux avec régénération de l'oxygène tensioactif. En l'absence d'O₂ gazeux ou dans le cas de l'oxydation de grosses particules de suie où des contraintes stériques / géométriques empêchent un accès facile à l'oxygène en phase gazeuse, la régénération de l'oxygène de surface (O_S) est opérée par diffusion massive d'oxygène du réseau (O_L) (**figure I.16**). L'activation de la suie par ces oxygènes de surface se déroule à une température beaucoup plus basse qu'avec de l'oxygène en phase gazeuse. On s'attend donc à ce que la nature, la dimension, l'emplacement de l'interface suie/catalyseur affectent fortement ce mécanisme en modifiant le degré global de participation de l'oxygène au mécanisme d'oxydation de la suie. De même en se réduisant, le catalyseur libère un oxygène pour oxyder la suie. La cériine passe d'un cation Ce⁴⁺ à un cation Ce³⁺ en libérant un oxygène : $2 \text{CeO}_2 \rightarrow \text{Ce}_2\text{O}_3 + \text{O}$. W. Shan et al. [53] ont étudié l'influence du pH de préparation des oxydes mixtes MnO_x-CeO₂, et ils ont trouvé que les matériaux préparés dans des conditions acides (pH = 4) c'est le plus actif dans l'oxydation de la suie.

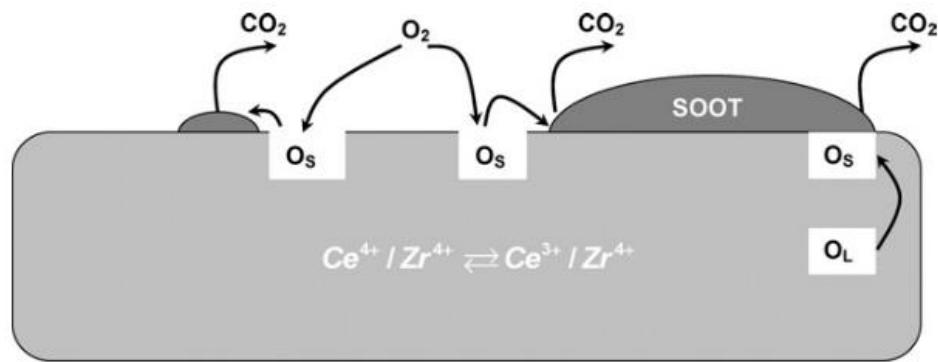


Figure I.16. Présentation schématique de l'oxydation de la suie en présence et absence de l'oxygène de la phase gaz [186].

K. Shimizu et al. [189] ont étudié l'argent Ag supporté sur l'oxyde de cérium et ont proposé le mécanisme de réaction d'oxydation du carbone par les catalyseurs Ag/CeO₂ comme indiqué sur la **figure I.17**. Premièrement, l'O₂ en phase gazeuse est chimisorbé sur le site d'oxygène adjacent à l'ion Ce³⁺ et à la nanoparticule d'argent pour produire des espèces réactives de l'oxygène (O_n^{x-}) ayant une réductibilité similaire à l'oxygène du réseau de Ag₂O. Les espèces réactives de l'oxygène, qui peuvent migrer vers la surface du carbone, vont l'oxyder en CO₂, accompagnées de la reproduction de l'ion Ce³⁺ et du site d'oxygène adjacent à l'interface argent-cérium.

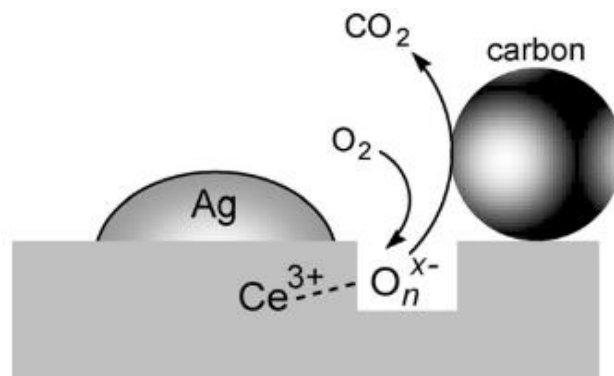


Figure I.17. Schéma du mécanisme de l'oxydation des suies sur un catalyseur Ag/CeO₂.

VI.1.1.4 Paramètres d'oxydation catalytique de la suie

L'un des plus importants paramètres pour l'oxydation catalytique de la suie est le contact Suie/Catalyseur [190]. Les conditions de surface de contact utilisées dans la littérature sont soit mauvaises (loose contact), soit intime (tight contact). Elles correspondent aux mélanges suie/poudre de catalyseur suivant :

- **Contact intime** : le catalyseur en poudre et la suie Printex-U sont mélangés dans un broyeur mécanique pendant quelques minutes.
- **Contact mauvais** : le catalyseur et la suie Printex-U sont simplement mélangés à l'aide d'une spatule pendant quelques minutes.
- **Température de la réaction** : c'est la température dans laquelle l'oxydation de la suie est maximale, soit à des températures plus basse possible.
- **Vitesse de combustion de la suie** : c'est la rampe de température à utiliser durant la réaction d'oxydation de la suie.
- **Vitesse spatiale horaire du gaz (Gas Hour Space Velocity : GHSV)** : La vitesse spatiale est très importante dans les réactions gazeuses.
- **Mélange suie/catalyseur** : c'est un paramètre qui représente la fraction entre le catalyseur et la suie (rapport pondéral) pour une meilleure oxydation catalytique.
- **Le mélange gazeux** : pour la réaction de l'oxydation le choix du mélange gazeux est très important, plusieurs recherches ont utilisé : air + N₂, NO_x + O₂, O₂ + H₂O et NO_x + O₂ + N₂...
- **La suie** : les propriétés physico-chimiques de la suie sont très importantes afin de choisir le meilleur catalyseur adéquat pour la réaction catalytique. Plusieurs chercheurs ont utilisé Printex U comme un modèle, d'autres ont utilisé la suie d'échappement directement.

Tableau I.8. Quelques propriétés du Printex-U (modèle de suie) et des particules diesel [190].

Analyses élémentaires Wt.%	Printex U	Particules diesel
C	92,2	90,1
H	0,6	2,4
Wt. % volatiles (VOC's)	6	55 ± 10 (à une charge de 0 %) 24 ± 8 (à une charge de 75 %) 10 ± 5 (à une charge de 100 %)
Surface spécifique (BET)	100 m ² g ⁻¹	60 – 85 m ² g ⁻¹
La taille élémentaires des particules	25 ± 3 nm	20 ± 3 nm (à une charge de 75 %)

VI.1.2 Application dans la méthanation (l'hydrogénation du CO et CO₂)

La consommation continue de combustibles fossiles dans le monde a entraîné une augmentation de la concentration de CO₂ dans l'atmosphère et le changement climatique

mondiale causé par les gaz à effet de serre est devenu un défi majeur. L'atténuation de la concentration de CO₂ dans l'atmosphère est urgente en raison de l'augmentation continue de la concentration de CO₂ atmosphérique (par exemple, dépassant 414 ppm en 24 Juillet 2020) et de son impact négatif, voire irréversible, sur le système climatique [177].

Plusieurs études et revues récentes se sont concentrées sur la réaction de méthanation, principalement en raison de ses implications importantes pour l'énergie et l'environnement. Les procédés de méthanation produisent du méthane (gaz naturel de substitution ou synthétique, SNG) à partir d'hydrogène et de CO_x. Les procédés de méthanisation du CO et du CO₂, découverts en 1902 par Paul Sabatier et Jean-Baptiste Senderens, représentent une solution prometteuse pour réduire les émissions de gaz anthropiques [6].

VI.1.2.1 Sources de CO et CO₂ et leurs applications

En 2019, l'agence internationale de l'énergie (AIE) estime que 99 % du CO₂ émis provient des combustibles fossiles et les contributions du charbon, du pétrole et du gaz naturel sont respectivement 35, 44 et 20 %. La **figure I.18** présente les émissions de CO₂ dans le monde par secteurs.

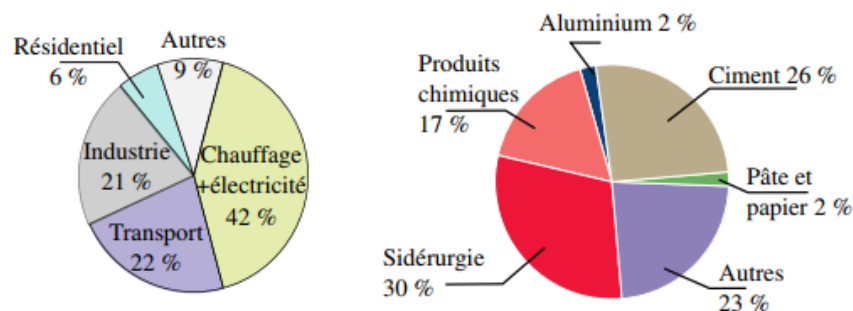


Figure I.18. Emissions de CO₂ par secteurs

Le CO₂ est capturé pour plusieurs usages tels que : la transformation des aliments, la conservation, le conditionnement, la carbonatation des boissons, la décaféination du café, lutte contre les incendies, la production d'urée, la production de produits pharmaceutiques et la récupération assistée du pétrole...etc. Malheureusement, certaines de ces applications sont à petite échelle et le dioxyde de carbone est généralement émis dans l'atmosphère après utilisation, ce qui n'entraîne aucune réduction permanente des émissions de CO₂. Les futur applications potentielles impliquent la conversion biologique et chimique du CO₂ tel que la production des gaz de synthèses (CH₄, H₂, Méthanol...etc) qui peut entraîner une fixation à

long terme du CO₂ et donc une réduction réelle des émissions de CO₂, pour d'autres applications voir (annexe 01) [191].

VI.1.2.2 Réaction de la méthanation (hydrogénation CO et CO₂)

Le méthane, qui peut être trouvé comme un composant principal du gaz naturel et du gaz de schiste, est l'une des ressources énergétiques et des matières premières chimiques importantes et facile à stocker. Par conséquent, l'infrastructure pour sa livraison a été bien développée et équipée dans tous les pays. Cela nous permet d'utiliser le méthane comme vecteur d'énergie maintenant et à l'avenir.

L'hydrogénation catalytique du CO₂ à l'aide de H₂ produit avec de l'énergie renouvelable est considérée comme une voie potentielle pour la production durable d'oléfines inférieures, d'hydrocarbures supérieurs, d'acide formique, de méthanol et d'alcools supérieurs (Figure I.19). Compte tenu de l'épuisement des combustibles fossiles, l'hydrogénation du CO₂ en hydrocarbures est un moyen prometteur de convertir le CO₂ en carburants parmi les autres voies d'hydrogénation du CO₂. Pourtant, nous devons faire face à deux défis : (1) une source d'hydrogène durable et (2) la distribution de produits dispersés [192].

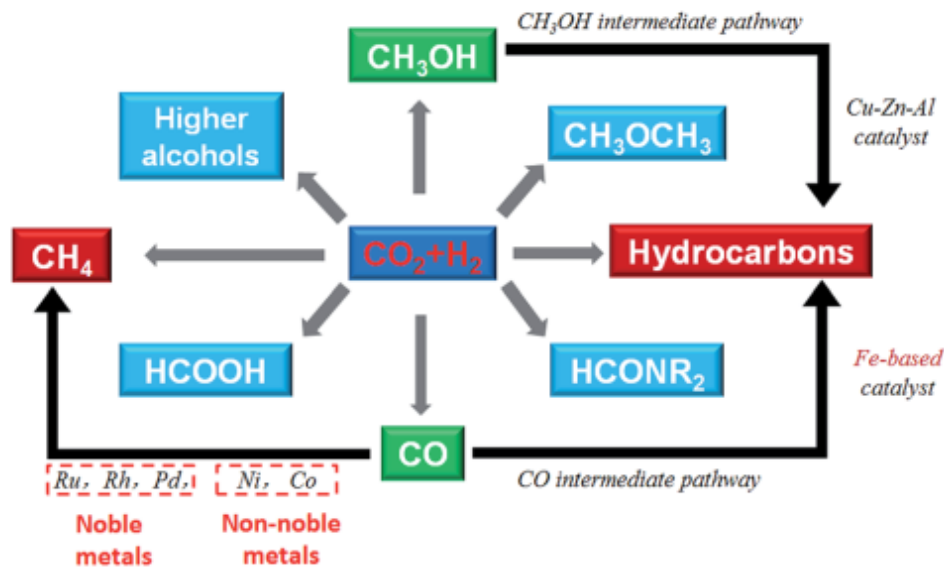


Figure I.19. Conversion du CO en produits chimiques et carburants par hydrogénation [192].

Bien que le méthane puisse être trouvé dans la nature, un gaz naturel synthétique a été produit commercialement à partir de différents matériaux de départ. Dans ce processus, le gaz de synthèse (un mélange de CO et H₂) est transformé en méthane par méthanation de CO, comme suit :



Outre la méthanation du CO, un gaz naturel synthétique peut être produit à partir du CO₂ directement par méthanation du CO₂, comme suit :



La méthanation du CO₂ est une réaction exothermique (Eq I.7), opérant typiquement entre 200 °C et 450 °C, selon le catalyseur et les conditions expérimentales et la présence d'un catalyseur va augmenter la vitesse de réaction.

La production de gaz naturel synthétique ou de combustibles liquides est le moyen le plus pratique et convenable de stocker de grandes quantités d'énergie intermittente produite à partir de sources renouvelables pendant de longues périodes. Parmi eux, le concept dit de « Power to Gas » a suscité une attention particulière (figure I.20), dans lequel le CO₂ capturé réagit avec le H₂, généré par l'électrolyse de l'eau par l'énergie éolienne ou solaire renouvelable, pour produire du CH₄ comme source alternative de gaz naturel pour produire de l'énergie [192]. Le CH₄ a différentes utilisations : centrales électriques, les différents types de laboratoires, les cimenteries, sidérurgie...etc

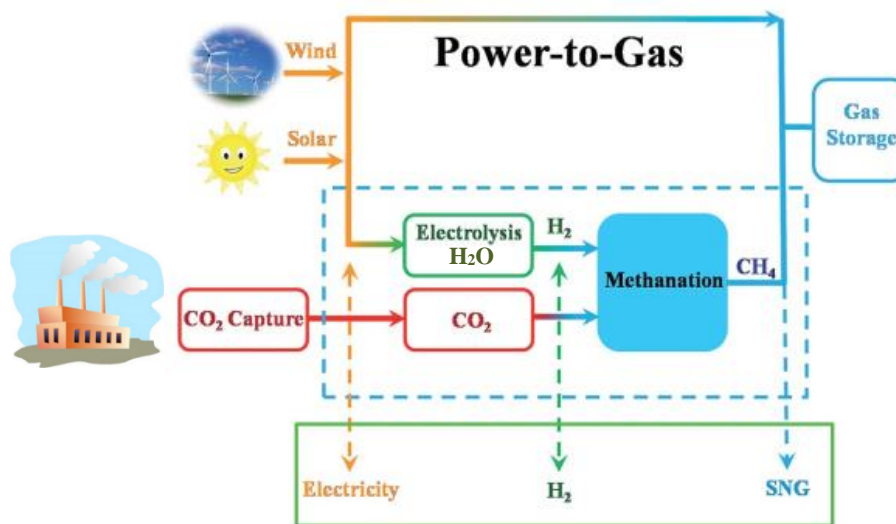


Figure I.20. Schéma de la production durable du méthane à partir de CO₂ et H₂ [192].

VI.1.2.3 Mécanisme de la réaction de méthanation

Le mécanisme de réaction de la méthanation du CO₂ semble difficile à établir. Il n'y a pas de consensus sur le mécanisme à ce jour. Au cours des dernières décennies, comprendre le mécanisme de la méthanation du CO₂ a représenté un défi de taille. Après une analyse

minutieuse de plusieurs études, nous avons constaté que dans la méthanation du CO_2 , deux types de mécanismes se produisent : avec le CO comme intermédiaire (figure I.21), lorsque le CO_2 est converti en CO_{ads} avant la méthanation et la méthanation directe de CO_2 (hydrogénation directe du CO_2) (figure I.21) sans formation de CO comme intermédiaire [193].

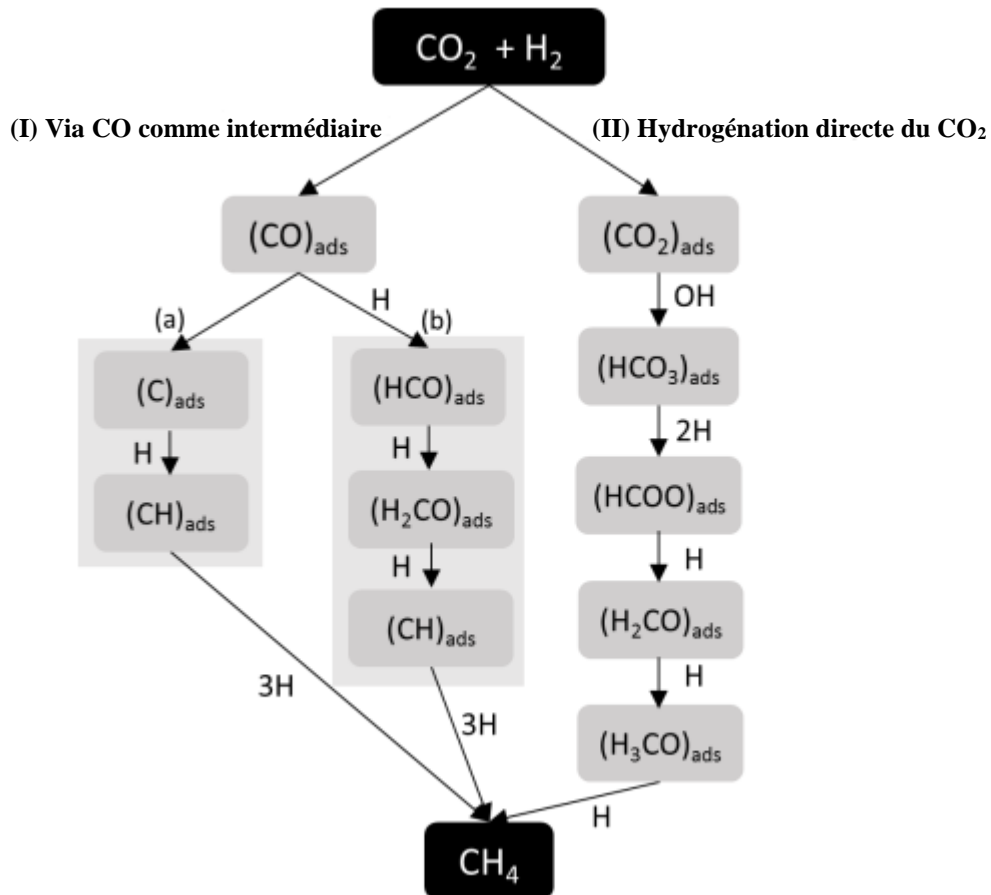
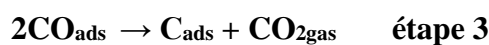
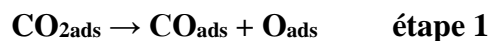
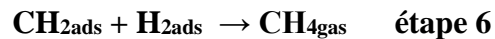


Figure I.21. Mécanismes de réaction de la méthanation du CO_2

Les étapes élémentaires suivantes peuvent être considérées comme étant constituées de deux mécanismes, la formation du carbone et la méthanation du carbone.





VI.1.2.4 Paramètres de la réaction de méthanation

Plusieurs paramètres très importants peuvent agir sur la réaction catalytique de la méthanation, qui influent sur la conversion des réactifs, le rendement de la réaction, la sélectivité de la réaction catalytique, on peut citer les conditions suivantes :

- **Rapport CO₂/H₂** : c'est le rapport entre les réactifs CO₂ et H₂ pour que la réaction globale soit stœchiométrique possible.
- **Vitesse spatiale horaire du gaz « GHSV »** : La vitesse spatiale est très importante dans les réactions gazeuses.
- **Température de la réaction** : c'est la température dans laquelle la conversion, le rendement et la sélectivité sont maximale.
- **Composition alimentaire %** : c'est le pourcentage entre les gaz (réactifs) et le gaz vecteur (inerte) (CO₂, H₂ et le gaz inerte (Ar et He))
- **Débit d'alimentation** : c'est le volume des gaz par unité de temps qui traverse le réacteur qui contient le catalyseur.
- **Le catalyseur** : il est très important de bien choisir le catalyseur à utiliser afin d'obtenir une bonne conversion des réactifs, bon rendement et une bonne sélectivité catalytique et qui dure longtemps.
- **Type de réacteur** : le choix du réacteur à employer joue un rôle très important.

VI.1.3 Désactivation des catalyseurs

Les catalyseurs ont juste une durée de vie limitée. Certains perdent leur activité après quelques minutes, d'autres durent plusieurs années. Le maintien de l'activité catalytique aussi longtemps que possible est d'une importance économique majeure dans l'industrie. Une baisse d'activité au cours du processus peut être le résultat de divers facteurs physiques et chimiques [10], nous citons :

VI.1.3.1 Empoisonnement du catalyseur

Le poison du catalyseur est une substance qui réduit son activité à cause d'une forte chimisorption des espèces qui s'adsorbent sur les sites actifs d'un catalyseur, bloquant ainsi ces

sites pour la réaction catalytique. On parle d'empoisonnement temporaire lorsque le poison est lentement désorbé et d'empoisonnement permanent lorsqu'il ne désorbe pas.

VI.1.3.2 Encrassement du catalyseur

L'encrassement est un dépôt ou un blocage physique (mécanique) d'espèces de la phase fluide sur la surface du catalyseur et dans les pores du catalyseur (tel que le dépôt de coke), ce qui entraîne une perte d'activité catalytique due au blocage des sites et/ou des pores catalytiques.

VI.1.3.3 Diminution de l'aire actif

Le frittage est un processus physique irréversible qui conduit à la réduction de l'aire active, il se traduit par une migration des petites cristallites qui se rassemble en cristaux de taille supérieure.

VI.1.3.4 Dégradation thermique

La dégradation thermique des catalyseurs résulte (i) de la perte de surface catalytique due à la croissance des cristallites de la phase active, (ii) la perte de la surface du support due à l'effondrement du support et de la surface catalytique due à l'effondrement des pores sur les cristallites de la phase active et/ou (iii) des transformations chimiques de la phase active en phase non active.

VI.1.3.5 Perte des espèces actives

Les espèces actives peuvent se convertir en espèces moins actives ou moins sélectives (par exemple lorsqu'un catalyseur métallique forme un alliage avec les impuretés métalliques, ou interagit avec le support.

Chapitre II

*Méthodes de préparation et
caractérisation des catalyseurs*

I. Introduction

Dans ce chapitre, nous présenterons, dans une première partie, les méthodes de préparation utilisées pour la synthèse des catalyseurs et dans une seconde partie, il est indispensable pour appréhender un matériau préparé de le caractériser, c'est-à-dire d'en analyser les propriétés physico-chimiques de ce catalyseur ou matériau. Il existe de nombreuses techniques de préparations et caractérisations des matériaux qui reposent sur différents principes.

II. Méthode de préparation des catalyseurs

Le choix d'une méthode de préparation adéquate est primordial pour l'obtention de catalyseurs présentant des caractéristiques physiques et chimiques recherchées. Selon la méthode de préparation, il est possible d'obtenir différentes morphologies de phases de compositions variables, des systèmes présentant des interactions métal-métal ou métal-support plus ou moins importantes afin d'améliorer l'activité et la stabilité catalytique du catalyseur.

Ils existent plusieurs méthodes de préparation des catalyseurs, nous exposons dans ce chapitre les différentes méthodes de préparation des catalyseurs les plus utilisées.

II.1 La méthode céramique

La méthode céramique est la méthode la plus ancienne. Elle reste utilisée, pour les préparations industrielles du fait de sa simplicité et de son large domaine d'application. Elle consiste à broyer une quantité stœchiométrique de composés solides, en général des oxydes ou des carbonates métalliques, puis à calciner le produit obtenu à la température de cristallisation. La préparation sera d'autant plus efficace que les successions de broyage et de traitements thermiques seront nombreuses. Le faible coût des matières premières ainsi que la simplicité de cette méthode sont ses deux principaux avantages. Cependant, le grand coût énergétique, l'hétérogénéité ainsi que les faibles surfaces spécifiques des composés obtenus limitent l'utilisation de cette méthode [82].

II.2 La méthode de chimie douce

Les méthodes de chimie douce proposent un mélange à l'échelle moléculaire des différents cations par un passage en solution des sels métalliques. Ceci permet l'obtention de phases cristallisées plus homogènes à des températures plus basses. Les méthodes les plus utilisées actuellement sont : la co-précipitation, la méthode sol-gel, l'imprégnation, et la méthode hydrothermale [97][82][194].

Les catalyseurs passent par plusieurs étapes afin d'être utilisés dans différentes applications : la préparation et lavage, séchage, calcination et activation.

II.2.1 La méthode de co-précipitation

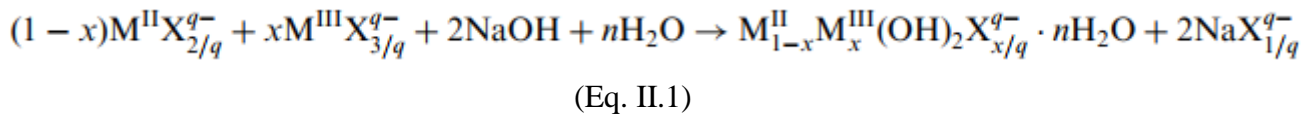
La co-précipitation consiste à dissoudre différents sels métalliques, en proportion stœchiométrique, généralement dans l'eau, puis à faire précipiter les cations métalliques par l'addition d'un agent précipitant tel que : un hydroxyde (NaOH, KOH, NH₄OH...etc), l'acide oxalique ou encore l'ammoniaque. Le précipité obtenu, filtré puis lavé plusieurs fois, est le précurseur du catalyseur. Ce dernier, après calcination (pour décomposer les phases hydroxydes/acides), est converti en oxyde qui peut constituer la phase active ou le précurseur de la phase active qui est le catalyseur à utiliser pour différentes applications. Cette méthode est utilisée beaucoup plus pour la préparation des HDLs mais elle peut être aussi employer pour la préparation des autres types de catalyseurs [82][194].

Cette méthode est beaucoup employée pour la préparation des HDLs mais elle peut être aussi employer pour la préparation des autres types de catalyseurs. Cette méthode consiste à précipiter simultanément au moins deux éléments au sein d'une solution généralement aqueuse par l'ajout d'une espèce basique (base de Bronsted : NaOH, NH₄OH, KOH...etc) de façon à maintenir le pH à une valeur constante ou variable correspondant à des conditions de sursaturation élevées et faibles. Pour avoir une bonne organisation de la phase préparée le pH est généralement maintenu entre 8 et 12 « une gamme pour laquelle la plupart des hydroxydes de métaux usuels précipitent ». Pour obtenir une structure HDL pur avec une homogénéité chimique élevée, une co-précipitation à pH constant est recommandée. Il permet la préparation d'un grand nombre d'HDL avec des anions CO₃²⁻, Cl⁻, SO₄²⁻ ou NO₃⁻. Le pH est maintenu constant pendant la réaction par l'addition simultanée d'une solution de base (NaOH, KOH ou NH₃) et d'une solution de sel métallique mixte [84].

Une addition lente des réactifs est généralement favorable pour une bonne cristallinité des phases. Le pH de co-précipitation a un effet crucial sur les propriétés chimiques, structurales et texturales des phases, il doit être optimisé pour chaque système afin de permettre la précipitation conjointe des cations [84].

Lorsque la réaction de précipitation est achevée, le gel résultant est mis à reflux à 60-80°C pendant 24 heures afin de permettre la croissance des cristaux.

La réaction chimique de co-précipitation directe se présente comme suit [97] :



Où :

- M^{II} et M^{III} cations divalent et trivalent respectivement
- X^q : c'est l'anion interlamellaire (CO_3^{2-} , Cl^- , SO_4^{2-} ou NO_3^-).

Il existe deux types de co-précipitation : la co-précipitation à forte sursaturation et la co-précipitation à faible sursaturation.

II.2.1.1 Co-précipitation à faible sursaturation

De manière générale, cette méthode de synthèse s'effectue par ajout lent d'une solution cationique, comprenant des sels de métaux divalents et trivalents dans les proportions souhaitées dans le feuillet, dans une solution aqueuse comprenant l'anion que l'on désire intercaler. Une seconde solution basique est ajoutée progressivement dans le réacteur de sorte à maintenir le pH à une valeur souhaitée.

L'affinité de l'anion pour la phase HDL ainsi que sa concentration en solution conditionnent la qualité du matériau synthétisé (pureté, cristallinité, ...). Etant donné la forte affinité des carbonates, l'intercalation d'espèces anioniques autres requiert de travailler en atmosphère inerte afin d'éviter toute contamination de gaz carbonique dissous.

II.2.1.2 La co-précipitation à forte sursaturation

Cette méthode consiste en l'ajout direct ou progressif de la solution basique dans la solution cationique contenant l'anion à intercaler. Cette méthode favorise la nucléation au dépend de la croissance, et donne généralement des cristallites de petites tailles. La présence d'impuretés est courante avec cette méthode puisque le pH de la solution change tout au long de la synthèse, et s'accompagne généralement de la formation d'hydroxy-sels ou d'hydroxydes simples.

Une grande variété de catalyseurs peut également être préparée par la méthode co-précipitation en présence d'anions organiques en utilisant la méthode de co-précipitation en suivant les étapes de préparation des HDLs.

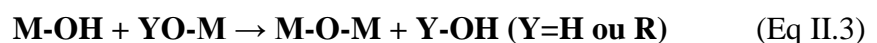
II.2.2 La méthode Sol-gel

Le mot sol-gel est composé de sol qui veut dire une suspension de particules colloïdales dans un liquide uniformément réparties de manière stable ; les particules ont typiquement un diamètre dans la gamme de 1 à 1000 nm le mot "gel" signifie un solide semi-rigide où le solvant est retenu prisonnier dans le réseau du matériau solide qui peut être colloïdale (sol concentré) ou un polymère [194].

Le principe de ce procédé consiste à créer un réseau d'oxydes par polymérisation des précurseurs moléculaires en solution. Il est ainsi possible d'obtenir des espèces plus ou moins condensées qui forment à partir des "sols" des "gels", d'où le nom du procédé. Le gel est constitué d'un réseau d'oxyde gonflé par le solvant, avec des liaisons chimiques et d'un réseau tridimensionnel de liaisons de Van der Waals. Le principe du procédé sol-gel consiste sur une succession de réactions d'hydrolyse suivie de réaction de condensation des précurseurs organiques d'éléments métalliques dissous dans un solvant, à température modérée proche de l'ambiante, pour préparer des réseaux d'oxydes qui peuvent être à leur tour traités thermiquement. Les réactifs sont généralement des alcoxydes (-OR) ou des carboxylates (-O-(CO)-R) dissous dans le solvant organique correspondant. Il existe deux voies de synthèse sol-gel qui sont [29]:

- **La voie inorganique ou colloïdale :** obtenue à partir de sels métalliques (chlorure, nitrates, oxychlorures...etc.) en solution aqueuse. Cette voie est peu chère mais difficile à contrôler, c'est pour cela qu'elle est encore très peu utilisée. Toutefois, c'est la voie privilégiée pour obtenir des matériaux céramiques.
- **La voie métallo-organique ou polymérique :** obtenue à partir d'alcoxydes métalliques dans des solutions organiques. Cette voie est relativement coûteuse mais permet un contrôle assez facile de la granulométrie.

Dans les deux cas, la réaction est initiée par hydrolyse permettant la formation de groupes M-OH (Eq II.2), puis intervient la condensation permettant la formation de liaisons M-O-M (Eq II.3).



Le gel obtenu après la préparation peut être directement calciné ou séché lentement pour former un solide. La complexité à maîtriser tous les paramètres liés à la préparation, et le coût élevé des alcoxydes ou des carboxylates sont les principaux inconvénients de cette méthode.

II.2.3 La méthode d'imprégnation

La préparation des catalyseurs par imprégnation est la méthode la moins coûteuse et à priori la plus facile à développer à l'échelle industrielle. Elle consiste à imprégner le support, généralement un oxyde réfractaire stable mécaniquement et thermiquement, par la phase active. L'opération principale de cette préparation est le mouillage du support solide, en suspension dans l'eau, par les solutions des sels précurseurs de la phase active, suivie d'un séchage et d'une calcination. Chacune de ces étapes à son importance pour la texture du catalyseur [82].

L'opération la plus importante dans la préparation de catalyseurs supportés est l'imprégnation. Cette méthode comporte trois étapes essentielles :

- l'imprégnation du support par un précurseur métallique (nitrates, carbonates, sulfates...) dissous dans un solvant avec agitation,
- le séchage du solide imprégné,
- la calcination et l'activation.

Le précurseur est choisi avec soin en fonction de l'état métallique qu'il permettra d'atteindre. Il faut dans la mesure du possible éviter :

- les précurseurs qui se décomposent à température trop élevée (éviter le frittage),
- les précurseurs contenant certains ions qui peuvent se comporter comme des poisons du catalyseur (chlorures, sulfates par exemple),
- les précurseurs organiques qui laissent du coke après calcination.

La sélection du support et du précurseur étant faite, le dépôt du précurseur est réalisé selon deux types d'imprégnation : l'imprégnation avec interaction ou l'imprégnation sans interaction entre le précurseur et le support.

Il existe deux méthodes d'imprégnation pour la mise en contact du solide avec la solution, selon le volume de solution : l'imprégnation humide et l'imprégnation à l'humidité naissante [194] :

- **L'imprégnation humide** : dans ce cas un excès de solution de la phase active de concentration bien définie est utilisé.
- **L'imprégnation à humidité naissante** : également appelée imprégnation capillaire ou imprégnation à sec, dans ce cas le volume de la solution de la phase active d'une concentration appropriée est égal ou légèrement inférieur au volume poreux du support ou d'une autre phase solide.

Après l'agitation pendant certain temps, le solide est séparé et l'excès de solvant est éliminé par séchage

II.2.4 La méthode hydrothermale

Il s'agit d'une synthèse à haute température et sous pression réalisée généralement dans des autoclaves bien étanches, ce qui permet de générer une élévation de pression de façon autogène.

Dans ce cas, un mélange aqueux de précurseurs est chauffé dans un autoclave en acier inoxydable scellé au-dessus du point d'ébullition de l'eau, et par conséquent, la pression à l'intérieur de l'autoclave de réaction est considérablement augmentée au-dessus de la pression atmosphérique. Cet effet synergique d'une température et d'une pression élevées fournit un processus en une seule étape pour produire des matériaux hautement cristallins sans avoir besoin de traitements thermique par la suite. Les paramètres de réaction, tels que le type et la concentration des précurseurs, le solvant, les agents stabilisants, ainsi que la température et la durée de la réaction, présentent des effets importants sur les produits [195]. Par rapport aux procédures de co-précipitation « à basse température » qui produisent généralement des nanoparticules cristallines médiocres, la synthèse hydrothermale pourrait obtenir des nanomatériaux magnétiques à très haute cristallinité en raison de leurs conditions de réaction à haute température et haute pression.

II.3 Séchage

Pour obtenir un matériau solide, la phase liquide du gel obtenu doit être éliminée. Après l'étape de préparation par les différentes méthodes : co-précipitation, sol-gel, imprégnation ou hydrothermale, le gel obtenu est généralement séché à des températures entre 80°C et 200°C afin d'éliminer les solvants utilisés pendant la préparation.

Certains paramètres de séchage peuvent être influer sur la qualité du produit obtenu à savoir [28]:

- la composition de l'atmosphère du séchage
- le couplage de la cinétique de transfert de chaleur et de matière.
- le niveau de température
- le temps de séjour dans le séchoir (le temps de séchage)
- vitesse de séchage

II.4 Calcination

Après l'élimination du liquide des pores, un traitement thermique est nécessaire. Il consiste à mettre le solide dans un four ou dans un courant d'air à haute température (200°C à 800°C) selon les types des catalyseurs préparés. Cette opération peut modifier les propriétés physiques (surface spécifique, volume poreux), ainsi que les propriétés des catalyseurs (activité, sélectivité). L'objectif de cette opération est d'améliorer les propriétés du catalyseur tel que : la porosité, la dispersion, la résistance mécanique...etc [28].

Pendant la calcination diverses transformations peuvent avoir lieu :

- décomposition thermique des précurseurs, entraînant la libération de produits volatils et augmentent la porosité du catalyseur,
- modification de la texture par frittage (le frittage ou l'agglomération c'est un processus physique fréquent, thermiquement actif, qui entraîne une perte de la surface active et une modification structurale du catalyseur. Elle provoque le remplacement de petites cristallites métalliques par de plus grosses avec un rapport surface/volume plus petit) [29].

Lors de la calcination sous air, les sels métalliques des précurseurs sont transformés en oxydes métalliques selon la température exercée sur le solide séché. La calcination doit être très bien maîtrisée car la porosité finale et la dispersion du métal dépendent des conditions opératoires suivies. Une température trop élevée conduit à un frittage du métal et/ou du support, ce qui a pour conséquence une diminution de la surface spécifique et donc de l'activité [28].

II.5 Activation

L'activation est la dernière étape du procédé de préparation des catalyseurs hétérogènes. Elle consiste à mettre le solide sous un courant dihydrogène ou d'un mélange

dihydrogène/azote, à haute température (entre 200 et 900°C selon le type de catalyseur étudié) et sous pression bien déterminé. L'objectif est la réduction de l'oxyde métallique en métal selon la réaction (Eq II.4) [28].



Cette étape est complexe et dépend de paramètres tels que la vitesse de montée en température du solide, la température finale, le débit du gaz utilisé et la durée de l'opération, et la composition de l'atmosphère gazeuse. Il faut préciser que le choix de ces paramètres dépend du type du système catalytique choisi et de la nature du précurseur. Les travaux de F. Pinna [196] montrent que :

- la composition de l'atmosphère gazeuse joue un rôle important sur la dispersion.
- la présence de faible concentration en vapeur d'eau dans le milieu nuit à la dispersion,
- il faut que le débit du gaz utilisé soit largement supérieur à celui réellement nécessaire pour maintenir une pression partielle de vapeur d'eau la plus faible possible.

III. Techniques de caractérisation

III.1 Analyse thermique gravimétrique et différentielle (ATG-ATD)

L'analyse thermogravimétrie (ATG) est une technique quantitative consiste à mesurer in situ de manière très précise la variation de masse d'un échantillon lorsqu'il est soumis à un traitement thermique, sous atmosphère contrôlée. Cette variation peut être une perte de masse ou dégagement d'une substance (eau, CO₂...) ou un gain de masse (fixation de gaz, oxydation...). L'analyse ATG-AT permet de mesurer la stabilité thermique de l'échantillon, et elle est généralement couplée avec l'ATD.

L'analyse thermique différentielle (ATD) est une technique qui permet d'étudier les transformations internes des échantillons ou les réactions de l'échantillon avec l'extérieur, les phénomènes de transfert de masse étant associées à une libération ou une absorption d'énergie (permet de suivre les phénomènes thermiques endothermique ou exothermique). L'analyse thermique différentielle (ATD) est une technique qui consiste à mesurer la différence de températures ΔT entre un échantillon et un matériau de référence lors d'un chauffage (ou d'un refroidissement) contrôlé comme une fonction de la température.

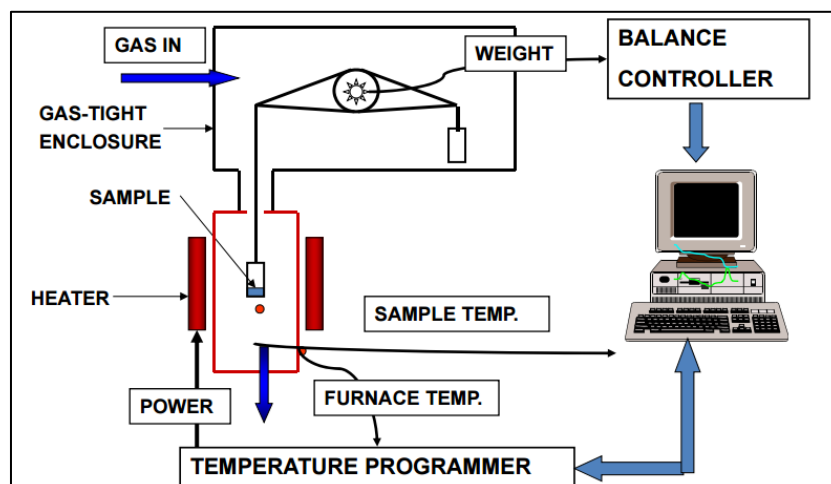


Figure II.1. Schéma d'un analyseur thermogravimétrique (ATG).

III.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier-Transform InfraRed Spectroscopy) est une méthode d'analyse, largement utilisée pour l'identification des molécules organiques et inorganiques, basée sur l'absorption ou la réflexion d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, de déterminer des fonctions chimiques présentes dans un matériau.

Le principe de fonctionnement d'un spectromètre IRTF repose sur l'utilisation d'un interféromètre (la plupart du temps de type Michelson), cet instrument permet de mesurer les longueurs d'onde par production d'interférences. L'interféromètre produit un signal unique contenant toutes les informations requises pour produire un spectre. Il peut être mesuré très rapidement (de l'ordre de grandeur de la seconde). Le faisceau sortant de l'interféromètre est réfléchi vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Il arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique. Généralement l'analyse IRTF se fait dans le domaine 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} ($2,5 - 25\text{ }\mu\text{m}$) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

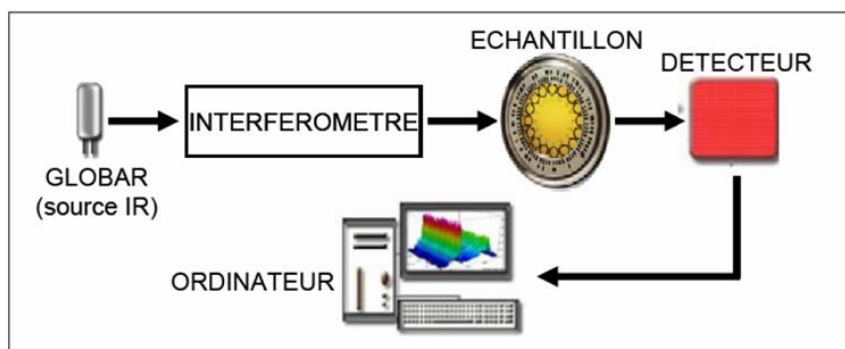


Figure II.2. Schéma de principe d'un spectromètre IRTF.

➤ Réflexion totale atténuée (ATR)

La réflexion totale atténuée est communément appelée ATR (Attenuated Total Reflection). Le principe des dispositifs ATR est de faire subir au faisceau optique plusieurs réflexions à l'interface entre l'échantillon et un cristal parallélépipédique (25x10x2 mm), transparent en IR mais d'indice de réfraction élevé (ZnSe, TlBr, AgCl, diamant...) et dans la plupart des cas, supérieur à celui de l'échantillon.

La technique ATR est idéale pour les échantillons épais ou très absorbants (liquides contenant de l'eau par exemple) et pour les films minces pour les études de surface (profondeur de pénétration est de l'ordre de 1 à 2 μm). Les solides analysés par cette technique doivent être plats ou flexibles afin d'épouser au mieux la forme du cristal. L'ATR présente un avantage intéressant c'est l'analyse des échantillons purs sans dilution dans une matrice KBr, puisque le risque de voir les pics saturer est très faible, utilisation d'une quantité minimale d'échantillon et mode opératoire facile.

III.3 Analyse élémentaire par spectroscopie ICP-AES

L'ICP-AES (Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectroscopy) (Spectrométrie d'Emission Atomique - avec Plasma Couplé par Induction) est une technique basée sur le couplage d'une torche plasma et d'un spectromètre d'émission atomique. C'est une technique d'analyse qui est de plus en plus répandue dans les laboratoires d'analyses. Elle tend à remplacer les spectromètres d'absorption atomique. Elle est utilisée pour la détermination de la composition chimique élémentaire d'un élément. Elle permet d'effectuer des analyses quantitative et qualitative.

L'ICP-AES c'est une méthode multiélément qui permet l'analyse élémentaire des matériaux synthétisés et notamment la détermination de la teneur réelle des matériaux préparés, tout en utilisant la mesure quantitative de l'émission optique provenant des atomes stimulés, pour déterminer la concentration de la substance à analyser dans les matériaux synthétisés. Elle permet d'analyser avec grande précision (ppb) un grand nombre d'éléments.

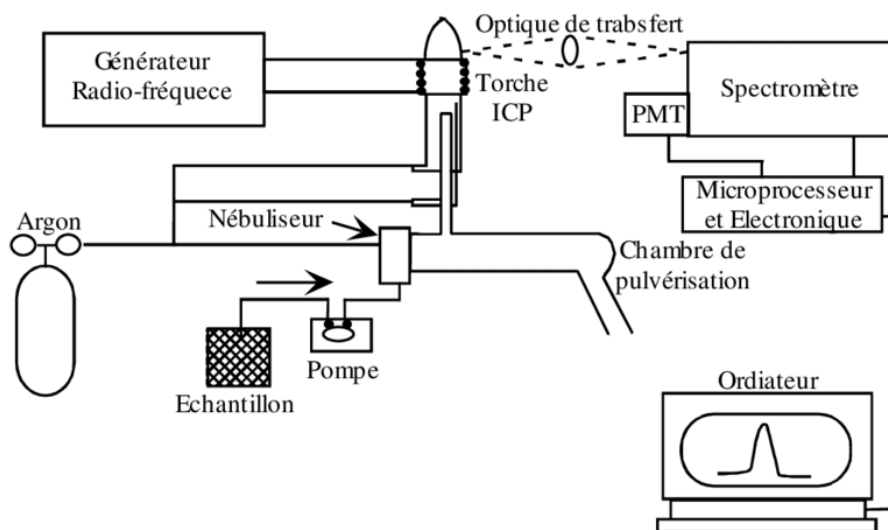


Figure II.3. Schéma de l'appareillage d'un spectromètre ICP-AES.

III.4 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique essentielle et très puissante pour l'investigation des solides cristallins, elle permet d'obtenir des informations structurales (symétrie cristalline, paramètres de maille, distribution des atomes au sein de la maille élémentaire), texturales (dimensions des cristallites, tensions internes du réseau) et de composition (qualitatives et quantitatives, en comparant la position et l'intensité des raies de diffraction obtenues), elle fournit des informations sur les différentes phases présentes dans un échantillon et permet également d'avoir une idée sur leur degré de cristallinité. La mesure consiste à envoyer sur l'échantillon un faisceau de rayons X de longueur d'onde (λ) donné, selon un angle donné et de détecter le faisceau diffracté par l'échantillon à un angle également donné. Les rayons X peuvent être diffractés par les plans réticulaires du solide cristallisé suivant l'angle 2θ . Elle est basée sur la loi de Bragg, Elle consiste en l'enregistrement des positions et des intensités des pics, le spectre de raies ainsi obtenu fournit des informations concernant le matériau analysé.

Les équations de Bragg (Eq II.5) et Scherrer (Eq II.7) ont été utilisées pour les calculs des paramètres de la maille et la taille des cristallites des catalyseurs préparés.

$$2d_{hkl}\sin(\theta) = n\lambda \quad (\text{Eq II.5})$$

Avec :

- d_{hkl} : distance séparant les plans cristallins d'indices (hkl) (distance inter réticulere) ;
- θ : angle de bragg ;
- n : ordre de la réflexion ;
- λ : longueur d'onde du faisceau des rayons X incident.

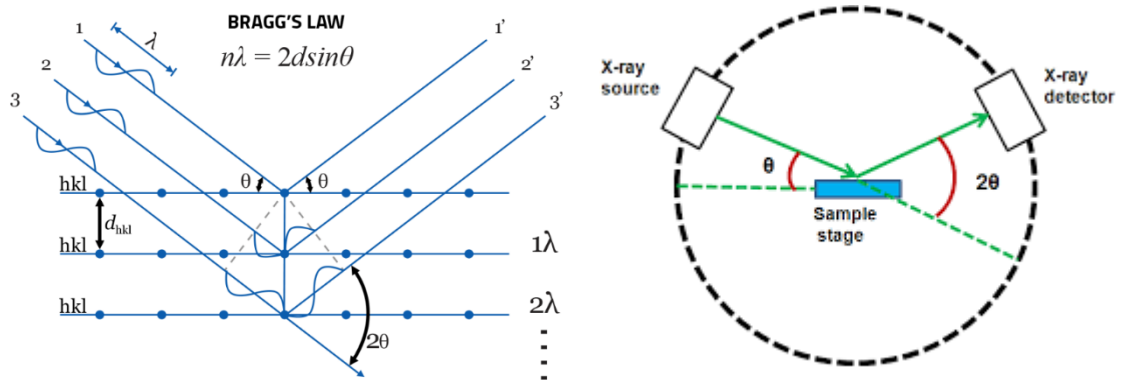


Figure II.4. Principe de la diffraction des rayons X.

Ensuite, connaissant d_{hkl} à partir de (Eq II.5), nous pouvons estimer le paramètre de la maille a à partir de (Eq II.6) :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)}} \quad (\text{Eq II.6})$$

Avec :

- (hkl) : les trois entiers sont les indices de Miller de la famille de plans réticulaires.
- a : paramètre de la maille.

La taille moyenne des particules des catalyseurs préparés a été calculée selon la formule de Scherrer :

$$L_{hkl} = \frac{K\lambda_{k\alpha 1}}{\beta_{(2\theta)} \cos \theta_{max}} \quad (\text{Eq II.7})$$

Avec :

- L_{hkl} : la taille moyenne des particules dans les directions (hkl) en Å.
- K : constante égale à 0.9.
- $\lambda_{k\alpha 1}$: longueur d'onde des rayons X incidents ($\lambda = 1,5406$ Å pour $\text{CuK}_{\alpha 1}$)
- $\beta_{(2\theta)}$: largeur à mi-hauteur ou FWHM (Full Width at Half Maximum) du pic de diffraction en radian.
- θ : angle de Bragg

III.5 Surfaces spécifiques par la méthode adsorption-désorption du N_2 (BET)

C'est une méthode qui permet de déterminer les propriétés texturales des matériaux tels que la surface spécifique, le volume poreux, leur distribution et le diamètre des pores

Le principe de cette technique est basé sur l'adsorption et la désorption en isotherme d'un gaz (typiquement azote, argon ou krypton) à la surface et dans les pores de l'échantillon à basse température (-196 °C pour l'azote). Cette isotherme d'adsorption en fonction de la pression d'azote permet d'accéder à la valeur du volume de la monocouche d'azote adsorbé qui est proportionnel à la surface spécifique recherchée ramenée à 1 g de catalyseur. Ce phénomène est appelé physisorption régie par la relation de BET (Brunauer, Emmet et Teller).

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{C.V_m} + \frac{C-1}{C.V_m} \times \frac{P}{P_0} \quad (\text{Eq II.8})$$

Avec :

- P : pression d'équilibre à la température d'adsorption (mm Hg).
- P_0 : pression de vapeur saturante à la température d'adsorption (mm Hg).
- V : volume de gaz adsorbé (cm^3/g).
- V_m : volume adsorbé correspond à une monocouche (cm^3/g).
- C : constante BET.

A partir de la représentation graphique de $\frac{P}{V(P_0-P)}$ en fonction de $\frac{P}{P_0}$, appelé isotherme d'adsorption, une régression linéaire pour des valeurs de pression relative P/P_0 comprises entre 0,05 et 0,35, la pente de la droite $1/V_m$ permet de déterminer la valeur du V_m . La surface spécifique peut alors être calculée à l'aide de cette relation :

$$S_{BET}(m^2/g) = \frac{S \cdot V_m \cdot N_a}{V_{mol} \cdot m} \quad (\text{Eq II.9})$$

Avec :

- V_m : le volume adsorbé à la monocouche
- V_{mol} : le volume occupé par 1 mol (22,4 l)
- N_a : le nombre d'Avogadro ($6,0224 \cdot 10^{23}$) ;
- m : la masse du solide ;
- S : La surface occupée par une molécule d'adsorbat (16.2 \AA^2 à -196°C pour l'azote).

III.6 Réduction en température programmée sous hydrogène (RTP-H₂)

La Réduction en Température Programmée sous H₂ (H₂-TPR) est une technique qui permet d'étudier la réductibilité des matériaux synthétisés (massiques ou supportés), soit via l'hydrogène consommé, soit l'eau produite, en fonction de la programmation de montée en température choisie et pour des conditions expérimentales données pour déterminer la température à laquelle chacune des étapes de réduction se produit. Par analogies éventuelles, les profils de H₂-RTP permettent d'identifier et de « quantifier » l'hydrogène consommée durant la RTP ainsi que de la température correspondant au maximum de réduction des espèces présentes dans un matériau. L'exploitation du spectre RTP peut nous donner des renseignements aussi sur la stabilité des matériaux en atmosphère réductrice et permet également de contrôler la reproductibilité des préparations. Pour un matériau oxyde, la réaction élémentaire mise en jeu s'écrit par la réaction suivante :



Le montage d'un appareil de H₂-RTP est montré dans la **figure II.8**.

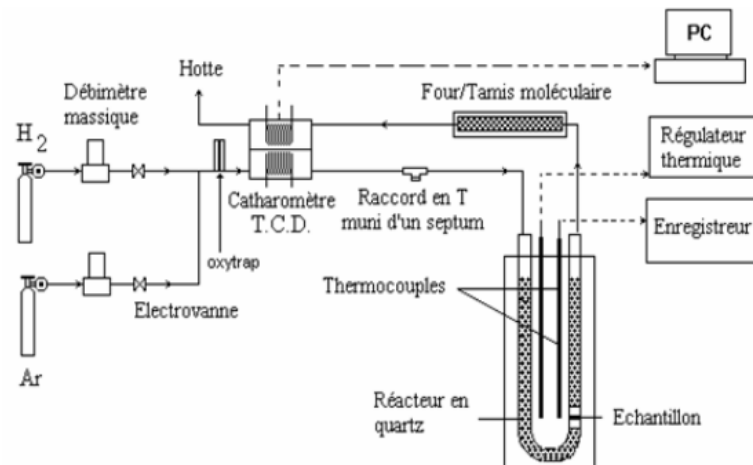


Figure II.5. Schéma de l'appareillage d'un appareil H₂-RTP

III.7 Chimisorption d'hydrogène

L'évaluation du nombre d'atomes métalliques superficiels accessibles (aire de surface métallique), pour des catalyseurs métalliques supportés ou massiques, est basée sur la chimisorption sélective, cette dernière repose sur la capacité que possèdent certains métaux à adsorber des molécules de différents gaz (H₂, CO_x, O₂). La mesure de la quantité du gaz chimisorbé sur la surface du métal à la monocouche permet de déterminer la dispersion, l'aire métallique et la taille des particules dispersées, à condition que la stœchiométrie de la réaction soit connue.

Dans le cas du nickel, il est connu qu'une molécule d'H₂ s'adsorbe de manière dissociative sur deux atomes de nickel de surface. L'isotherme d'adsorption à température ambiante est de type Langmuir.



III.7.1 Dispersion métallique

La dispersion est calculée par l'équation suivante (exemple : cas du nickel Eq II.11) :

$$D = \frac{100.V.n.M}{22414.m.Wt} \quad (\text{Eq II.12})$$

Avec :

- **V** : volume du gaz chimisorbé [cm³]

- **n** : facteur stœchiométrique [n = 2]
- **m** : la masse de l'échantillon [g]
- **22414** : volume molaire du gaz [cm³.mol⁻¹]
- **Wt** : la teneur en métal dispersé (nickel) [%]
- **M** : masse atomique du métal dispersé (nickel) [g.mol⁻¹]

III.7.2 Surface métallique

La surface spécifique est calculée en utilisant l'équation suivante (exemple : cas du nickel Eq II.11) :

$$S = \frac{a_m \cdot N_a \cdot D}{M} \quad (\text{Eq II.13})$$

Avec :

- **a_m** : la surface occupé par un atome du nickel (6.51Å²).
- **N_a** : nombre d'Avogadro
- **D** : dispersion
- **M** : masse atomique du métal dispersé (nickel) (g.mol⁻¹)

III.8 Analyses microscopiques

III.8.1 Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) ou, en anglais, " Scanning Electron Microscopy SEM " a pour but de contrôler directement l'état des surfaces des catalyseurs en permettant d'avoir une image sur ces surfaces, à l'échelle du micromètre, le plus souvent, avec une profondeur de champ important ce qui donne accès à la texture du catalyseur étudié (topographie de la surface ; morphologie des particules déposées sur un support, composition chimique des catalyseurs, la granulométrie...etc).

La microscopie électronique à balayage est une technique basée sur le principe des interactions électrons-matière, elle consiste à irradier l'échantillon par un faisceau d'électrons focalisé, d'énergie comprise entre 0.5 et 35 kV, ce faisceau balaye la surface de l'échantillon, la détection des électrons réémis par l'échantillon (électrons secondaires, électrons rétrodiffusés) (qui possèdent une énergie faible (< 50 eV)) sont utilisés pour former l'image de

l'échantillon, la détection des rayons X émis par l'échantillon sont utilisés pour connaître la composition élémentaire locale.

Le MEB est généralement équipé de détecteurs appropriés, cette technique permet de faire la distinction entre les éléments présents en surface, par le couplage de la microanalyse X (EDX ou EDS), pour une analyse élémentaire locale.

III.8.2 Microscopie électronique à transmission et à balayage (TEM-STEM) et couplée à l'EDS

TEM et STEM couplé à l'EDS sont des techniques apparentées pouvant fournir des images ultra haute résolution de caractéristiques, de couches et de particules, ces techniques permettent de donner des informations texturales et structurales (Morphologie, structure et composition des matériaux).

La microscopie électronique à transmission (MET) (en anglais TEM : Transmission Electron Microscopy) est une technique de caractérisation qui permet l'observation directe des catalyseurs à l'échelle nanométrique ou sous-nanométrique sans altération du matériel. Le principe consiste à envoyer un flux d'électrons de haute énergie sur l'échantillon qui devrait présenter une épaisseur suffisamment fine pour être traversée par les électrons. La magnitude de l'image MET peut-être amplifiée d'un facteur supérieur à 10^6 avec une haute résolution traitée point par point pouvant atteindre 2 nm. Elle est utilisée pour évaluer la dispersion des phases, ainsi que la taille des particules observées, la distribution de taille de ces derniers est obtenue à partir des clichés obtenus, comme elle fournit des informations structurales.

La microscopie électronique à balayage par transmission (MEBT) (en anglais STEM : Scanning Transmission Electron Microscopy) est un type de microscopie électronique dont le principe de fonctionnement allie certains aspects du microscope électronique à balayage et du microscope électronique en transmission. Une source d'électrons focalise un faisceau d'électrons qui traverse l'échantillon. Un système de lentilles magnétiques permet à ce faisceau de balayer la surface de l'échantillon à analyser.

TEM-STEM couplée à l'analyse EDS (Spectroscopie à rayons X à Dispersion d'Energie) cette technique permet d'effectuer une analyse élémentaire à l'échelle de quelques nm et de vérifier le caractère métallique des solides caractérisés. L'impact du faisceau d'électrons sur l'échantillon produit des rayons X qui sont caractéristiques des éléments

présents sur l'échantillon, ce qui est idéal pour déterminer les constituants élémentaires de chaque particule des catalyseurs métalliques.

L'analyse TEM-STEM permet aussi l'acquisition des images en mode champ clair (Bright Field, BF), champ sombre (Dark Field, DF) ou champ sombre annulaire à grand angle (High Angle Annular Dark Field, HAADF). A la différence du mode en transmission qui utilise un faisceau quasiment parallèle, l'image ne se forme plus sur un écran d'observation situé dans un plan bien précis et correspondant à la première image de l'objet ou à son cliché de diffraction mais elle est reconstituée par le balayage du faisceau sur une zone choisie de l'échantillon. Dans ce mode STEM, en utilisant des détecteurs qui vont compter les électrons transmis sous différents angles, l'image BF est formée par les électrons non diffusés ou diffusés à très petits angles, alors que l'image DF est formée par les électrons diffusés à petits angles dans la direction du détecteur, ce qui la rend donc assez sensible à des effets de diffraction. En revanche, l'image HAADF est formée principalement par les électrons diffusés élastiquement à grands angles. Ce dernier mode d'imagerie offre une information qualitative sur la composition chimique de l'échantillon car le nombre d'électrons diffusés à grands angles dépend fortement du numéro atomique Z . Ce mode d'analyse est principalement utilisé pour l'étude des éléments lourds qui ont un pouvoir diffuseur beaucoup plus important que les éléments légers, ce qui se traduit par un plus grand nombre d'électrons diffusés aux grands angles, donc par des images avec un rapport signal sur bruit plus important.

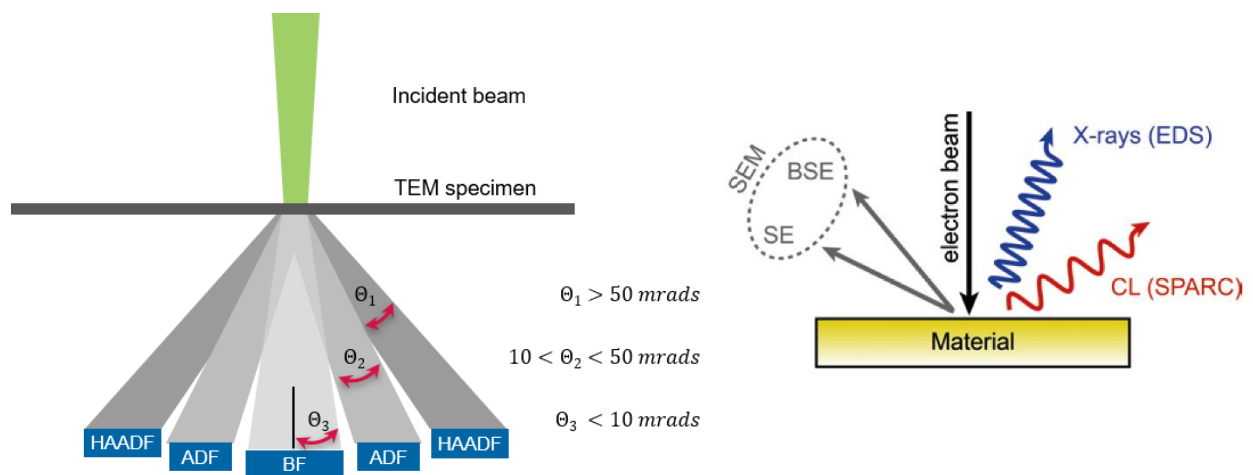


Figure II.6. Schéma du principe de l'analyse TEM-STEM et analyse EDS.

Partie expérimentale

Chapitre III

*Préparation et caractérisation des
catalyseurs massiques et supportés
à base de Nickel*

I. Introduction

Dans ce chapitre, nous présenterons les étapes de préparation des catalyseurs en utilisant la méthode de la chimie douce via la méthode de co-précipitation (en utilisant la voie HDLs). Les oxydes mixtes de structure NiO-CeO₂ ont été préparés à différentes valeurs de pH avec un rapport molaire fixe. Les hydroxydes doubles lamellaires de structures Ni-Cr, Zn-Cr et Ni-Zn-Cr ont été préparés à une valeur de pH constante avec différents rapports molaires. Nous exposerons par la suite les différents résultats expérimentaux pour la caractérisation physico-chimique des échantillons préparés en utilisant les différentes techniques d'analyses présentées dans le chapitre II pour connaître les propriétés structurales et texturales de nos catalyseurs.

La préparation des catalyseurs a été effectuée à l'Université de Skikda et l'Institut Algérien de Pétrole de Skikda (IAP). La majorité des analyses physico-chimiques et l'ensemble des tests catalytiques ont été réalisés à la Faculté des Sciences, Université de Cadix, Espagne et quelques analyses au laboratoire de recherche sur la physico-chimie des surfaces et interfaces (LRPCSI), Faculté de Technologie, Université de 20 Août 1955 Skikda et le Centre de Développement des Technologies Avancées, Baba Hassen, Alger.

II. Protocole expérimental

Dans cette partie, nous allons décrire le protocole de synthèse de nos matériaux.

II.1 Produits et conditions de synthèse

Les produits utilisés dans la synthèse des oxydes mixte et les HDLs sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau III.1 : Produits utilisés pour les synthèses des matériaux.

Produits utilisés	Formule chimique	Pureté (%)	Masse molaire (g/mol)	Fournisseur
Nitrate de nickel	Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	≥98	290,79	Sigma Aldrich
Nitrate de cérium	Ce(NO ₃) ₃ .6H ₂ O	≥99	326.13	Sigma Aldrich
Chlorure de zinc	ZnCl ₂	≥98	136.29	Fluka AG
Nitrate de chrome	Cr(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	≥99	400,15	Sigma Aldrich
Hydroxyde de sodium	NaOH	≥99	39.99	Cheminova International SA
Carbonate de sodium	Na ₂ CO ₃	≥98	105.98	Cheminova International SA
Ethanol	C ₂ H ₅ OH	≥99	46,07	GPR Rectapur
Eau distillée	H ₂ O	--	18.015	Université

II.1.1 Préparation des oxydes mixtes NiO-CeO₂

Lors de la synthèse des oxydes mixtes (NiO-CeO₂) les conditions suivantes ont été respectées :

- Le rapport molaire est constant : $R = \text{Ni}^{2+}/\text{Ce}^{3+}$ est égal à $R = 3$.
- Les échantillons ont été préparés à des valeurs de pH différentes (pH = 8, 9 et 10) et chaque pH est maintenu à une valeur constante pendant la préparation.
- Le solvant est l'eau.
- Co-précipitation des nitrates (Ni et Ce) par le NaOH (2 M) et Na₂CO₃ (0,16 M)
- Après l'étape de co-précipitation, un temps d'agitation à une température ambiante pendant 24 heures pour chaque échantillon est maintenu.
- La température de mûrissement est aux environs de 85°C.
- Un temps de mûrissement sous reflux de 24 heures.
- La température de séchage est égale à 100°C pendant 12h dans une étuve.
- La calcination de l'échantillon après avoir effectué l'analyse ATG-ATD est de 600°C dans un four à moufle.

II.1.2 Préparation des HDLs Ni-Cr, Zn-Cr et Ni-Zn-Cr

Lors de la synthèse des HDLs (Ni-Cr, Zn-Cr et Ni-Zn-Cr) les conditions suivantes ont été respectées :

- Le rapport molaire : $R = \text{M}^{(II)}/\text{M}^{(III)}$ et $R = \text{M}^{(II)}/\text{M}_2^{(II)}$:
 - Ni-Cr : $R(\text{Ni}^{2+}/\text{Cr}^{3+}) = 2, 3 \text{ et } 4$
 - Zn-Cr : $R(\text{Zn}^{2+}/\text{Cr}^{3+}) = 3$
 - Ni-Zn-Cr : $R(\text{Ni}^{2+}/\text{Zn}^{2+}) = 1$ et $R((\text{Ni}^{2+} + \text{Zn}^{2+})/\text{Cr}^{3+}) = 3$.
- Les échantillons ont été préparés à une valeur de pH constante (pH = 10), cette valeur est maintenue constante pendant la préparation des différents échantillons.
- Le solvant est l'eau.
- Co-précipitation des nitrates (Ni, Zn et Cr) par le NaOH (2M) et Na₂CO₃ (0,16M)
- Après l'étape de co-précipitation, un temps d'agitation à une température ambiante pendant 24 heures pour chaque échantillon est maintenu.
- La température de mûrissement est aux environs de 85°C.
- Un temps de mûrissement sous reflux est de 24 heures.
- La température de séchage est égale à 100°C pendant 12h dans une étuve.

- La calcination de l'échantillon après avoir effectué l'analyse ATG-ATD est de 600°C dans un four à moufle.

II.2 Etapes de préparation des catalyseurs

Les étapes de préparation de nos catalyseurs (oxydes mixtes et HDLs) sont schématisées dans la **figure II.1** comme suit :

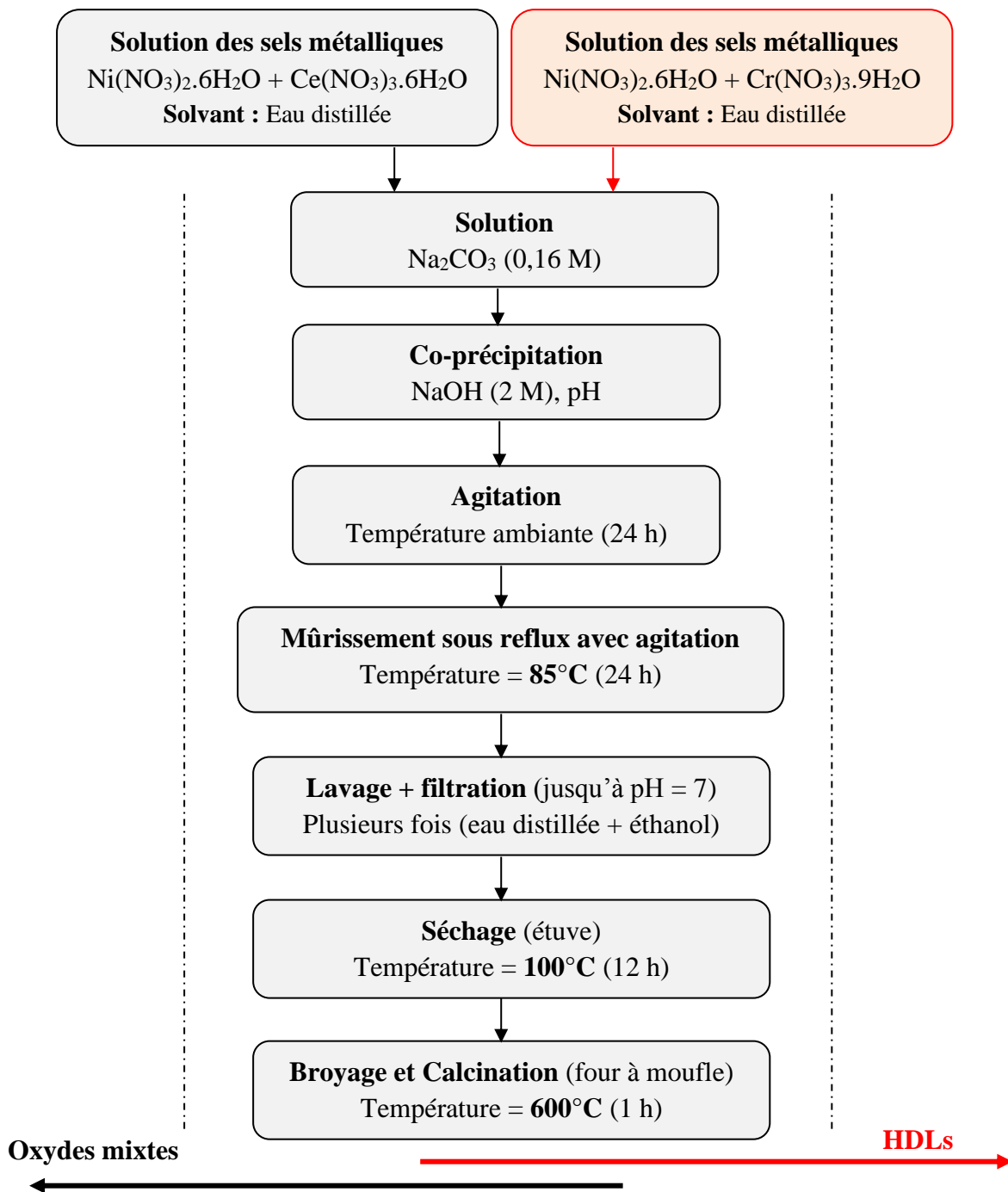


Figure III.1. Etapes de préparation des catalyseurs

II.3 Description du protocole de préparation

II.3.1 Protocole de préparation des catalyseurs d'oxydes mixtes NiO-CeO₂

Les catalyseurs des oxydes mixtes de structure NiO-CeO₂ ont été synthétisés par la méthode de co-précipitation en suivant la voie hydrotalcite à un rapport molaire fixe Ni²⁺/Ce³⁺ = 3 et différentes valeurs de pH de 8, 9 et 10 ($\pm 0,22$). Les réactifs et produits utilisés dans les étapes de préparation sont indiqués dans le **tableau III.1**.

- **Une solution (A)** : contient un mélange des sels de nitrates du métal bivalent M^(II)[Ni(NO₃)₂.6H₂O] et des sels des nitrates trivalent M^(III)[Ce(NO₃)₃.6H₂O] défini par un rapport molaire Ni²⁺/Ce³⁺ = 3, dissout dans 100 ml d'eau distillée.
- **Une solution (B)** : contenant de carbonates de sodium (Na₂CO₃, 0,16 mol/L) dissout dans 50 ml d'eau distillée.
- **Une solution (C)** : contenant de l'hydroxyde de sodium (NaOH, 2 mol/L) dissout dans 100 ml d'eau distillée.

Pour la synthèse, dans une première étape la **solution A** a été ajoutée goutte à goutte à la **solution B** sous agitation vigoureuse à température ambiante, dans une deuxième étape la co-précipitation de la solution obtenue a été effectuée par l'ajout goutte à goutte de la **solution C** tout en agitant jusqu'à la valeur du pH désirée pour les trois échantillons (pH = 8, 9 et 10 ($\pm 0,22$)). Après la fixation du pH aux valeurs désirées, les mélanges ont été agités pendant 24 h à température ambiante. Lorsque la réaction de précipitation est achevée, les précipités résultants ont été transférés aux systèmes à reflux et maintenu sous agitation vigoureuse à une température environ 85°C pendant 24 h afin de permettre le mûrissement et la croissance des cristaux. Les gels résultants ont été lavés avec de l'eau distillée et de l'éthanol plusieurs fois pour éliminer tout excès de sels jusqu'à un pH = 7. Après une filtration et lavage/centrifugation, les solides ont été séchés pendant une nuit (12 h) dans une étuve à 100°C ainsi le produit obtenu a été broyé dans un mortier d'agate, ce qui donne une poudre très fine qui représente les précurseurs des catalyseurs préparés. Ensuite, après avoir effectué l'analyse ATG-ATD, les poudres résultantes ont été calcinées dans un four à moufle à 600°C pendant 1 h, avec une rampe de chauffage de 10°C/min. Les matériaux résultants ont été désignés par : Ni-Ce-8, Ni-Ce-9 et Ni-Ce-10, où les nombres indiquent le pH utilisé dans la synthèse.

II.3.2 Protocole de préparation des catalyseurs HDLs Ni-Cr, Zn-Cr et Ni-Zn-Cr

Les catalyseurs des hydroxydes doubles lamellaires de structures Ni-Cr, Zn-Cr et Ni-Zn-Cr ont été synthétisés par la méthode de co-précipitation en suivant la voie hydroalcite à un pH fixe ($\text{pH} = 10 (\pm 0,22)$) et différents rapports molaires pour préparer des catalyseurs binaires et ternaires, tels que :

- Ni-Cr : $R(\text{Ni}^{2+}/\text{Cr}^{3+}) = 2, 3 \text{ et } 4$
- Zn-Cr : $R(\text{Zn}^{2+}/\text{Cr}^{3+}) = 3$
- Ni-Zn-Cr : $R(\text{Ni}^{2+}/\text{Zn}^{2+}) = 1$ et $R((\text{Ni}^{2+}+\text{Zn}^{2+})/\text{Cr}^{3+}) = 3$.

Les réactifs et produits utilisés sont indiqués dans le **tableau III.1**.

- **Une solution (A)** : contient un mélange des sels de nitrates du métal bivalent $\text{M}^{(\text{II})}$ (exemple : $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2,6\text{H}_2\text{O}]$) et des sels des nitrates trivalent $\text{M}^{(\text{III})}$ (exemple : $[\text{Cr}(\text{NO}_3)_3,9\text{H}_2\text{O}]$) défini par un rapport molaire selon les conditions citées pour préparer des catalyseurs binaires et ternaires, dissout dans 100 ml d'eau distillée.
- **Une solution (B)** : contenant de carbonates de sodium (Na_2CO_3 , 0,16 mol/L) dissout dans 50 ml d'eau distillée.
- **Une solution (C)** : contenant de l'hydroxyde de sodium (NaOH , 2 mol/L) dissout dans 100 ml d'eau distillée.

Pour la synthèse, dans une première étape la **solution A** a été ajoutée goutte à goutte à la **solution B** sous agitation vigoureuse à température ambiante, dans une deuxième étape la co-précipitation de la solution obtenue a été effectuée par l'ajout goutte à goutte de la **solution C** tout en agitant jusqu'à $\text{pH} = 10$ pour l'ensemble des échantillons. Après la fixation du pH à 10, les mélanges ont été agités pendant 24 h à température ambiante. Lorsque la réaction de précipitation est achevée, les précipités résultants ont été transférés aux systèmes à reflux et maintenus sous agitation vigoureuse à une température environ 85°C pendant 24 h afin de permettre le mûrissement et la croissance des cristaux, ensuite on suit les mêmes étapes citées dans la préparation des oxydes mixtes dans la paragraphe **II.3.1**. Les matériaux résultants ont été désignés par : Ni-Cr-R2, Ni-Cr-R3, Ni-Cr-R4, Zn-Cr-R3 et Ni-Zn-Cr-R3, où R et les nombres indiquant le rapport molaire utilisé dans la synthèse.

II.3.3 Protocoles de synthèses

Les protocoles de synthèses de nos catalyseurs sont schématisés dans les figures suivantes :

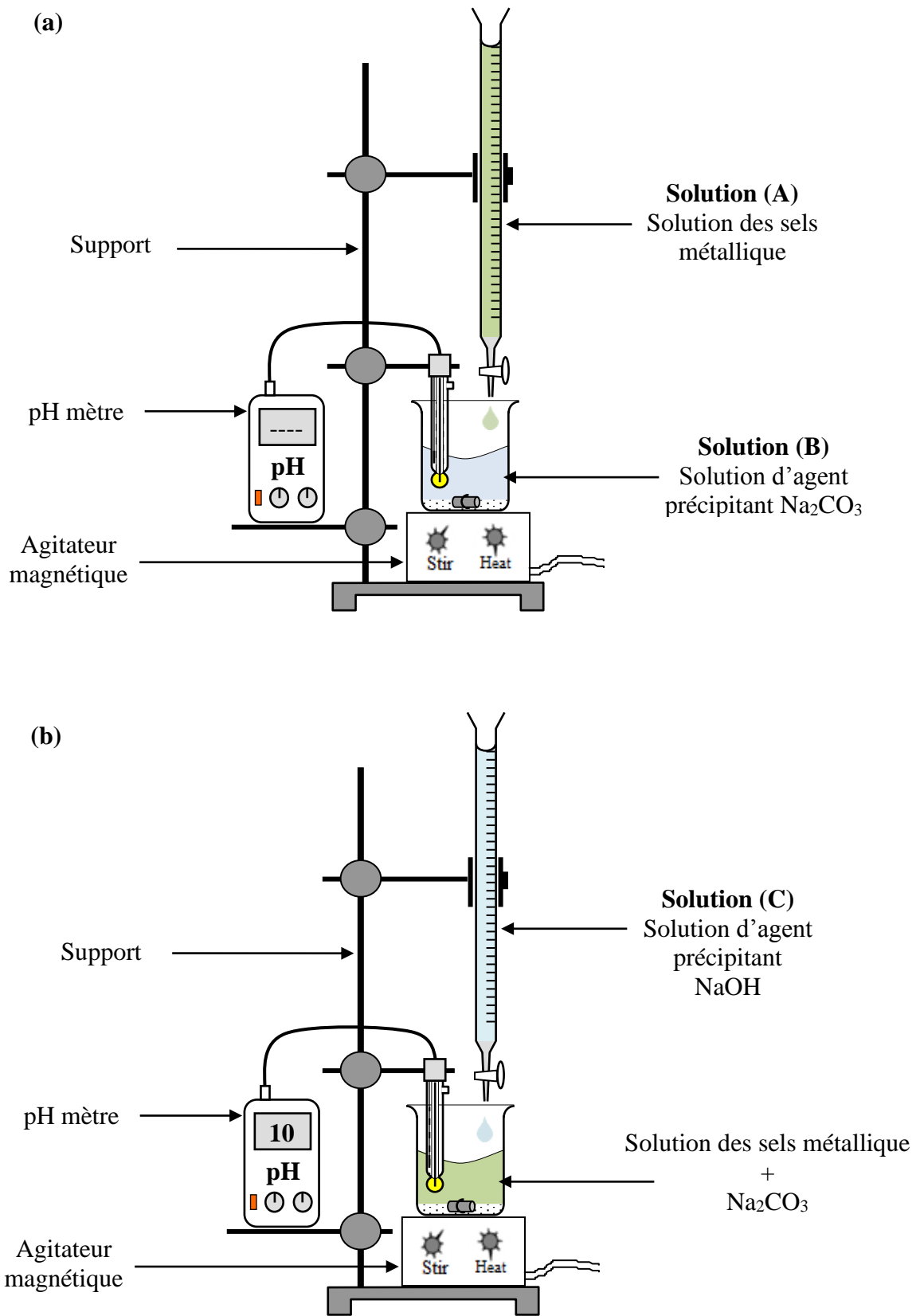


Figure III.2. Schéma du montage de co-précipitation (a) étape 1 (b) étape 2.

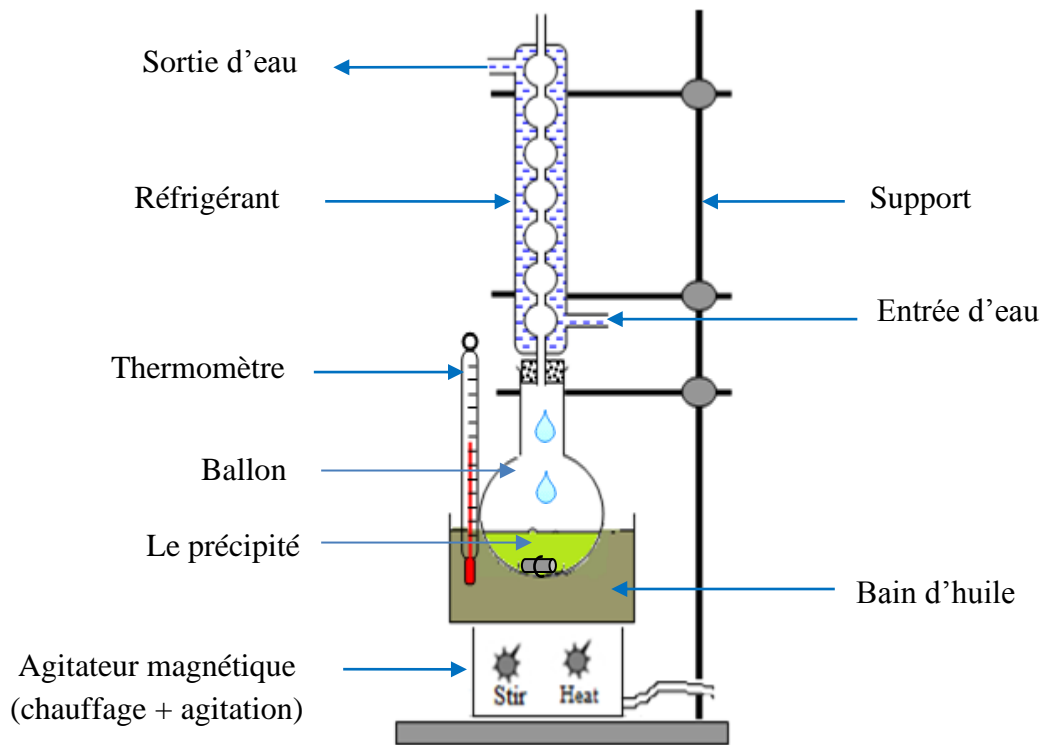


Figure III.3. Montage réactionnel illustrant l'étape du mûrissement à reflux.

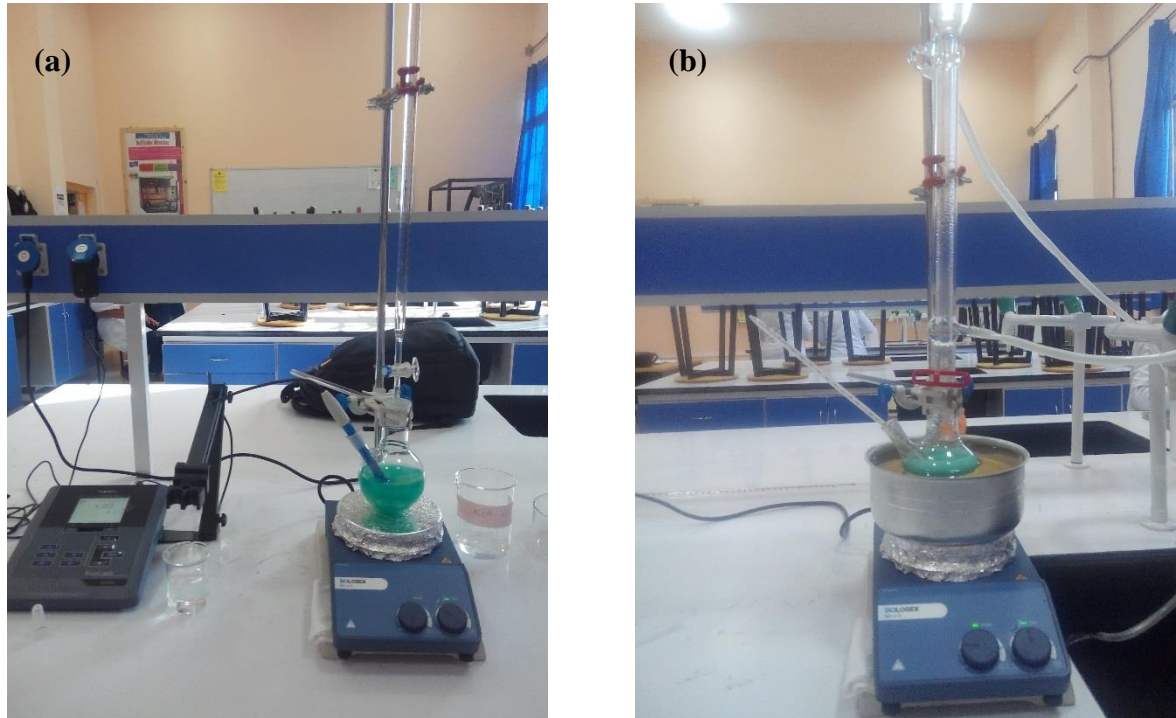


Figure III.4. Montage (a) étape de co-précipitation et (b) étape de mûrissement.

Quelques échantillons préparés des oxydes mixtes et HDLs sont présentés dans les figures suivantes :



Figure III.5. Exemple de quelques catalyseurs préparés des oxydes mixtes et HDLs.

III. Caractérisation des catalyseurs préparés

Dans cette partie nous allons exploiter les résultats obtenus par les différentes analyses physico-chimiques telles que présentées dans le chapitre II de nos catalyseurs préparés.

III.1 Caractérisation des catalyseurs des oxydes mixtes NiO-CeO₂ préparés

Dans cette partie nous allons présenter les différentes conditions d'analyse et résultats des caractérisations pour connaître les propriétés structurales et texturales de nos catalyseurs.

III.1.1 Analyse thermique gravimétrique et différentielle (ATG-ATD)

Sous l'effet de la température, un solide est susceptible de subir un changement d'état physicochimique. Ces changements d'état s'accompagnent généralement d'un dégagement (cas des réactions exothermique) ou d'une absorption (réactions endothermique) de chaleur et souvent d'une perte ou d'un gain de masse.

La décomposition des précurseurs Ni-Ce-pH (pH = 8, 9 et 10) a été étudiée en utilisant l'analyse ATG-ATD de la température ambiante à 900°C sous flux d'air et pression

atmosphérique. L'étude de la stabilité thermique de nos échantillons non calcinés a été effectuée en respectant les conditions d'analyses suivantes :

➤ **Conditions d'analyse :**

L'analyse ATG-ATD des échantillons préparés a été effectuée à l'aide d'un appareil d'analyse thermogravimétrique **TA instruments Q50 (figure III.6)** (Département de science des matériaux, génie métallurgique et chimie inorganique, Faculté des sciences, Université de Cadix, Espagne). Des échantillons (10 - 20 mg) frais ont été introduits dans un bac de microbalance en alumine et chauffés jusqu'à 900°C avec une rampe de température de 10°C/min sous un mélange air/azote (60/40 v/v, avec un débit total de 100 mL/min).



Figure III.6. Analyseurs thermiques ATG-ATD utilisés.

La décomposition des précurseurs Ni-Ce-pH (pH = 8, 9 et 10) a été étudiée par ATG-ATD de la température ambiante à 900°C sous un flux d'air à pression atmosphérique. Les courbes ATG-ATD pour chaque catalyseur ont été enregistrées et présentées dans la **figure III.7** (a, b et c). En général, l'évolution thermique des catalyseurs Ni-Ce-pH impliquait trois étapes principales de perte de masse lors de la décomposition jusqu'à 600°C. Au-dessus de 600°C, aucune perte de poids n'a été observée. Cette constatation indique qu'un changement de phase ne s'est pas produit après 600°C. Par conséquent, les résultats ATG-ATD pour nos précurseurs montrent que 600°C est la température la plus appropriée pour la calcination car elle est suffisamment élevée pour l'élimination de l'eau, des carbonates et des nitrates. Cette étape est attribuée à la formation des oxydes.

Pour l'ensemble des échantillons analysés, les espèces responsables de la perte de masse sont l'eau, les carbonates et les nitrates comme indiqué dans le **tableau III.2**.

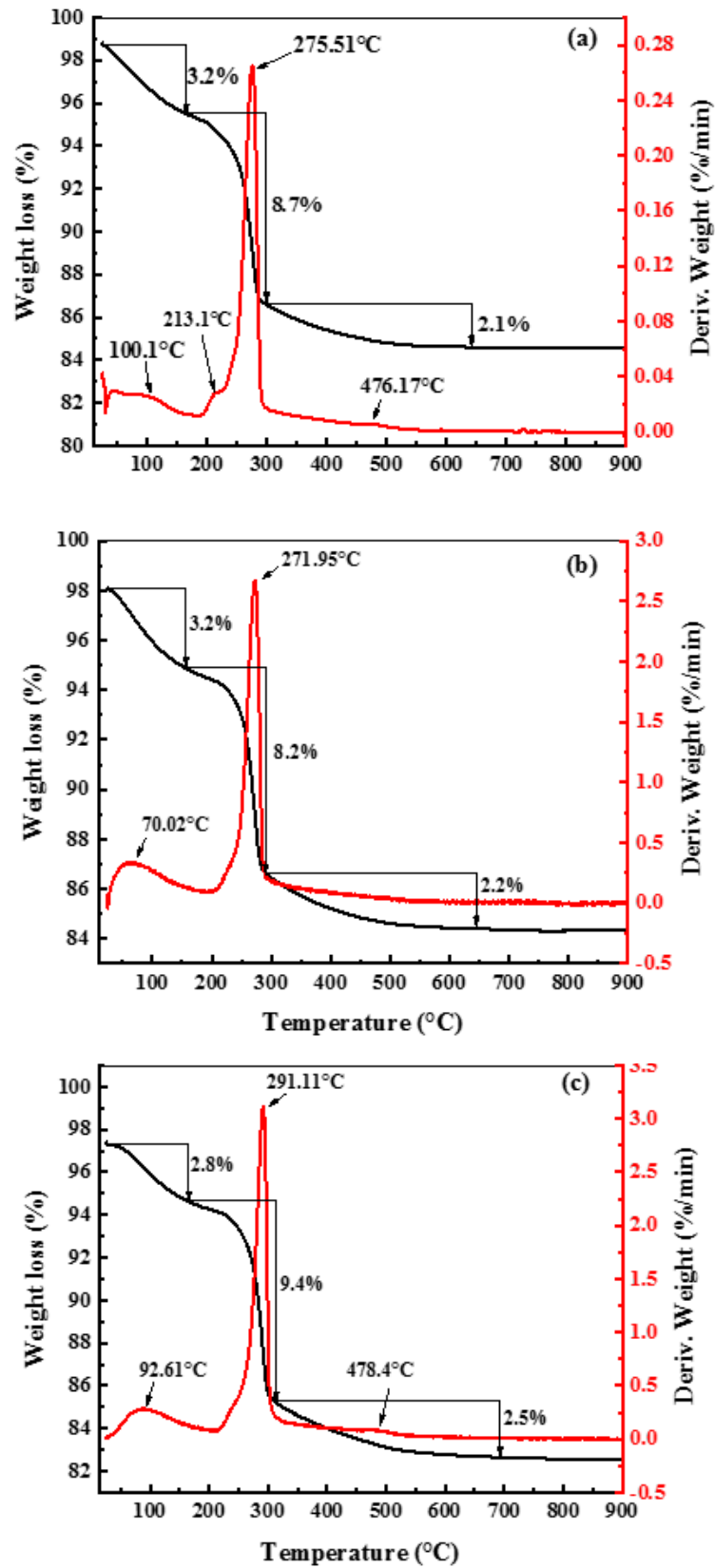


Figure III.7. Profils des analyses thermiques ATG-ATD des catalyseurs préparés : (a) Ni-Ce-8; (b) Ni-Ce-9 et (c) Ni-Ce-10.

Tableau III.2. Les différentes pertes de masse et leurs températures respectives de Ni-Ce-pH.

Echantillon	Intervalle de température (°C)	Espèces dégagés	Température de dégagement (°C)	Masse (%)	Masse total (%)
Ni-Ce-8	25 – 205	H ₂ O	100,09	3,212	14,074
	205 – 310	H ₂ O, CO _x , NO _x	275,51	8,757	
	310 – 550	CO ₂ , NO _x , -OH	476,17	2,105	
Ni-Ce-9	25 – 200	H ₂ O	70,02	3,204	13,64
	200 – 315	H ₂ O, CO _x , NO _x	271,95	8,231	
	315 – 550	CO ₂ , NO _x , -OH	--	2,205	
Ni-Ce-10	25 – 200	H ₂ O	92,61	2,843	14,726
	200 – 320	H ₂ O, CO _x , NO _x	291,11	9,363	
	320 – 550	CO ₂ , NO _x , -OH	478,38	2,52	

À partir des thermogrammes obtenus (**figure III.7**), on constate qu'il y a une perte de masse importante pour l'ensemble des échantillons. Les résultats obtenus montrent, pour les trois échantillons, que la décomposition se produit en trois étapes principales :

- 1- Entre la température ambiante et 200°C, elle est due à la perte d'eau physiquement adsorbée sur la surface externe des matériaux cristallites.
- 2- La plus grande perte de masse a été observée entre 200°C et 310°C, une quantité d'eau dégagée qui n'a pas été éliminée au cours de la première étape. De plus, un dégagement d'anion carbonate (CO₃²⁻) qui pourrait provenir de la décomposition des carbonates et des molécules d'eau présentes dans l'espace du précurseur. On constate aussi une libération de certains anions nitrates à ce stade.
- 3- La dernière perte de masse se situe entre 310°C et 600°C, ce qui correspond à l'élimination des groupes NO₂⁻ et hydroxyle.

Au de-là de 600°C on constate qu'aucune perte de masse n'a été observée. Cette constatation indique qu'un changement de phase ne s'est pas produit après 600°C et ceci est la température la plus appropriée pour la calcination de nos échantillons.

III.1.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

L'analyse IRTF a été également utilisée pour étudier la structure de nos solides pour identifier les espèces chimiques présentes sur la surface du solide. L'étude IRTF de nos

échantillons non calcinés et calcinés a été effectuée en respectant les conditions d'analyses suivantes :

➤ **Conditions d'analyse**

L'analyse IFTR des échantillons préparés a été effectuée à l'aide d'un appareil spectrophotomètre **IFTR Nicolet iS10 (figure II.8)** (Laboratoire de recherche sur la physico-chimie des surfaces et interfaces (LRPCSI), Département de Génie des Procédés, Faculté de Technologie, Université de 20 Août 1955 Skikda) à haute résolution (résolution spectrale égale à 2 cm^{-1} et 32 scans) dans la gamme de longueurs d'onde entre $[4000 - 400]\text{ cm}^{-1}$.



Figure III.8. Spectrophotomètre FTIR en mode ATR.

Les spectres infrarouges à transformée de Fourier (IRTF) des catalyseurs préparés (non calcinés et calcinés) sont représentés sur les **figures III.9** et **III.10** respectivement. Le **tableau III.3** rassemble les différentes régions spectrales dans le domaine infrarouge avec les bandes de vibrations correspondantes (en s'appuyant sur les différentes bases de données IR) obtenues par IFTR.

La **figure III.2** présente les spectres IFTR enregistrés pour les catalyseurs Ni-Ce-pH (pH = 8, 9 et 10) avant calcination, directement après séchage à 100°C et broyage. Différentes bandes d'absorbance sont identifiées. D'après la **figure III.2**, on remarque que les spectres

IFTR ont montré qu'une large bande dans la région de $3400\text{-}3428\text{ cm}^{-1}$, cette bande est attribuée au mode de vibration par étirement des groupes hydroxyle de surface ($-\text{OH}$) ou aux molécules d'eau adsorbées à la surface du catalyseur. Le pic dû au mode de vibration de déformation du groupe ($\text{H}-\text{O}-\text{H}$) a été obtenu entre 1629 et 1631 cm^{-1} , ces pics sont respectivement dus aux vibrations de déformation angulaire $\delta(\text{H}_2\text{O})$ et de valence $\nu(\text{H}_2\text{O})$ des molécules d'eau. Ainsi, les résultats IFTR ont confirmé la présence de molécules d'eau (H_2O) dans la structure des catalyseurs de nos échantillons. Les bandes comprises entre 1493 et 1515 cm^{-1} et $1358\text{-}1371\text{ cm}^{-1}$ sont attribuées au mode d'étirement asymétrique des ions carbonates (CO_3^{2-}) et nitrates (NO_3^-) introduits dans les étapes de préparation des catalyseurs. Les bandes comprises entre 519 et 525 cm^{-1} correspondent au mode d'étirement de la liaison métal-oxygène-métal ($\text{M}-\text{O}-\text{M}$) présent dans la structure du catalyseur. Les bandes d'étirement métal-oxygène ($\text{M}-\text{O}$) ont été obtenues à environ 460 cm^{-1} et 466 cm^{-1} respectivement.

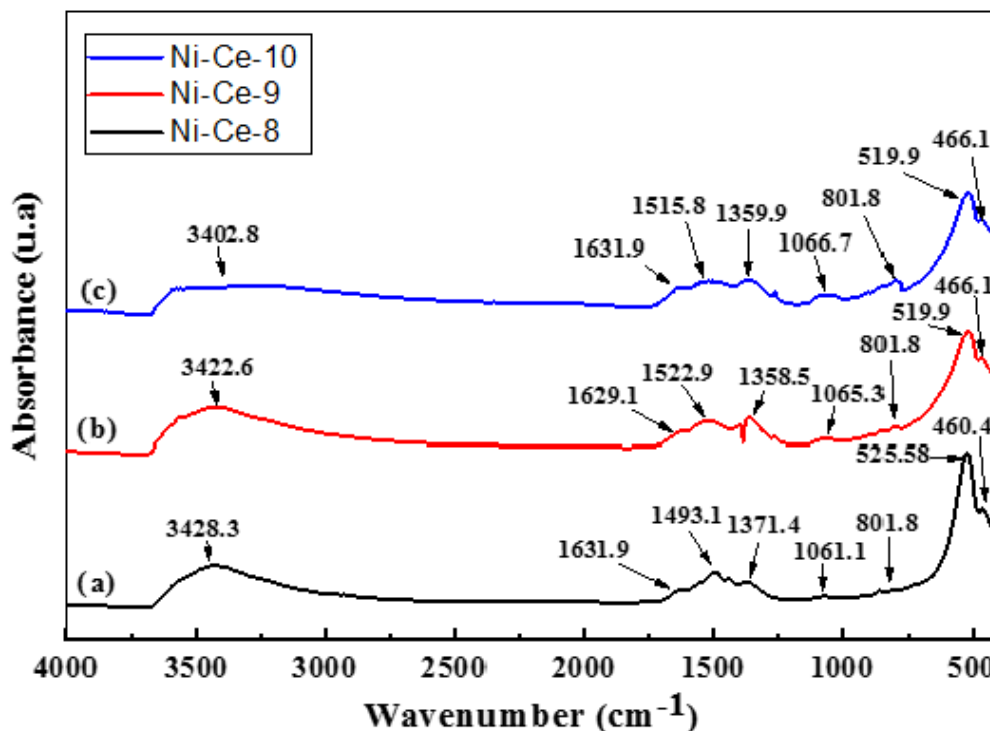


Figure III.9. Spectres IRTF de catalyseurs Ni-Ce-pH avant calcination : (a) Ni-Ce-8 ; (b) Ni-Ce-9 et (c) Ni-Ce-10.

Le **tableau III.3** présente les différentes bandes ainsi que les types de vibrations des groupements présents dans les précurseurs Ni-Ce-pH ($\text{pH} = 8, 9$ et 10) avant calcination.

Tableau III.3. Bandes et types de vibrations des groupements présents dans les catalyseurs non calcinés obtenues par IFTR.

Echantillons			Type de vibration infrarouge et groupement correspondant
Ni-Ce-8	Ni-Ce-9	Ni-Ce-10	
Bandes (cm ⁻¹)			
≈3428,3	≈3422,6	≈3402,8	Ces larges bandes sont attribuées au vibration d'étirement des groupes hydroxyles de surface (O–H) ou aux molécules d'eau adsorbées à la surface du catalyseur.
≈1631,9	≈1629,1	≈1631,9	Ces bandes sont affectées au mode de vibration de la déformation des molécules d'eau H–O–H.
≈1493,1	≈1522,9	≈1515,8	Ces bandes sont attribuées au mode d'étirement asymétrique des ions carbonates (CO ₃ ²⁻) et nitrates (NO ₃ ⁻) introduits dans les étapes de préparation des catalyseurs.
≈1371,4	≈1358,5	≈1359,9	
≈1061,1	≈1065,3	≈1066,7	Ces bandes peuvent être attribuées au mode de déformation du métal–OH (M–OH).
≈801,8	≈801,8	≈801,8	
≈525,58	≈519,9	≈519,9	Ces bandes correspondent au mode d'étirement métal–oxygène–métal (M–O–M) présents dans la structure du catalyseur.
≈460,41	≈466,1	≈466,1	Ces bandes correspondent au mode de vibration Métal–Oxygène (M–O).

Après calcination des précurseurs de nos catalyseurs Ni-Ce-pH (pH = 8, 9 et 10) à 600 °C, une étude IFTR a été réalisée sur les échantillons (**figure III.10**). Dans les spectres IFTR des catalyseurs calcinés, les mêmes bandes ont été observées approximativement que dans les catalyseurs non calcinés (**figure III.9**), bien qu'avec une absorbance plus faible. Les bandes après calcination ont diminué en raison de l'élimination des carbonates, des nitrates et des molécules d'eau de la structure du catalyseur. La présence d'une bande avec une faible

absorbance à 3436 cm^{-1} est attribuée au mode de vibration d'étirement des groupes hydroxyles ($-\text{OH}$) de l'eau, qui n'a pas été complètement éliminé pendant la calcination. Pour les systèmes calcinés, la présence de bandes de basses fréquences à 1044 , 859 et 535 cm^{-1} peut être attribuée aux vibrations ($\text{M}-\text{O}$) et ($\text{M}-\text{O}-\text{M}$). La faible absorbance et les intensités diminuées des bandes indiquent que la calcination à 600°C conduit à une conversion complète de la structure du catalyseur en oxydes métalliques.

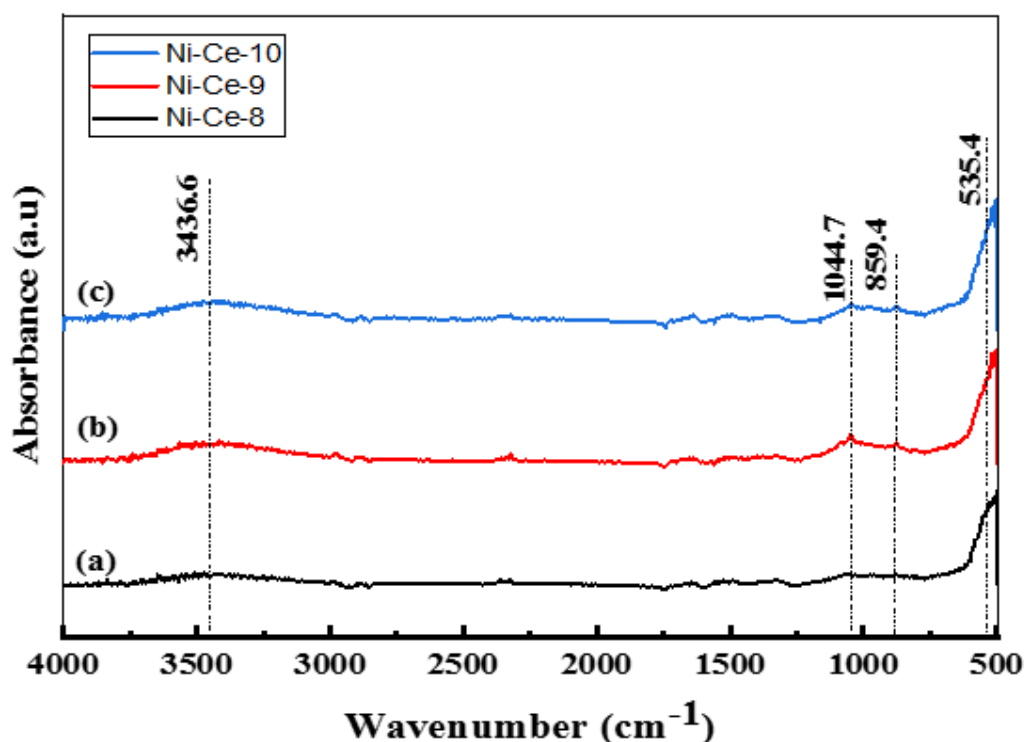


Figure III.10. Spectres IRTF de catalyseurs Ni-Ce-pH après calcination à 600°C : (a) Ni-Ce-8 ; (b) Ni-Ce-9 et (c) Ni-Ce-10.

III.1.3 Analyse élémentaire par spectroscopie ICP-AES

L'analyse ICP-AES (Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectroscopy) (Spectrométrie d'Emission Atomique - avec Plasma Couplé par Induction)) a été également utilisée pour étudier la structure et la détermination de la composition chimique élémentaire de nos échantillons en respectant les conditions d'analyse suivantes :

➤ **Conditions d'analyse**

L'analyse ICP-AES des échantillons préparés a été effectuée à l'aide d'un appareil de marque **Thermo Elemental** modèle **IRIS Intrepid** (Département de science des matériaux, génie métallurgique et chimie inorganique, Faculté des sciences, Université de Cadix, Espagne) pour déterminer la composition chimique des matériaux préparés. Les paramètres de travail étaient les suivants : puissance du générateur 1,15 Kw, débit de gaz plasmagène 14 L/min, pression du nébuliseur 20 psi, débit d'échantillon 1 cm³/min, temps d'intégration 10s, nombre d'intégrations = 3.

L'échantillon est préalablement dissout, est amené dans un système de nébulisation où il est transformé en aérosol par l'action d'un courant de gaz à haute pression (argon). La vitesse élevée du gaz brise le liquide en petites gouttelettes, l'aérosol formé étant alors conduit vers la source de plasma. Sous l'action du plasma, les atomes de l'échantillon sont ionisés/excités. Lorsque les ions ou atomes reviennent à leur état fondamental, chaque élément émet un rayonnement caractéristique dont l'intensité est liée à la concentration de cet élément dans l'échantillon. Chaque analyse a été réalisée à partir de 0,02 g d'échantillon soumis à un traitement de digestion acide (en double exemplaire). Les échantillons ont ensuite été portés à 0,1 L avec de l'eau bi-distillée. Pour améliorer la précision, la concentration de chaque élément est mesurée en triple.

La composition chimique élémentaire des différents solides Ni-Ce-pH (pH= 8, 9 et 10) est donnée dans le **tableau III.4**.

Tableau III.4. Composition chimique des différents solides Ni-Ce-pH (pH= 8, 9 et 10) étudiés obtenu par ICP-AES.

Echantillon	Ni/Ce ^(a)	Poids (%)		Ni/Ce ^(b)
		Ce (wt %)	Ni (wt %)	
Ni-Ce-8	1.25	32.3 ± 0.1	28.0 ± 0.2	0.87
Ni-Ce-9	1.25	28.0 ± 0.3	28.0 ± 0.3	1
Ni-Ce-10	1.25	32.4 ± 0.2	32.2 ± 0.2	0.99

^(a) Valeur nominale calculée, ^(b) valeur mesurée par (ICP-AES)

La composition chimique des oxydes mixtes Ni-Ce-pH (pH= 8, 9 et 10) a été déterminée par ICP-AES et présentée dans le **tableau III.4**. D'après le **tableau III.4** on remarque que le rapport Ni/Ce varie de 0,87 à 1, ce qui est légèrement inférieur à la valeur nominale/réelle (Ni/Ce = 1,25 ; calculée durant l'étape de préparation des catalyseurs) et suggère une perte de Ni pendant la procédure de synthèse des échantillons, en particulier lors de l'utilisation de pH = 8. Le rapport Ni/Ce dépend de la précipitation efficace des deux particules de Ni et Ce sous une valeur de pH optimale en utilisant les paramètres de la synthèse tel que détaillé dans la partie préparation des catalyseurs. Dans notre cas, le rapport Ni/Ce n'était pas particulièrement proche de la valeur nominale/réelle car dans l'étape de précipitation durant la préparation de nos échantillons Ni-Ce-pH (pH = 8, 9 et 10) les particules de Ni probablement n'étaient pas précipitées efficacement à la valeur de pH inférieure selon les conditions expérimentales de la préparation.

III.1.4 Diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse par Diffraction des Rayons X (DRX) a été également utilisée pour étudier l'aspect structurale (symétrie cristalline, paramètres de maille...etc), texturale (dimensions des cristallites, tensions internes du réseau), composition (qualitatives et quantitatives) et de déterminer les différentes phases ainsi que le degré de cristallinité de nos échantillons préparés par la méthode de co-précipitation en voie HDL en respectant les conditions d'analyse suivantes :

➤ Conditions d'analyse

L'analyse DRX des échantillons préparés a été effectuée à l'aide d'un appareil à poudre **Bruker D8 Advance A-25 (figure III.11)** (Département de science des matériaux, génie métallurgique et chimie inorganique, Faculté des sciences, Université de Cadix, Espagne) travaillant dans la géométrie Bragg-Brentano en utilisant une anticathode Cu-K α ($\lambda = 1,54\text{\AA}$) comme source de rayonnement. Les diffractogrammes ont été recueillis à température ambiante sur la plage 2θ de 10° à 80° , avec un pas égal à $0,02^\circ$ et un temps d'acquisition de (3 s) par pas. Après la collecte des données, les résultats DRX ont été indexés conformément aux modèles de référence disponibles dans la base de données JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).



Figure III.11. Appareil de diffraction des rayons X.

Les diffractogrammes des rayons X des catalyseurs Ni-Ce-pH (pH = 8, 9 et 10) calcinés à 600°C sont représentés dans la **figure III.12**. A partir de la **figure III.12** on remarque que les spectres DRX des échantillons sont très similaires et ils montrent la présence de deux séries de pics correspondant à la structure de type fluorite de CeO₂ (réflexions à 28,53°, 33,08°, 47,48°, 56,37°, 69,41° et 79,2°, selon JCPDS 34-0394, PDF 65-2975) et à la phase cubique NiO (réflexions à 37,3°, 43,36°, 62,94°, et 75,43°, selon JCPDS 44-1159, PDF 47-1049). Les valeurs des tailles de cristallite et des paramètres de réseau ont été estimées en utilisant les équations de Scherrer et de Bragg (**tableau III.5**). Pour comparaison, un spectre DRX d'un échantillon CeO₂ préparé à pH = 8 en utilisant la même méthode et les mêmes conditions de préparation a été utilisé comme une référence et il est inclus dans la **figure III.12**. Les paramètres de réseau calculés étaient proches de ceux rapportés pour la structure cubique standard pour le NiO (4,1771 Å) [197], CeO₂ (5,4110 Å) [4] et Ce-8 (5,410 Å). Cependant, il est à noter que, dans le cas de CeO₂, les valeurs obtenues sont toujours inférieures aux paramètres de réseau rapporté et la différence est plus élevée dans le cas de l'échantillon préparé à un pH inférieur (Ni-Ce-8)

(voir **tableau III.5**). Cet effet a été observé par plusieurs auteurs et a été expliqué comme étant dû à l'incorporation de Ni^{2+} dans le réseau du CeO_2 [197][198]. D'après ces résultats, il semble que la quantité de Ni^{2+} qui remplace Ce^{4+} soit plus élevée lorsque la synthèse des oxydes mixtes est réalisée à un pH inférieur.

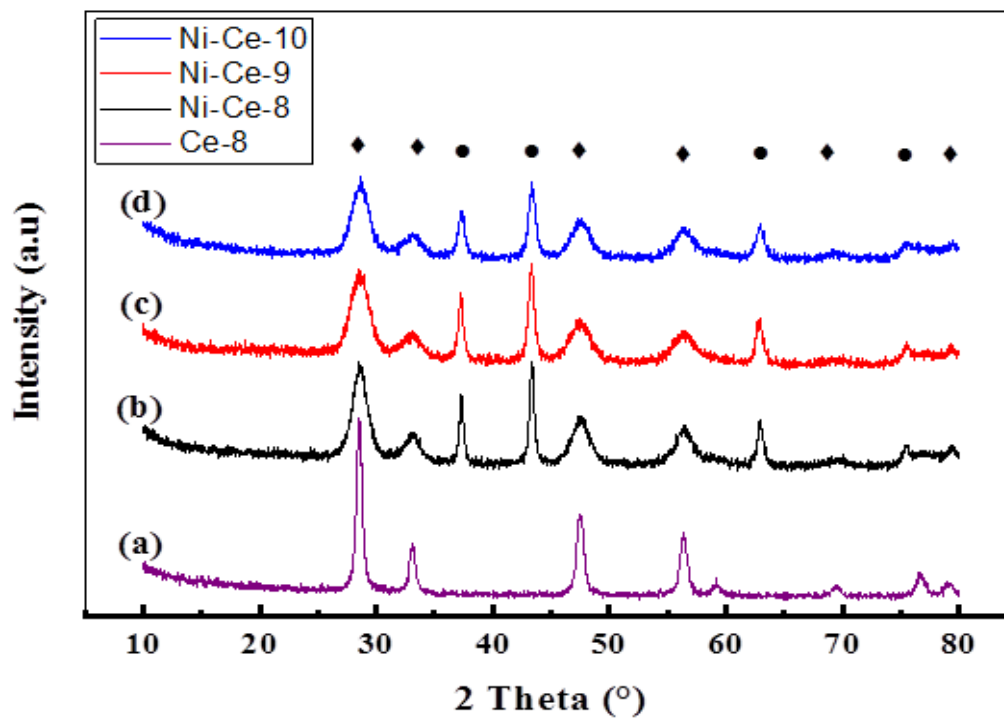


Figure III.12. Spectres DRX des catalyseurs Ni-Ce-pH calcinés à 600°C : (a) Ce-8 ; (b) Ni-Ce-8 ; (c) Ni-Ce-9 ; et (d) Ni-Ce-10. ♦ CeO_2 , ● NiO .

Les tailles des cristallites calculées des phases NiO et CeO_2 des catalyseurs Ni-Ce-pH (pH = 8, 9 et 10) examinées par DRX sont également incluses dans le **tableau III.5**. Dans le cas du CeO_2 , à l'exception du Ce-8 utilisé comme référence, des valeurs moyennes d'environ 4 à 5 nm ont été obtenues. Les cristallites de NiO sont plus grosses que les cristallites de CeO_2 , et sont également beaucoup plus influencées par le pH de préparation utilisé pendant la synthèse des échantillons et elles deviennent progressivement plus petites lorsque le pH passe de 8 à 10. Il est également important de noter que la taille des cristallites de CeO_2 est significativement plus petite, suggérant que la cristallisation de CeO_2 est influencée par le NiO . Comme déduit des résultats du **tableau III.5**, la taille de cristallite pour NiO a diminué lors de l'augmentation du pH. Une relation entre le pH et la taille des cristallites a été observée, quand le pH augmente la taille des cristallites des oxydes NiO diminue.

Tableau III.5. Résultats obtenus à partir de la caractérisation structurale des catalyseurs Ni-Ce-pH (pH = 8, 9 et 10) et Ce-8 par XRD.

Echantillon	Cristallite	Position du pic 2 θ le plus intense (°)	Taille moyenne des cristallites (nm)	Paramètre de maille a_{NiO} et a_{CeO_2} (Å)
Ce-8	CeO ₂	28.56	12.6	5.410
Ni-Ce-8	NiO	43.36	18.7	4.170
	CeO ₂	28.54	5.2	5.397
Ni-Ce-9	NiO	43.32	14.3	4.173
	CeO ₂	28.53	4.2	5.399
Ni-Ce-10	NiO	43.37	13.0	4.169
	CeO ₂	28.56	4.8	5.405

III.1.5 Surface spécifiques par la méthode adsorption-désorption du N₂ (BET)

L'analyse par adsorption-désorption BET (Brunauer, Emmet et Teller) a été également utilisée pour déterminer et étudier les propriétés texturales des catalyseurs Ni-Ce-pH (pH = 8, 9 et 10) tels que la surface spécifique, le volume poreux, leur distribution et le diamètre des pores de nos échantillons préparés par la méthode de co-précipitation en voie HDL en respectant les conditions d'analyse suivantes :

➤ Conditions d'analyse

L'analyse BET des échantillons préparés a été effectuée à l'aide d'un système volumétrique automatique **Autosorb iQ3** (Quantachrome Instruments) (**figure III.13**) (Département de science des matériaux, génie métallurgique et chimie inorganique, Faculté des sciences, Université de Cadix, Espagne). Les propriétés texturales des catalyseurs ont été déterminées au moyen d'isothermes d'adsorption-désorption de N₂ à -196 °C. Avant la mesure, les échantillons ont été dégazés sous vide pendant 2 h à 200 °C pour éliminer les composants physiquement adsorbés et les autres gaz adsorbés de la surface du catalyseur. Les surfaces spécifiques (S_{BET}) des catalyseurs ont été calculées à partir de la méthode multipoint BET (Brunauer - Emmett - Teller). Le volume poreux des catalyseurs a été obtenu par la méthode BJH (Barrett - Joyner - Halenda).



Figure III.13. Appareil d'analyse BET utilisé.

Les propriétés texturales des oxydes mixtes Ni-Ce-pH (pH = 8, 9 et 10) synthétisés et calcinés à 600°C ont été étudiées par des mesures isothermes d'adsorption-désorption d'azote (N₂). Les résultats des isothermes d'adsorption-désorption et les courbes de distribution de la taille des pores correspondantes sont représentés sur la **figure III.14**. D'après la **figure III.14 (a), (b) et (c)**, selon la classification de l'Union Internationale de la Chimie Pure et Appliquée (International Union of Pure and Applied Chemistry (**IUPAC**)), ces catalyseurs présentaient des isothermes d'adsorption-désorption d'azote de type IV, ces catalyseurs présentaient une boucle d'hystérésis de type H3 pour l'isotherme de désorption dans la plage P/P₀ de 0,4 à 1,0, ces derniers sont typiques pour les matériaux qui ont une structure mésoporeuse [147]. Les valeurs moyennes des tailles des pores obtenues en appliquant la méthode **BJH** (Barrett-Joyner-Halenda) sont comprises entre 20 et 80 nm (**tableau III.6**). Même à des valeurs P/P₀ élevées, les courbes d'adsorption-désorption de N₂ n'ont pas montré de plateau, ce qui suggère que la physisorption de l'azote s'est produite entre des agrégats ou des agglomérats de particules qui forment des pores en forme de fente de taille et/ou de forme non uniforme [199]. En outre, on peut voir sur la **figure III.15** que les courbes de distribution de la taille des pores pour ces oxydes sont beaucoup plus étroites (homogène) qui sont décalés vers des pores plus petits, ces profils n'ont qu'un seul grand pic uniforme et intense, indiquant ainsi une assez bonne uniformité des canaux poreux dans la texture mésoporeuse de ces catalyseurs.

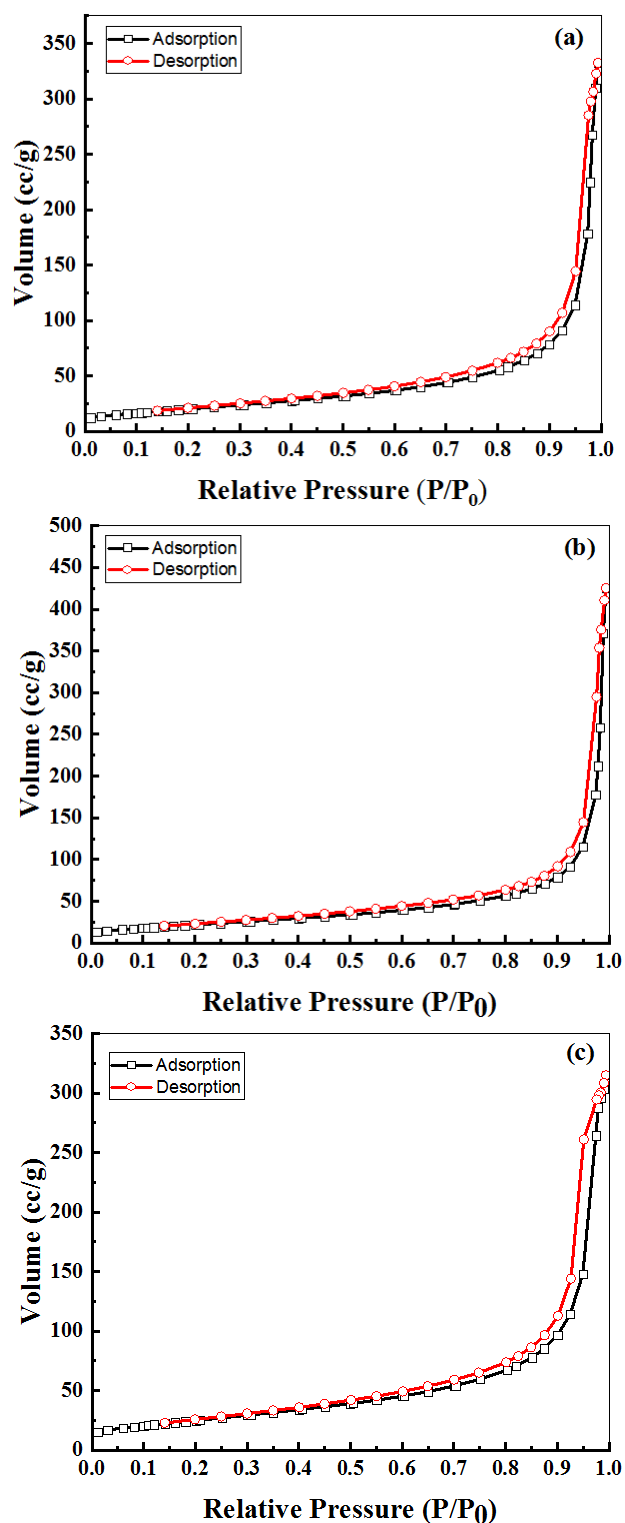


Figure III.14. Isothermes d'adsorption / désorption d'azote des catalyseurs Ni-Ce-pH après calcination à 600°C : (a) Ni-Ce-8 ; (b) Ni-Ce-9 and (c) Ni-Ce-10.

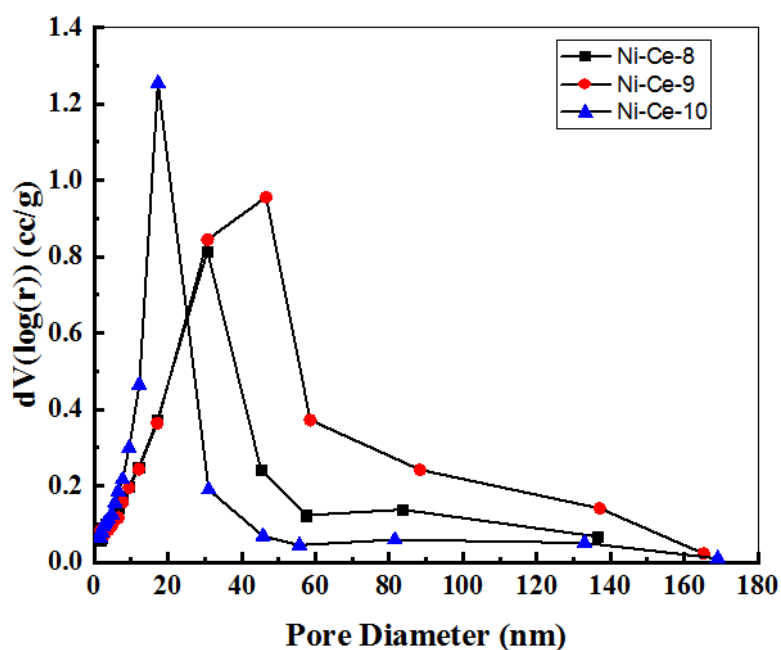


Figure III.15. Distribution de la taille des pores des catalyseurs Ni-Ce-pH après calcination à 600°C.

Les valeurs des surfaces spécifiques BET des catalyseurs d'oxydes mixtes Ni-Ce-pH (pH = 8, 9 et 10) examinés sont présentées dans le **tableau III.6**. Au regard des résultats obtenus à partir des isothermes adsorption/désorption N₂ (**figure III.14**), ces catalyseurs NiO-CeO₂-pH (pH = 8, 9 et 10) sont mésoporeux et ont une surface spécifique moyenne, qui augmente avec le pH de la préparation. Les résultats montrent que, quand on augmente le pH de la préparation, la surface spécifique augmente significativement de 73 m²/g (pH = 8) à 91 m²/g (pH = 10), ce qui est en bon accord avec les changements de cristallinité observés par analyses DRX pour les phases NiO et CeO₂ pour l'ensemble des catalyseurs examinés. Ainsi, la surface la plus élevée a été obtenue pour l'échantillon Ni-Ce-10.

Tableau III.6. Propriétés texturales des catalyseurs Ni-Ce-pH (pH = 8, 9 et 10)

Echantillon	S _{BET} (m ² /g)	V _P (cm ³ /g)	D _P (nm)
Ni-Ce-8	73	0.47	25.6
Ni-Ce-9	80	0.60	30.3
Ni-Ce-10	91	0.44	19.6

III.1.6 Réduction en température programmée sous hydrogène (RTP-H₂)

L'analyse par Réduction en Température Programmée sous H₂ (H₂-RTP) a été également utilisée qui a pour objectif d'étudier la réductibilité des catalyseurs Ni-Ce-pH (pH = 8, 9 et 10) synthétisés par la méthode de co-précipitation en voie HDL en respectant les conditions d'analyse suivantes :

➤ Conditions d'analyse

L'analyse H₂-RTP des échantillons préparés a été effectuée à l'aide d'un appareil automatique **Micromeritics AutoChem II 2920 (figure III.16)** (Département de science des matériaux, génie métallurgique et chimie inorganique, Faculté des sciences, Université de Cadix, Espagne) équipé d'un détecteur TCD (Thermal Conductivity Detector). Pour la mesure, 50 mg d'échantillon a été directement placé dans un réacteur sous un débit de 5% H₂/Ar (50 ml/min) dans la plage de températures de 30 à 900°C suivant une rampe de température de chauffage de 10°C/min. A la sortie, la composition du gaz est analysée en continu. La consommation d'hydrogène en fonction de la température a été déterminée quantitativement par la différence entre la concentration en entrée et en sortie du réacteur après étalonnage de la réponse du détecteur en TCD en utilisant CuO comme standard. Le déroulement détaillé de l'analyse RTP est réalisé selon les trois étapes suivantes :

1- Prétraitement de l'échantillons :

Ce traitement est très important dont le but est d'éliminer les quantités d'eau physisorbée dans les pores des catalyseurs (activation du solide). L'échantillon est donc placé sous un flux d'argon (50 mL/min) puis chauffé à 150°C avec une rampe de température de 5°C/min. Après un palier d'une heure, l'échantillon est refroidi jusqu'à la température ambiante à une vitesse de 5°C/min.

2- La réduction en température programmée sous hydrogène (H₂-RTP)

Cette étape correspond à l'analyse proprement dite de la réductibilité de notre solide. Un mélange gazeux constitué de 5% d'H₂ dilué dans l'argon balaie l'échantillon avec un débit de 50 mL/min dans la plage de températures de 30 à 900°C suivant une rampe de température de chauffage de 10°C/min. La quantité d'H₂ consommé est mesurée à l'aide d'un catharomètre. Un catharomètre est constitué de deux thermistances parcourues par un courant électrique continu de tension fixe. Les thermistances sont montées en pont de Wheastone constituant ainsi

deux cellules, l'une de mesure et l'autre de référence. La consommation d'hydrogène est mise en évidence par une diminution de l'intensité du signal.

3- Le calibrage

Cette dernière étape a pour objectif de calibrer le détecteur à chaque analyse. Pour cela, cinq quantités connues d' H_2 (pulses de calibration) sont envoyées directement sur le catharomètre. La moyenne des intensités des cinq signaux associés à la quantité d' H_2 permet de calibrer le détecteur et de pouvoir déterminer la quantité d' H_2 détecté à un l'instant t.



Figure III.16. Appareil H_2 -RTP utilisé

La réductibilité d'un catalyseur est un paramètre très important qui est très souvent associé à son activité dans la réaction d'oxydation des suies, réaction de méthanation, réaction de reformage à sec du méthane, oxydation du CO, oxydation du méthane...etc. La capacité d'un matériau à activer la réaction est souvent associée à sa plus ou moins grande facilité à former des lacunes et une mobilité active d'oxygène [200][201]. A cet égard, la technique de réduction en température programmée (RTP) peut fournir des informations pertinentes.

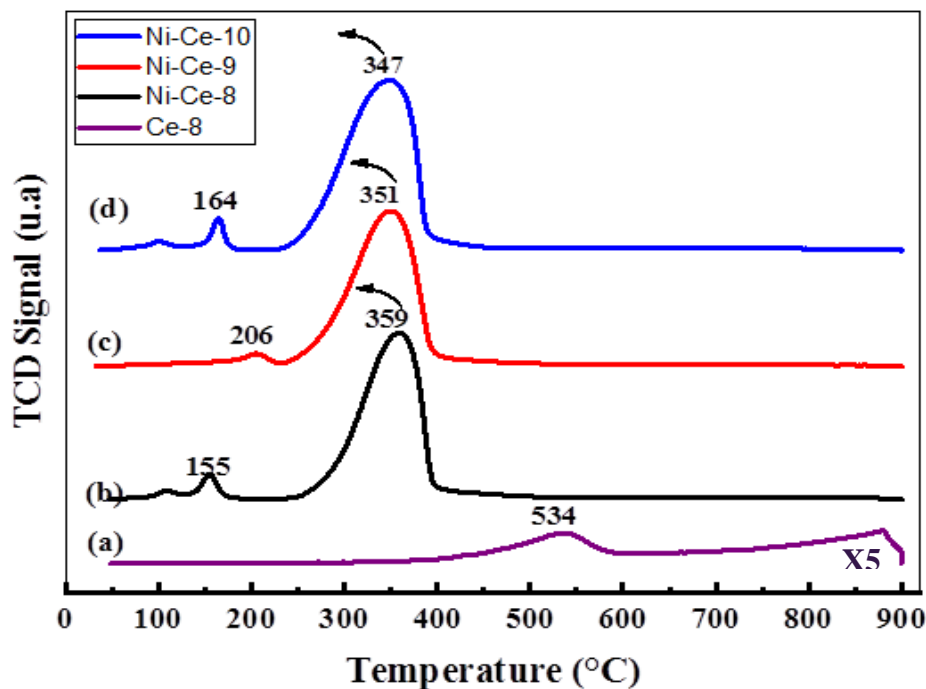


Figure III.17. Profils d'analyse par Réduction en Température Programmée sous hydrogène H_2 (H_2 -RTP) des catalyseurs Ni-Ce-pH après calcination à $600^\circ C$: (a) Ce-8 ; (b) Ni-Ce-8 ; (c) Ni-Ce-9 ; and (d) Ni-Ce-10.

La réductibilité de nos oxydes mixtes $NiO-CeO_2$ -pH (pH = 8, 9 et 10) a été étudiée par l'analyse de réduction en température programmée sous un flux de H_2 (H_2 -RTP). La **figure III.17** présente les profils H_2 -RTP des catalyseurs examinés par cette analyse et démontre des profils de réduction très similaires pour les trois oxydes mixtes $NiO-CeO_2$ -p (pH = 8, 9 et 10). D'après la **figure III.17**, la réduction de Ce-8 (échantillon de référence) commence à être notable à une température supérieure à $400^\circ C$ et la présence des pics à 534 et $870^\circ C$. D'après les courbes présentées dans la **figure III.17**, d'autres pics ont été observés, l'introduction du nickel conduit à un oxyde avec une réductibilité améliorée des catalyseurs préparés. On observe sur la **figure III.17**, que tous les profils montrent un pic de réduction asymétrique principal dans la plage $250-400^\circ C$ avec quelques pics de faible intensité à des températures autour de $150-200^\circ C$ qui correspond à une consommation d' H_2 par les catalyseurs examinés. Il est important de noter que d'autres signaux de consommation d'hydrogène n'ont pas été observés à des températures plus élevées ($>400^\circ C$), ce qui implique que tous les processus de réduction intervenant dans ces échantillons, y compris la réduction de CeO_2 , qui se déroulent à une température modérée comparant avec NiO qui se réduit à des températures moyennement faibles. Pour une meilleure affectation des pics de l'analyse H_2 -RTP, les valeurs de

consommation de H₂ obtenues expérimentalement à partir de l'intégration des courbes ont été comparées aux valeurs théoriques estimées pour une réduction complète des échantillons, en supposant qu'après calcination des échantillons, tout le Ni est présent comme Ni²⁺ et Ce comme Ce⁴⁺ (**tableau III.7**). Selon ces valeurs, nous concluons que la réduction du catalyseur est presque complète à la fin des expériences H₂-RTP, ce qui indique que le pic de réduction principal dans la plage 250-400°C explique la réduction à la fois de NiO (NiO → Ni) et les composants de CeO₂ (CeO₂ → Ce₂O₃).

Il est possible de calculer la consommation totale d'H₂ pendant l'analyse H₂-RTP, les consommations expérimentale et théorique ont été calculées à partir des équations (Eq. III.1) et (Eq. III.2) et présentées dans le **tableau. III.7**.

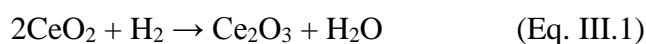


Tableau III.7. Consommation en H₂ dans l'analyse H₂-RTP des catalyseurs préparés.

Echantillon	Total H ₂ consumption (mmol/g) ^(a)	Total H ₂ Consumption (mmol/g) ^(b)	ε ^(c)
Ce-8	2.9	1.8	-
Ni-Ce-8	11.84	9.90	0.84
Ni-Ce-9	11.53	9.82	0.85
Ni-Ce-10	13.28	11.03	0.83

^(a) Quantité d'H₂ requise pour une réduction complète (théorique).

^(b) Quantité d'H₂ consommée (expérimental).

^(c) Rendement de la réduction calculée à partir du rapport entre la consommation expérimentale et théorique d'H₂.

La position de ce pic dans le cas des catalyseurs NiO est évidemment associée dans la littérature [163][202] à la taille des particules de NiO (les particules plus grosses et larges sont réduites à des températures plus élevées) et/ou au degré d'interaction NiO-support (les interactions plus fortes conduisent à des températures de réduction plus élevées). Dans ce cas, seul un très petit déplacement vers des températures plus basses a été observé dans la position du maximum lors de l'augmentation du pH. Cet effet pourrait s'expliquer par la diminution de la taille des cristallites avec le pH, observée par l'analyse DRX. Cependant, une différence de

degré d'interaction entre NiO et CeO₂ en fonction des conditions de synthèse ne peut être exclue.

Les pics observés aux basses températures peuvent être expliqués comme étant dus à la réduction de l'oxygène adsorbé sur les lacunes provoquées par l'incorporation de Ni²⁺ au sein du réseau CeO₂. En ce sens, il semble que la formation de ces vacances soit particulièrement favorisée dans les cas de Ni-Ce-8 et Ni-Ce-10 [1][163][203].

III.1.7 Chimisorption d'hydrogène

L'analyse par Chimisorption d'hydrogène a été également utilisée qui a pour objectif d'évaluer la dispersion métallique, la surface métallique et la taille des particules dispersées...etc de nos catalyseurs Ni-Ce-pH (pH = 8, 9 et 10) synthétisés par la méthode de co-précipitation en voie HDL en respectant les conditions d'analyse suivantes :

➤ Conditions d'analyse

L'analyse chimisorption d'hydrogène sur les échantillons préparés a été effectuée à l'aide d'un appareil automatique **Micromeritics ASAP 2020 (figure III.18)** (Département de science des matériaux, génie métallurgique et chimie inorganique, Faculté des sciences, Université de Cadix, Espagne) équipé d'un détecteur TCD (Thermal Conductivity Detector). Pour la mesure, un échantillon de 150 mg a été réduit in situ sous un H₂ (5%)/Ar (60 ml/min) à 650°C pendant 1 h. Après réduction, l'échantillon a été maintenu dans un flux de He à 650°C pendant 1 h, puis la température a été refroidie sous vide à 35°C dans un flux de He. La chimisorption a été réalisée à 35°C et à des pressions d'hydrogène entre 1 et 765 mmHg et répétée afin d'isoler l'isotherme de chimisorption. Les valeurs de la dispersion de Ni (D_{Ni}), de la surface métallique de Ni (S_{Ni}) et de la taille des particules du Ni (d_{Ni}) des catalyseurs Ni-Ce-pH (pH = 8, 9 et 10) ont été calculés directement par le logiciel de l'instrument et estimées à l'aide des équations (III.3) à (III.5). Le **tableau III.8** résume les résultats d'analyse par chimisorption sous hydrogène.

$$D_{Ni}(\%) = \frac{V_m * W_{Ni}}{V_{molar} * M_c} * F_s * 100 * 100 \quad (\text{Eq. III.3})$$

$$S_{Ni}(m^2/g) = \frac{V_m * N_A * F_s * A_{Ni}}{V_{molar}} \quad (\text{Eq. III.4})$$

$$d_{Ni}(nm) = \frac{60 * M_c}{\rho_{Ni} * S_{Ni}} \quad (\text{Eq. III.5})$$

où V_m est le volume d'hydrogène chimisorbé ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$), V_{molaire} est le volume molaire d'hydrogène ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$), M_c est le pourcentage massique de Ni, W_{Ni} est la masse atomique de Ni (g mol^{-1}), A_{Ni} est la surface de la section transversale de l'atome de Ni ($\text{m}^2 \cdot \text{atome}^{-1}$), ρ_{Ni} est la densité de Ni ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$) et F_s est le facteur de stœchiométrie, qui exprime le rapport entre le nombre d'atomes du métal actif et le nombre de molécules d'adsorbat (H_2/Ni). Dans ce cas, un F_s de 2 a été supposé.



Figure III.18. Appareil de la chimisorption utilisé.

Tableau III.8. Résultats des analyses par chimisorption sous H_2 sur les catalyseurs Ni-Ce-pH (pH = 8, 9 et 10) réduits.

Echantillon	Ni (wt %) ^(a)	Dispersion du Ni (%) ^(b)	Taille des particules du Ni (nm) ^(b)	Surface métallique du Ni (m^2/g) ^(b)
Ni-Ce-8	28	8,1	12,5	15,1
Ni-Ce-9	28	7,7	13,2	14,3
Ni-Ce-10	32,2	2,4	41,0	4,6

^(a) basé sur l'ICP-AES.

^(b) basé sur l'analyse par chimisorption sous hydrogène.

La dispersion de Ni et certains autres paramètres (taille des particules de Ni et surface spécifique de Ni) ont été estimés par chimisorption de H_2 et sont présentés dans le **tableau III.8**. Comme on peut le voir les valeurs de dispersion de Ni sont très similaires pour les catalyseurs Ni-Ce-8 et Ni-Ce-9 sont égal 8,1% et 7,1% respectivement, avec seulement une très

légère diminution observée pour ce dernier (Ni-Ce-9). En revanche, l'augmentation du pH de la synthèse jusqu'à 10 a entraîné une diminution significative de la dispersion d'un facteur supérieur à 3. Des tendances équivalentes ont été obtenues pour la surface de Ni et la taille des particules. Ces résultats sont particulièrement intéressants si on considère les valeurs de taille de NiO-cristallite obtenues par DRX (**tableau III.5**) (très similaires pour les trois échantillons) et semblent indiquer que le traitement de réduction entraîne une surface métallique beaucoup plus faible dans le cas de l'échantillon Ni-Ce-10. On a trouvé que le degré de dispersion des catalyseurs diminuait au fur et à mesure l'augmentation du pH. Cela est dû probablement à la formation de particules de grosses masses de NiO dans les catalyseurs lors de la réduction. La formation de grosse masse de NiO dans la structure peut bloquer les pores et peut diminuer la dispersion de Ni et la surface métallique des particules de Ni. Ces résultats peuvent fortement confirmer l'importance du pH efficace pour précipiter efficacement les matériaux. On peut confirmer que le Ni-Ce-8 (pH = 8) présente de bonnes propriétés à un pH faible et confirment la bonne interaction du NiO et CeO₂ à cette valeur du pH.

D'après ces résultats, il serait raisonnable de s'attendre à voir une influence significative exercée par le pH de la préparation sur le comportement catalytique de ces oxydes, et, en particulier, ce serait l'échantillon Ni-Ce-10 qui, en principe, devrait offrir la plus mauvaise performance, car c'est celle dont la surface métallique disponible pour la réaction est la plus faible.

III.1.8 Analyses microscopiques

L'analyse microscopique a été également utilisée qui a pour objectif d'évaluer la morphologie (propriétés texturales et structurales) de nos catalyseurs Ni-Ce-pH (pH = 8, 9 et 10) synthétisés par la méthode de co-précipitation en voie HDL en respectant les conditions d'analyse suivantes :

➤ Conditions d'analyse

Les analyses MEB, TEM, HAADF-STEM et STEM-EDS des échantillons préparés ont été effectuées à l'aide d'un microscope de marque **JEOL 2010 F** (Département de sciences des matériaux, génie métallurgique et chimie inorganique, Faculté des sciences, Université de Cadix, Espagne) fonctionnant à 200 kV, avec une résolution structurale de 0,19 nm. Les diffractogrammes numériques (Digital Diffractograms : DDPs) rapportés ici correspondent au

spectre de puissance à l'échelle logarithmique des transformées de Fourier rapides correspondantes.

Pour compléter les résultats de la chimisorption avec d'autres obtenus par des techniques plus directes, comme la microscopie électronique, permet d'obtenir une description plus réaliste des matériaux étudiés, en termes d'arrangement des phases CeO_2 et NiO (Ni). Les résultats obtenus lors de la caractérisation par microscopie électronique des échantillons sont présentés dans les **figures 19 au 25** (avant réduction) et **figures 26 et 27** (après réduction hydrogène).

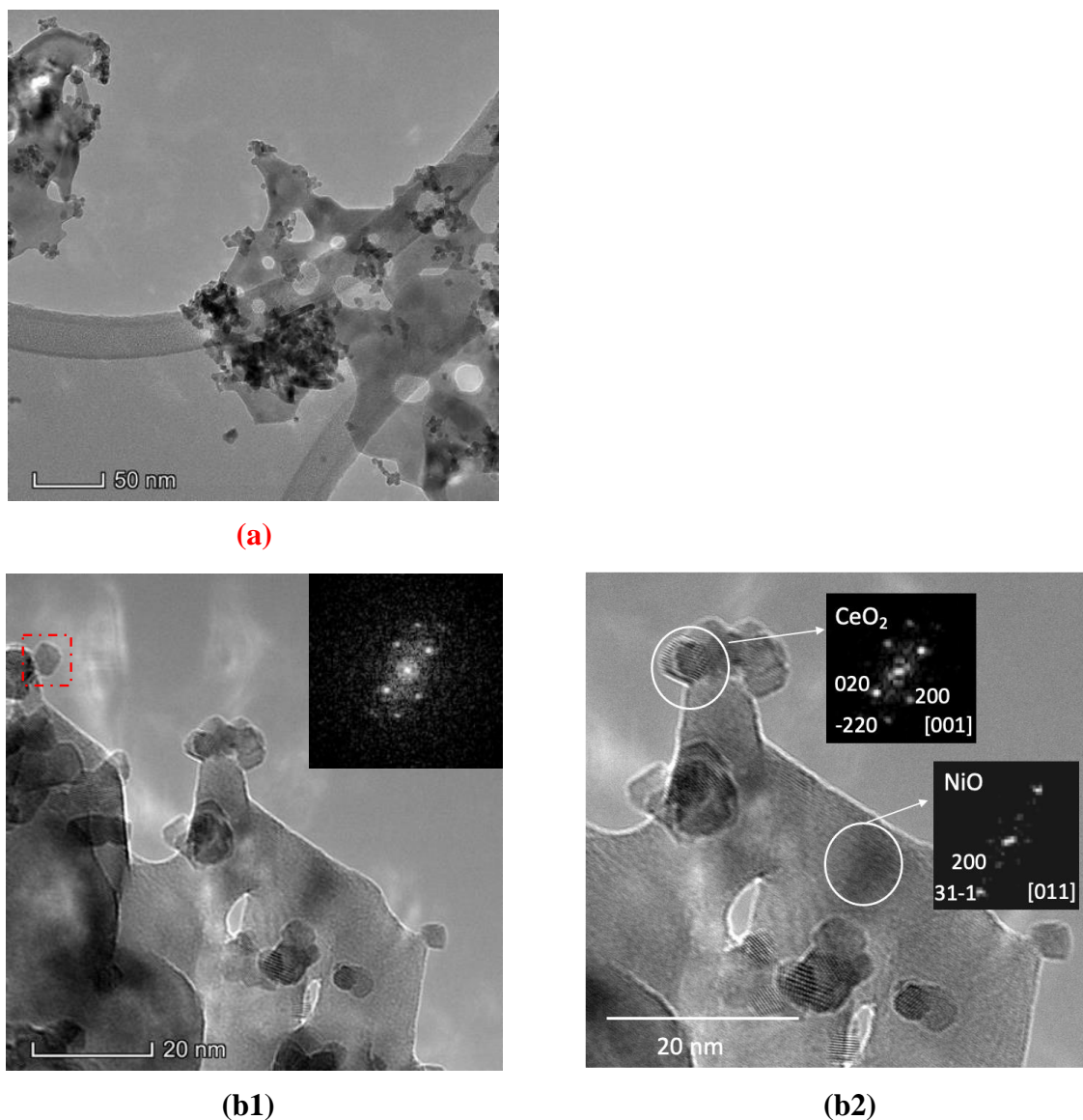
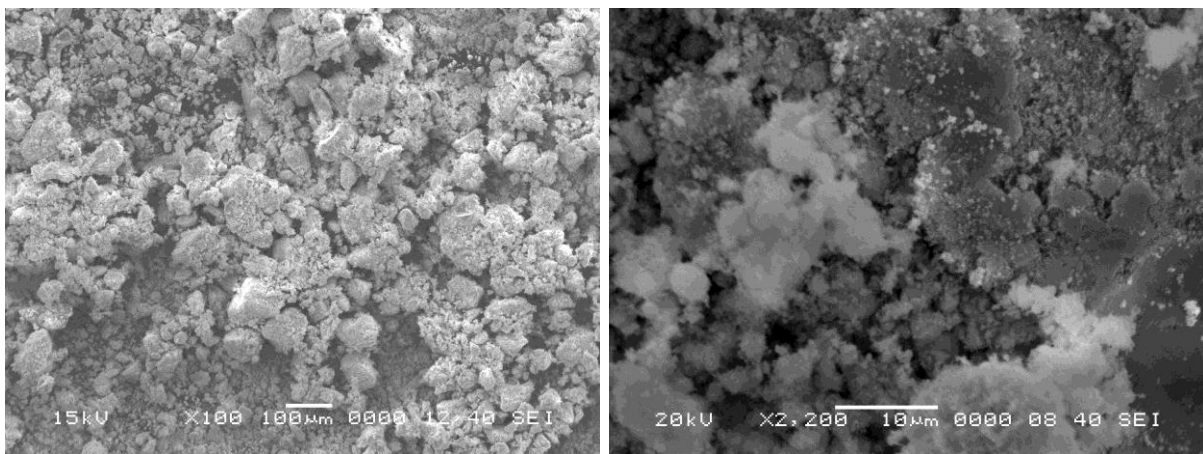


Figure III.19 Images MET représentatives du catalyseur Ni-Ce-8 : (a) faible grossissement ; (b1 et b2) grossissement élevé ; et comme encart les diffractogrammes numériques (DDPs) de la zone marquée.

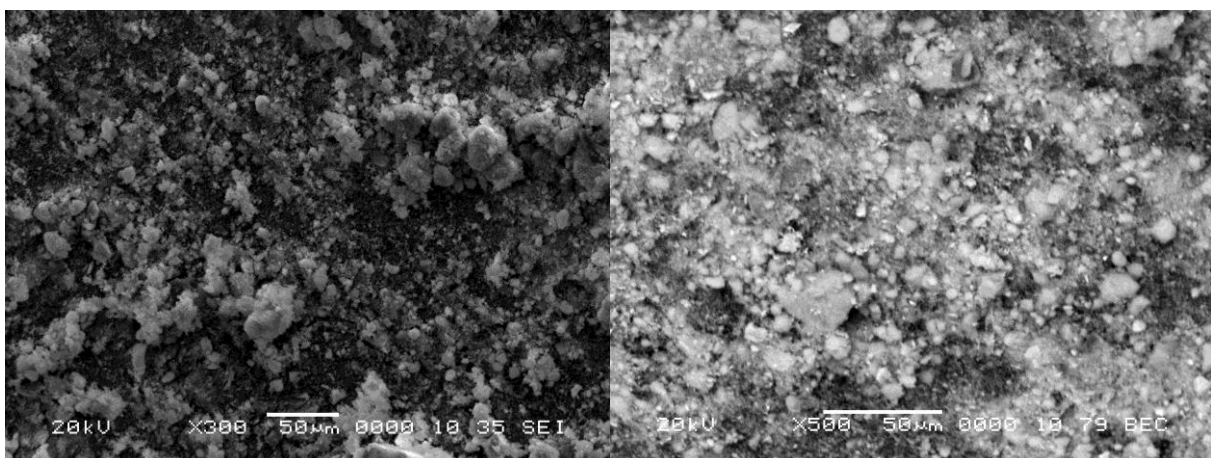
Des images représentatives de ces échantillons prélevés à deux grossissements différents sont présentées sur la **figure III.19**. D'après cette figure, NiO a été identifié sous la forme de particules en forme caractéristiques de plaques perforées. En revanche, CeO₂ semble former de petits cristaux avec différents degrés d'agglomération, certains de ces cristaux peuvent être observés sur la **figure III.19**, et ils sont isolés et ont une taille d'environ 5 nm. L'arrangement des systèmes préparés serait donc différent des systèmes classiques caractérisés par l'existence de particules de NiO dispersées à la surface d'oxyde utilisé comme support (CeO₂). Les taches et les réflexions observées dans les DDPs représentés en encart (en encadrés) ont été indexées sur la base des structures cubique (NiO) et de la fluorite (CeO₂) ce qui est cohérent avec les résultats obtenus par DRX.



(a)

(b)

Figure III.20. Cliché MEB de l'échantillon Ni-Ce-8 : (a) faible grossissement ; (b) grossissement élevé



(a)

(b)

Figure III.21. Cliché MEB de l'échantillon Ni-Ce-9 : (a) faible grossissement ; (b) grossissement élevé

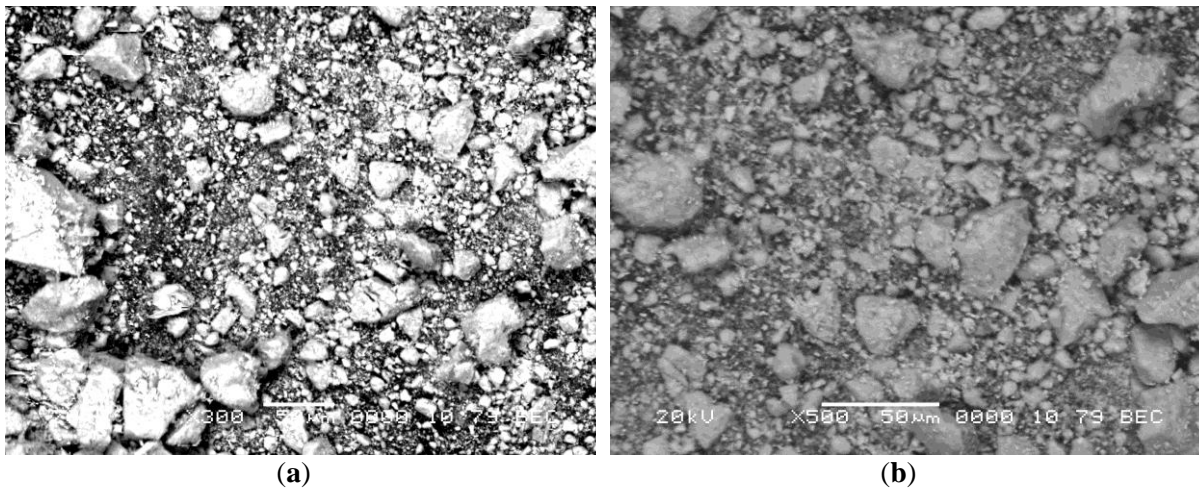


Figure III.22. Cliché MEB de l'échantillon Ni-Ce-10 : (a) faible grossissement ; (b) grossissement élevé

Des images MEB représentatives des échantillons prélevés à deux grossissements différents sont présentées sur les **figures III.20** au **III.22** pour les catalyseurs Ni-Ce-8, Ni-Ce-9 et Ni-Ce-10 respectivement. En observant les clichés MEB sur les figures, on peut constater que la surface des trois échantillons préparés est hétérogène d'où l'hétérogénéité des catalyseurs préparés. Les solides possèdent des morphologies plus au moins semblables, sphériques, poreuses qui se présentent sous forme d'agglomérats dont les tailles sont différentes avec l'apparition de particules ayant des formes irrégulières et réparties d'une manière aléatoire d'où la possibilité d'avoir formé un mélange physique entre NiO et CeO₂ des oxydes mixtes.

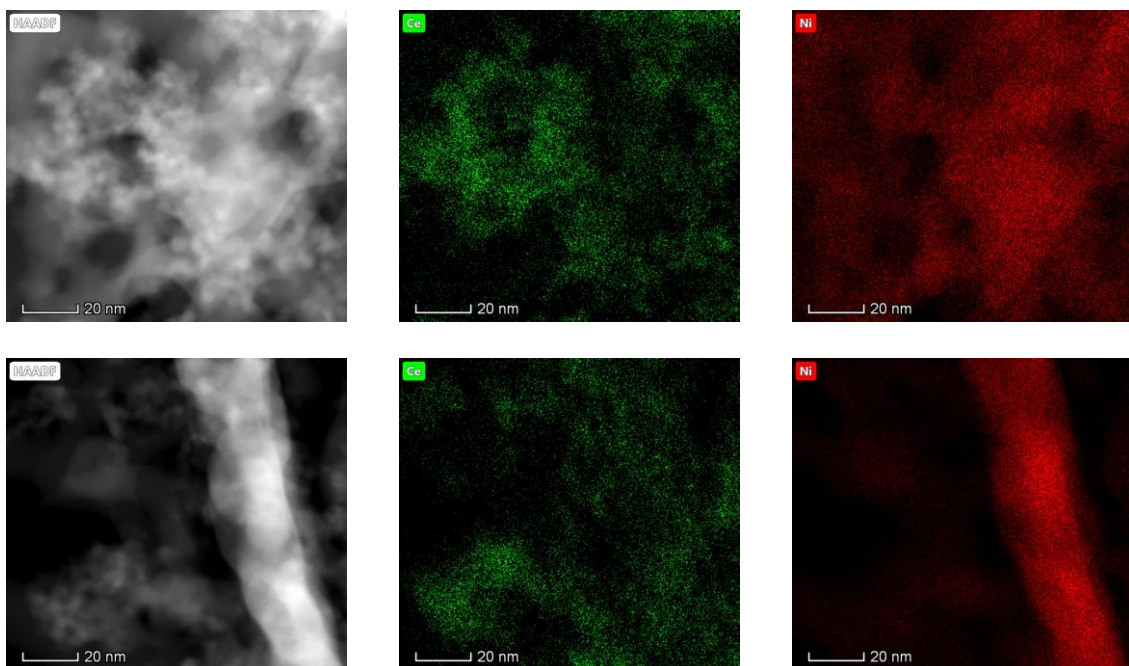


Figure III.23. Images de la microscopie électronique à balayage-transmission en champ noir annulaire à grand angle (HAADF-STEM) de Ni-Ce-8 et cartes chimiques EDS de Ni et Ce.

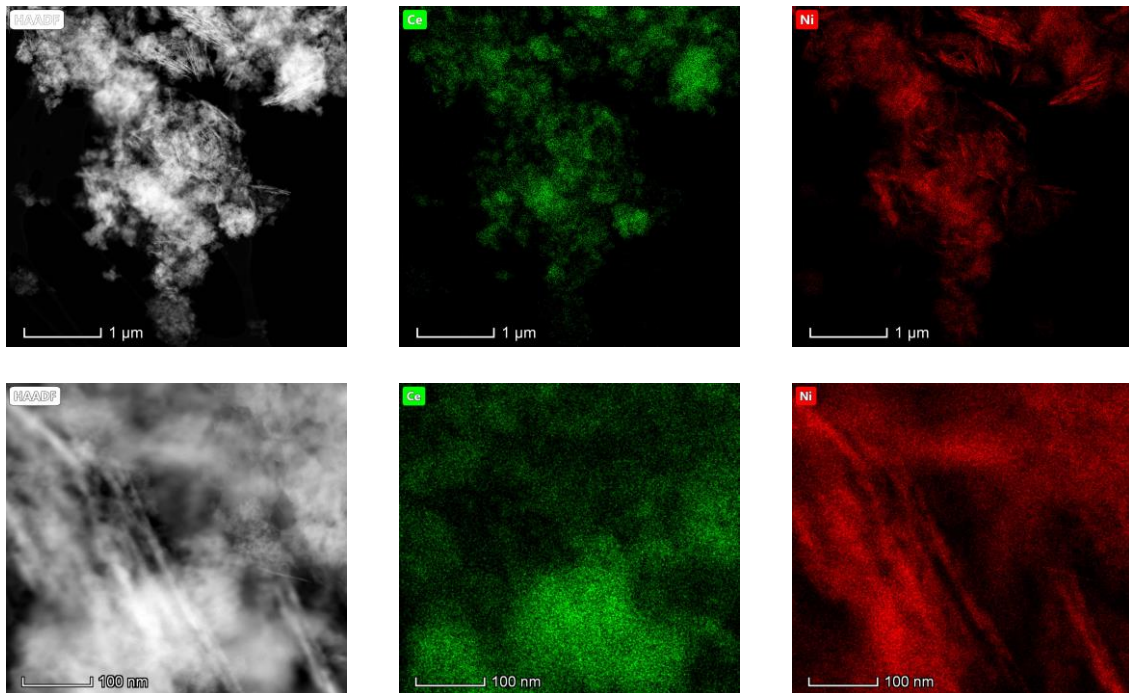


Figure III.24 Images HAADF-STEM de Ni-Ce-9 et cartes chimiques EDS de Ni et Ce.

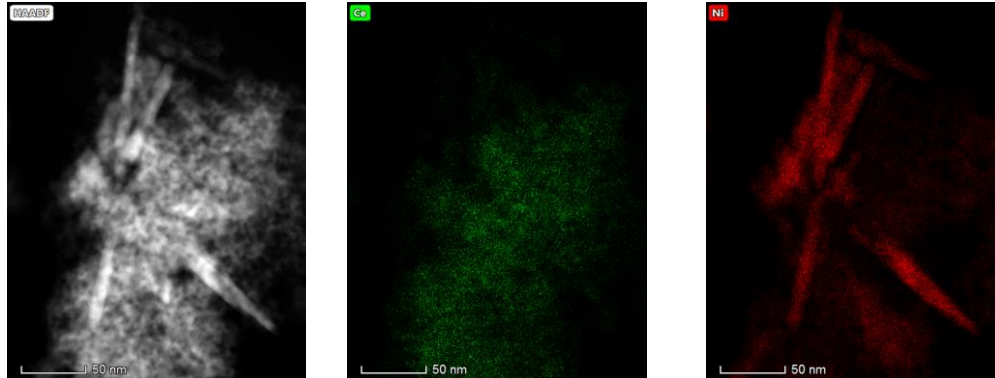


Figure III.25 Images HAADF-STEM de Ni-Ce-10 et cartes chimiques EDS de Ni et Ce.

Dans un effort pour mieux comprendre la distribution spatiale de Ni et Ce dans les oxydes mixtes, des cartographies STEM-EDS de Ni et Ce ont été enregistrées pour les trois catalyseurs. Les images HAADF-STEM de la zone analysée et les cartes chimiques correspondantes sont présentées sur les **figures III.23** au **III.25**. L'image HAADF-STEM correspondant à l'échantillon de Ni-Ce-8 (**figure III.23**) illustre clairement la structure de ce catalyseur, qui est constituée de petites cristallites supportées sur des particules en forme de

plaques. Les cartes chimiques confirment la présence de Ce dans les cristallites et de Ni dans les particules en forme de plaques. L'image représentée sur la **figure III.23** correspond à l'une de ces particules en forme de plaques dans une vue de profil, ce qui nous permet d'établir une épaisseur d'environ 20 nm pour ces particules. La même structure peut être observée dans les images correspondant aux Ni-Ce-9 et Ni-Ce-10. Cependant, dans le cas de l'échantillon Ni-Ce-9, une caractéristique supplémentaire peut être mise en évidence, à savoir une population plus élevée de particules empilées - comme observé principalement dans l'image HAADF-STEM à faible grossissement sur la **figure III.24**. En résumé, les résultats obtenus par microscopie électronique indiquent que les catalyseurs Ni-Ce-pH étudiés sont constitués de deux morphologies différentes : CeO₂ forme de petites cristallites (~5nm) supportées sur de grosses particules en forme de plaques de NiO (~20 nm d'épaisseur).

Après le traitement de réduction à 650 °C sous un flux H₂(5%)/Ar, Ni apparaît sous forme de cristallites de différentes tailles, atteignant dans certains cas des valeurs d'environ 40 à 50 nm, comme le montre la **figure III.26**, pour les échantillons Ni-Ce-8 et Ni-Ce-10. Afin de mieux identifier les différentes phases et la distribution spatiale de Ni et Ce, des images HAADF-STEM et des cartographies de composition STEM-EDS ont été enregistrées (**figure III.27**).

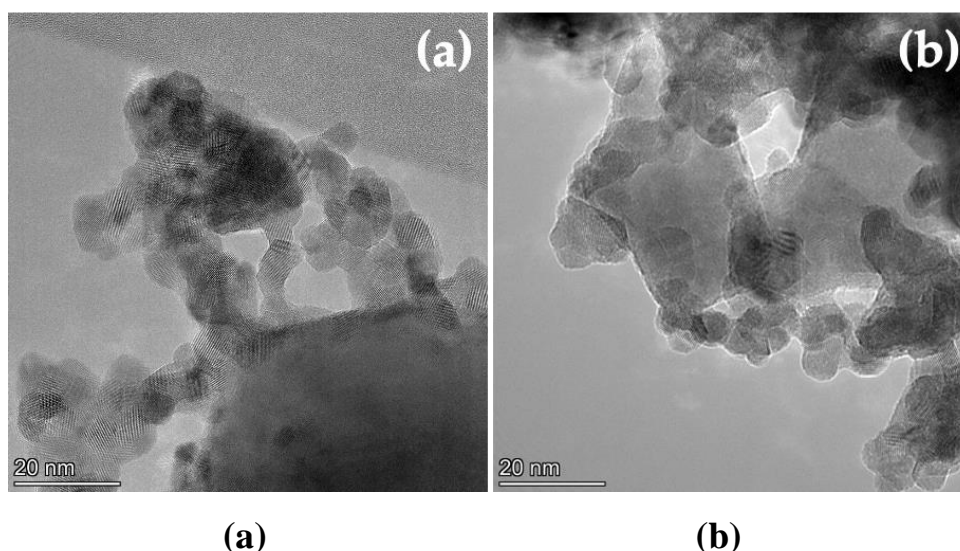


Figure III.26. Images MET représentatives des catalyseurs : (a) Ni-Ce-8 et (b) Ni-Ce-10 après réduction à 650°C sous un flux H₂(5%)/Ar.

Étant donné que l'intensité des images HAADF-STEM est proportionnelle au carré du numéro atomique de l'élément [204]. D'après la **figure III.27** les zones les plus brillantes de ces images doivent correspondre à la présence de Ce ($Z = 58$), et celles de moindre intensité

doivent correspondre à la présence de Ni ($Z = 28$). Cependant, comme cette intensité dépend également de l'épaisseur de l'échantillon, la différence de contraste n'est pas toujours indicative de la distribution de l'élément. Par conséquent, les cartes STEM-EDS correspondantes pour les zones observées dans les images HAADF-STEM ont également été enregistrées. La combinaison des deux techniques révèle l'existence d'agrégats de Ni de différentes tailles et morphologies entourés de CeO_2 . Les images confirment la présence de particules de Ni avec une grande hétérogénéité de taille, bien que le nombre limité d'images enregistrées n'a pas permis d'obtenir des distributions de taille fiables. Il convient de préciser que, d'après les résultats issus des études de chimisorption de l' H_2 , ces distributions seraient décalées vers des valeurs granulométriques plus importantes dans le cas de l'échantillon Ni-Ce-10.

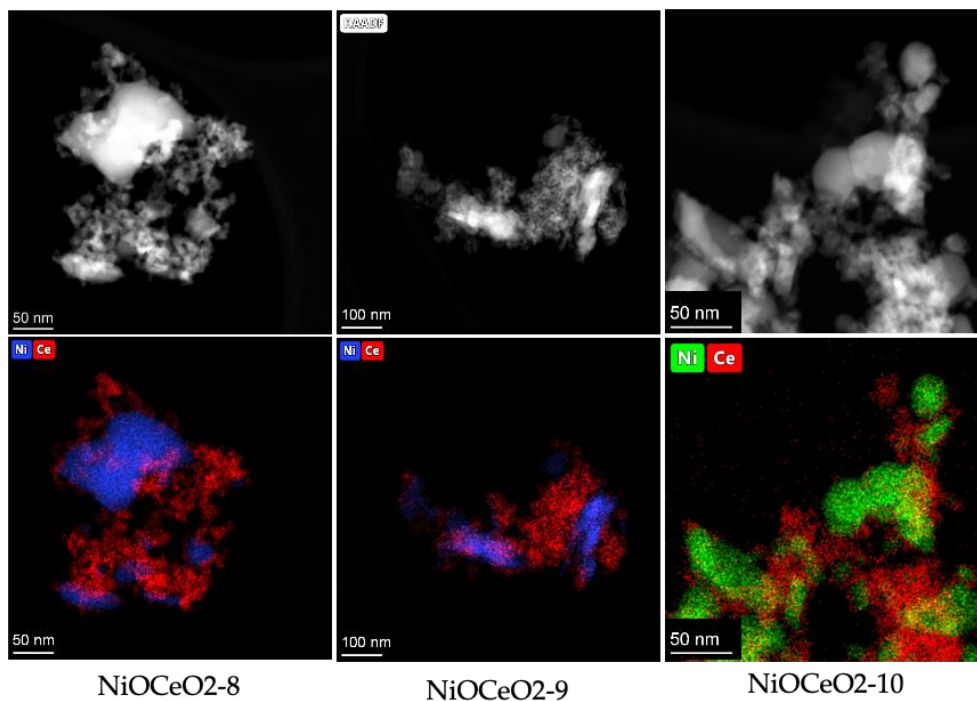


Figure III.27. Images HAADF-STEM et cartes chimiques EDS correspondantes des catalyseurs Ni-Ce-8 (gauche) Ni-Ce-9 (centre) et Ni-Ce-10 (droite) après réduction à 650°C sous un flux $\text{H}_2(5\%)/\text{Ar}$.

III.2 Caractérisations des catalyseurs HDLs Ni-Cr, Zn-Cr et Ni-Zn-Cr

Dans cette partie nous allons présenter quelques résultats des caractérisations pour connaître les propriétés des catalyseurs HDL préparés par la méthode de co-précipitation à un pH constant (pH=10) et différents rapports molaires Ni-Cr-R2, Ni-Cr-R3, Ni-Cr-R4, Zn-Cr-R3 et Ni-Zn-Cr-R3 respectivement.

III.2.1 Analyse thermique gravimétrique et différentielle (ATG-ATD)

La décomposition des précurseurs Ni-Cr-R2, Ni-Cr-R3, Ni-Cr-R4, Zn-Cr-R3 et Ni-Zn-Cr-R3 (pH = 10) a été étudiée en utilisant l'analyse ATG-ATD de la température ambiante à 900°C sous flux d'air et pression atmosphérique. L'étude de la stabilité thermique de nos échantillons non calcinés a été effectuée en respectant les conditions d'analyse telles que décrites dans le paragraphe III.1.1. Le comportement thermique de la phase HDL préparée dans l'eau a été étudié par analyse thermique simultanée ATG-ATD. Les résultats de ces analyses sont illustrés sur la **figure III.28**.

La **figure III.28** montre les profils ATG-ATD des catalyseurs préparés. De manière générale, l'évolution thermique de cette analyse des catalyseurs hydrotalcites préparés Ni-Cr-R2, Ni-Cr-R3, Ni-Cr-R4, Zn-Cr-3 et Ni-Zn-Cr-3 (pH = 10) comprennent trois étapes principales de perte de masse [205]:

- Déshydratation
- Déshydroxylation
- Le départ de l'anion interlamellaire (CO_3^- et NO_2^-)

De manière générale, cette évolution est caractérisée par trois pertes de masse sur la courbe TGA qui présente en général trois phénomènes endothermiques sur la courbe ATD (voir **tableau III.9**).

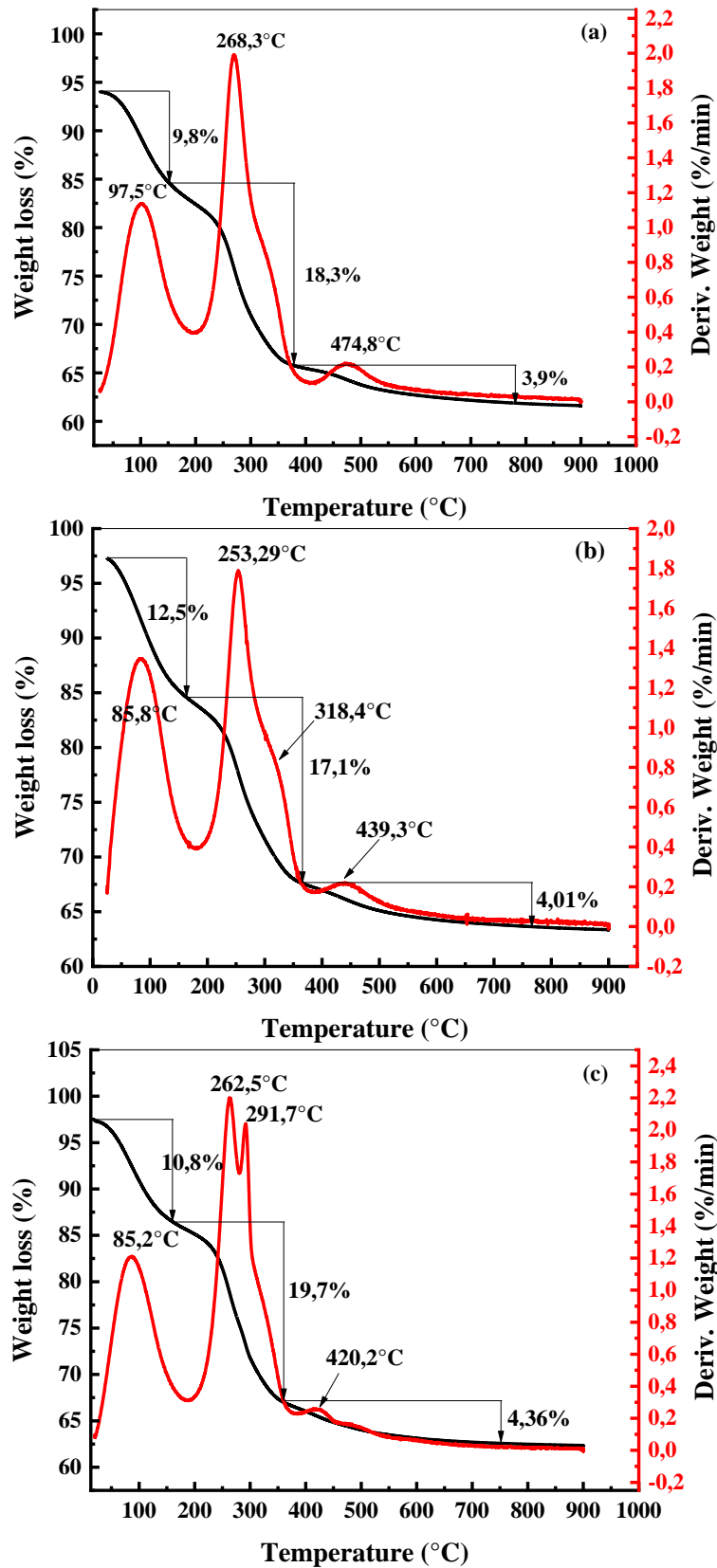


Figure III.28. Profils des analyse thermique ATG-ATD des catalyseurs HDL préparés : (a) Ni-Cr-R2 ; (b) Ni-Cr-R3 et (c) Ni-Cr-R4.

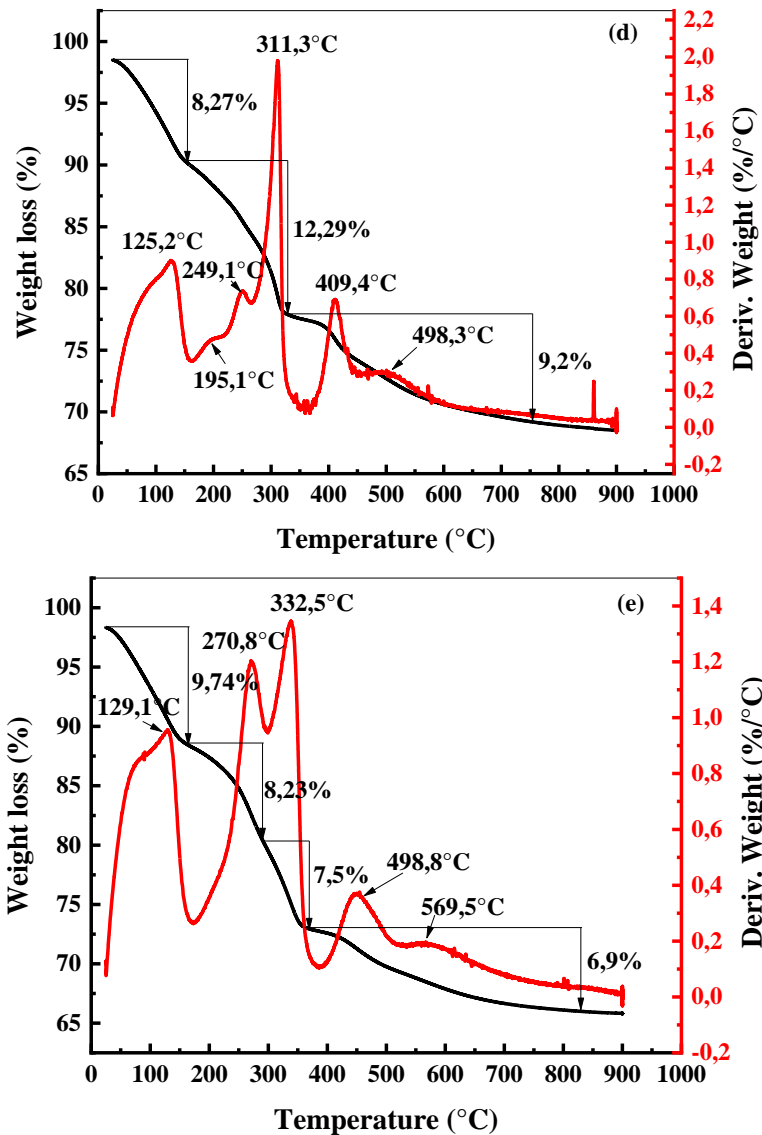


Figure III.28. Suite, profils des analyses thermiques ATG-ATD des catalyseurs HDL préparés : (d) Zn-Cr-R3 ; (d) Ni-Zn-Cr-R3

On peut schématiser les pertes de masse comme suit [179] et également on peut observer les différentes pertes de masse d'après le **tableau III.9** :

- Entre 40°C et 200°C, elle est due à la perte de molécules d'eau physiquement adsorbées sur la surface externe des matériaux cristallites et les espaces interlamellaires.
- La plus grande perte de masse a été observée entre 200°C et 335°C, un dégagement d'anion carbonate CO_3^{2-} et d'eau qui pourrait provenir de la décomposition des

carbonates et de l'eau de la structure hydrotalcite. Il y a également une libération de certains anions nitrates à ce stade.

- La dernière perte de masse se situe entre 335°C et 650°C, ce qui indique l'élimination des anions NO₂⁻ et des groupes hydroxyles de la structure intercalaire. Par conséquent, il est assez clair que lors de la deuxième et de la troisième étape, la déshydratation et l'élimination complète des anions CO₃²⁻ et NO₂⁻ ont confirmé l'obtention d'oxyde métallique libre. Au-dessus des 600°C, aucune perte de poids remarquable n'est apparue.

Tableau III.9 : Les différentes pertes de masse et leurs températures respectives de Ni-Cr-R2, Ni-Cr-R3, Ni-Cr-R4, Zn-Cr-3 et Ni-Zn-Cr-R3

Echantillon	Intervalle de température (°C)	Espèces dégagés	Température ATD (°C)	Poids (%)	Poids total (%)
Ni-Cr-2	40 – 200	H ₂ O	97,5	9,88	32,13
	200 – 340	H ₂ O, CO _x , NO _x	268,3	18,35	
	340 – 650	CO ₂ , NO _x , -OH	474,8	3,9	
Ni-Cr-3	40 – 200	H ₂ O	85,8	12,53	33,58
	200 – 340	H ₂ O, CO _x , NO _x	253,3 et 318,4	17,04	
	340 – 650	CO ₂ , NO _x , -OH	439,3	4,01	
Ni-Cr-4	40 – 200	H ₂ O	85,2	10,8	34,86
	200 – 340	H ₂ O, CO _x , NO _x	262,5 et 291,7	19,7	
	340 – 650	CO ₂ , NO _x , -OH	420,2	4,36	
Zn-Cr-3	40 – 200	H ₂ O	125,2	8,27	29,79
	200 – 340	H ₂ O, CO _x , NO _x	195,2, 249,1 et 311,3	12,29	
	340 – 650	CO ₂ , NO _x , -OH	409,4 et 498,3	9,2	
Ni-Zn-Cr-3	40 – 200	H ₂ O	129,2	9,74	32,37
	200 – 340	H ₂ O, CO _x , NO _x	270,8 et 332,5	15,73	
	340 – 650	CO ₂ , NO _x , -OH	498,8 et 569,5	6,9	

D'après les thermogrammes montrés dans l'ensemble des figures, les cinq échantillons préparés se stabilisent à partir de 600°C et se maintiennent constants après cette valeur, et ceci est la température la plus appropriée pour la calcination de nos échantillons, ce qui nous donne une information sur la température de calcination à utiliser, car elle semble suffisamment élevée pour l'élimination de l'eau, des carbonates et des nitrates des catalyseurs hydrotalcites préparés.

III.2.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

L'analyse IRTF a été également utilisée pour étudier la structure de nos catalyseurs HDLs Ni-Cr-R2, Ni-Cr-R3, Ni-Cr-R4, Zn-Cr-R3 et Ni-Zn-Cr-R3 (pH = 10) pour identifier les espèces chimiques présentes sur la surface du solide. L'étude IRTF de nos échantillons non calcinés et calcinés a été effectuée en respectant les conditions telles que décrites dans le paragraphe III.1.2. Les spectres infrarouges à transformée de Fourier (IRTF) des catalyseurs HDLs préparés (avant et après calcination) sont représentés sur les **figure III.29** et la **figure III.30** respectivement.

La **figure III.29** montre les spectres IRTF enregistrés de nos matériaux HDLs élaborés avant calcination. Les spectres ont démontré la présence des propriétés générales des HDLs souvent rapportées dans la littérature [179]. Pour toutes les phases étudiées Ni-Cr-R2, Ni-Cr-R3, Ni-Cr-R4, Zn-Cr-R3 et Ni-Zn-Cr-R3 (pH = 10) on observe un pic large en raison de la vibration d'élongation symétrique des groupements hydroxyle (-OH) liés par liaison hydrogène dans la plage 3310-3420 cm^{-1} , la bande de vibration du (-OH) les groupes à l'intérieur et à l'extérieur des feuillets apparaissent entre 3500 et 3700 cm^{-1} . La bande due au mode de liaison du groupe H-O-H est située vers $\sim 1630 \text{ cm}^{-1}$, ces pics sont respectivement dus aux vibrations de déformation angulaire $\delta(\text{H}_2\text{O})$ et de valence $\nu(\text{H}_2\text{O})$ des molécules d'eau interlamellaires. Ainsi, les résultats du IRTF ont confirmé la présence de molécules d'eau (H_2O) dans la structure HDL de nos échantillons. On observe également sur tous les spectres une bande large située vers 1340 et 1350 cm^{-1} et celle entre 1100 et 1000 cm^{-1} qui correspond à la vibration d'élongation antisymétrique des ions CO_3^{2-} $\nu(\text{CO}_3^{2-})$ intercalés dans l'espace interlamellaire responsables de l'effet mésomère. Dans la région des basses fréquences ($<1000 \text{ cm}^{-1}$), on observe les vibrations caractéristiques du feuillet hydroxyle. Ainsi, les bandes situées entre environ 500 et 600 cm^{-1} respectivement sont attribuées aux vibrations $\nu(\text{M-O})$, tandis que les bandes situées autour de 600 et 700 cm^{-1} sont caractéristiques des modes de vibration $\nu(\text{M-O-M})$.

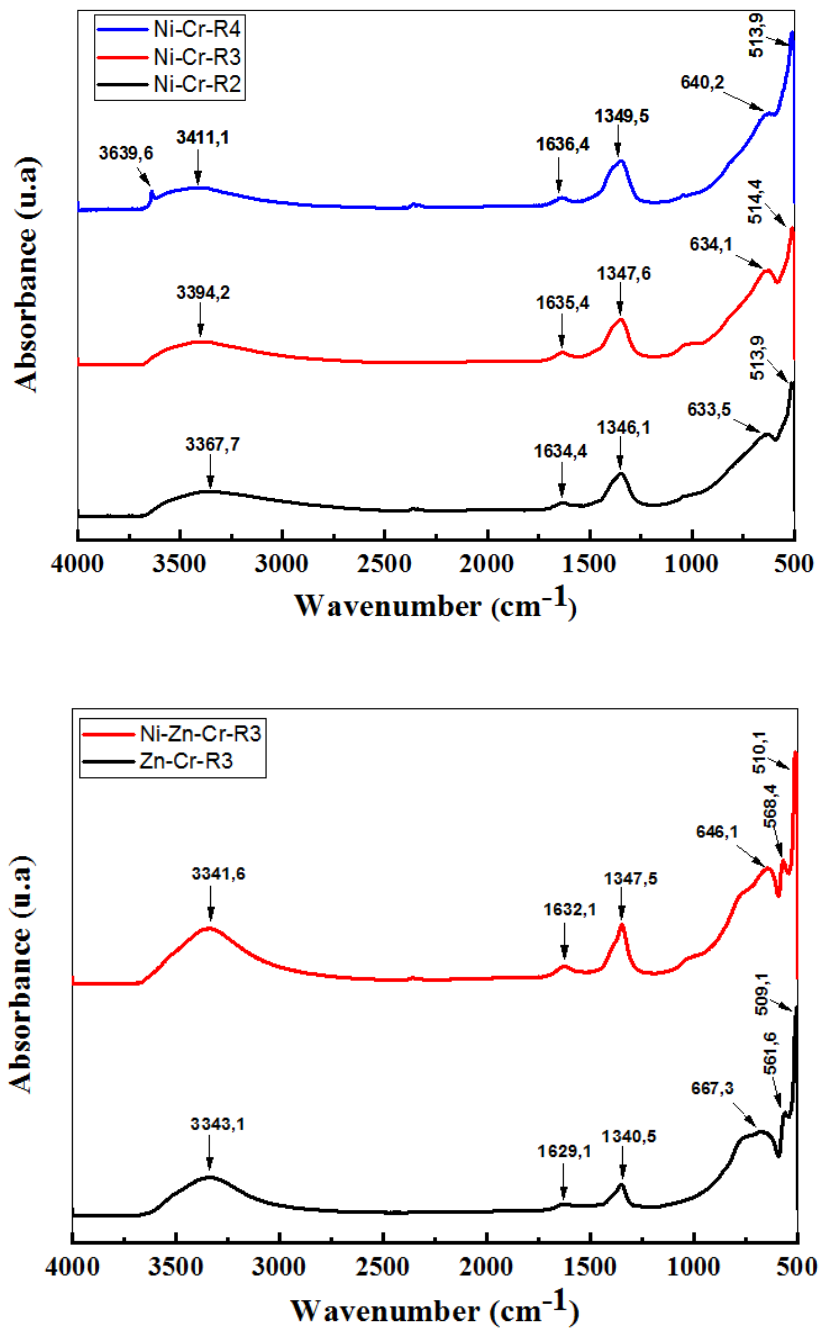


Figure III.29. Spectres IRTF de catalyseurs HDLs : Ni-Cr-R2, Ni-Cr-R3, Ni-Cr-R4, Zn-Cr-R3 et Ni-Zn-Cr-R3 (pH = 10) avant calcination.

L'identification des principales bandes infrarouges pour tous les précurseurs des phases HDLs est présentée dans le **tableau III.10** comme suit :

Tableau III.10. Bandes et types de vibrations des groupements présents dans les HDLs Ni-Cr-R2, Ni-Cr-R3, Ni-Cr-R4, Zn-Cr-R3 et Ni-Zn-Cr-R3 (pH = 10).

Les échantillons HDLs					Groupement correspondant
Ni-Cr-R2	Ni-Cr-R3	Ni-Cr-R4	Zn-Cr-R3	Ni-Zn-Cr-R3	
Bandes (cm ⁻¹)					
--	--	≈3639,6	--	--	Cette bande est affectée au mode de vibration des groupements -OH des feuillets.
≈3367,1	≈3394,2	≈3411,2	≈3343,1	≈3341,6	Vibration d'élongation symétrique des groupements hydroxyle -OH liés par liaison hydrogène
≈1634,4	≈1635,4	≈1636,4	≈1629,1	≈1632,1	Vibration de déformation symétrique de l'eau H-O-H liée par liaison hydrogène
≈1346,1	≈1347,6	≈1349,5	≈1340,5	≈1347,5	Vibration d'élongation antisymétrique des ions CO ₃ ²⁻
≈633,5	≈634,1	≈640,2	≈667,3	≈646,1	Vibration de liaison M-O-M
≈513,9	≈514,4	≈513,9	≈509,1 ≈551,6	≈510,1 ≈568,4	Vibration de liaison M-O

Le spectre IRTF a démontré la présence des caractéristiques générales de la structure des matériaux de type hydrotalcite, et ces résultats sont conformes à la littérature. Par ailleurs,

à partir des résultats obtenus et par analogie avec les abaques infrarouges, on peut dire que quelle que soit la composition des phases HDLs, la forme générale des spectres est similaire à celles mentionnées dans la littérature [206][207].

La **figure III.30** montre les spectres IRTF enregistré de nos matériaux HDLs élaborés après calcination à 600°C. Après calcination des précurseurs préparés Ni-Cr-R2, Ni-Cr-R3, Ni-Cr-R4, Zn-Cr-R3 et Ni-Zn-Cr-R3 calcinés à 600°C, nous avons présenté les mêmes bandes approximativement comme les matériaux non calcinés à faible absorbance. Ces bandes ont diminué en raison de l'élimination des carbonates, des nitrates et de l'eau de la structure du catalyseur pour obtenir la forme oxyde.

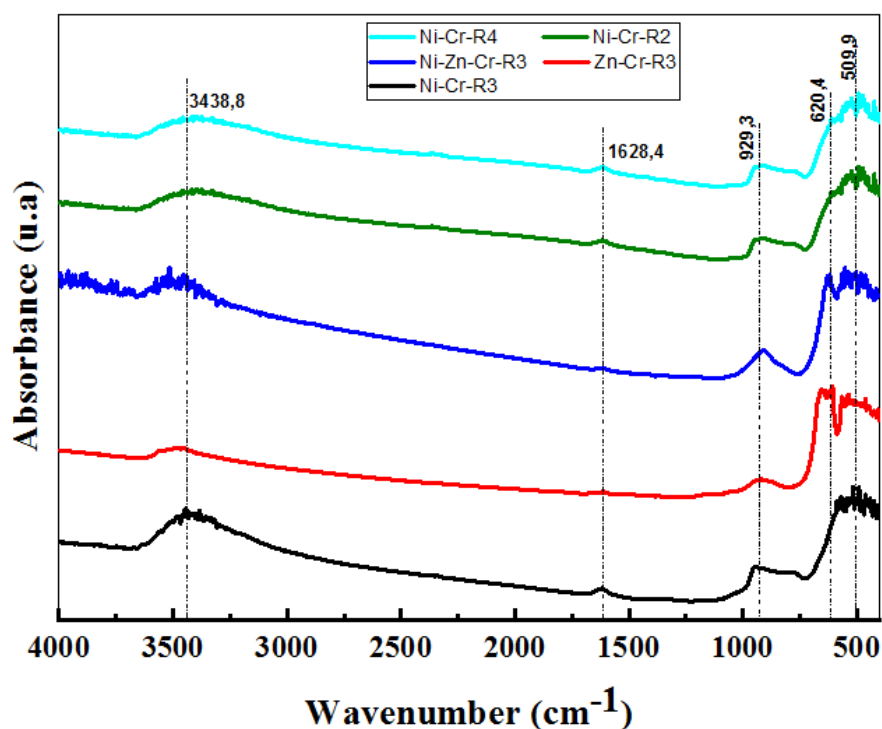


Figure III.30. Spectres IRTF de catalyseurs HDLs : Ni-Cr-R2, Ni-Cr-R3, Ni-Cr-R4, Zn-Cr-R3 et Ni-Zn-Cr-R3 (pH = 10) après calcination à 600°C.

III.2.3 Diffraction des rayons X (DRX)

Nous avons également utilisé l'analyse par diffraction des rayons X (DRX) pour étudier l'aspect structurale (symétrie cristalline, paramètres de maille...etc), texturale (dimensions des cristallites, tensions internes du réseau), composition (qualitatives et quantitatives) et de déterminer les différentes phases ainsi que le degré de cristallinité de nos catalyseurs HDLs :

Ni-Cr-R2, Ni-Cr-R3, Ni-Cr-R4, Zn-Cr-R3 et Ni-Zn-Cr-R3 (pH = 10) pour identifier les espèces chimiques présentes sur la surface du solide. L'analyse DRX de nos échantillons non calcinés et calcinés a été effectuée en respectant les conditions d'analyse telles que décrites dans le paragraphe III.1.4.

Les diffractogrammes des rayons X des catalyseurs HDLs : Ni-Cr-R2, Ni-Cr-R3, Ni-Cr-R4, Zn-Cr-R3 et Ni-Zn-Cr-R3 (pH = 10) préparés (avant et après calcination) sont représentés sur les **figure III.31** et la **figure III.32** respectivement.

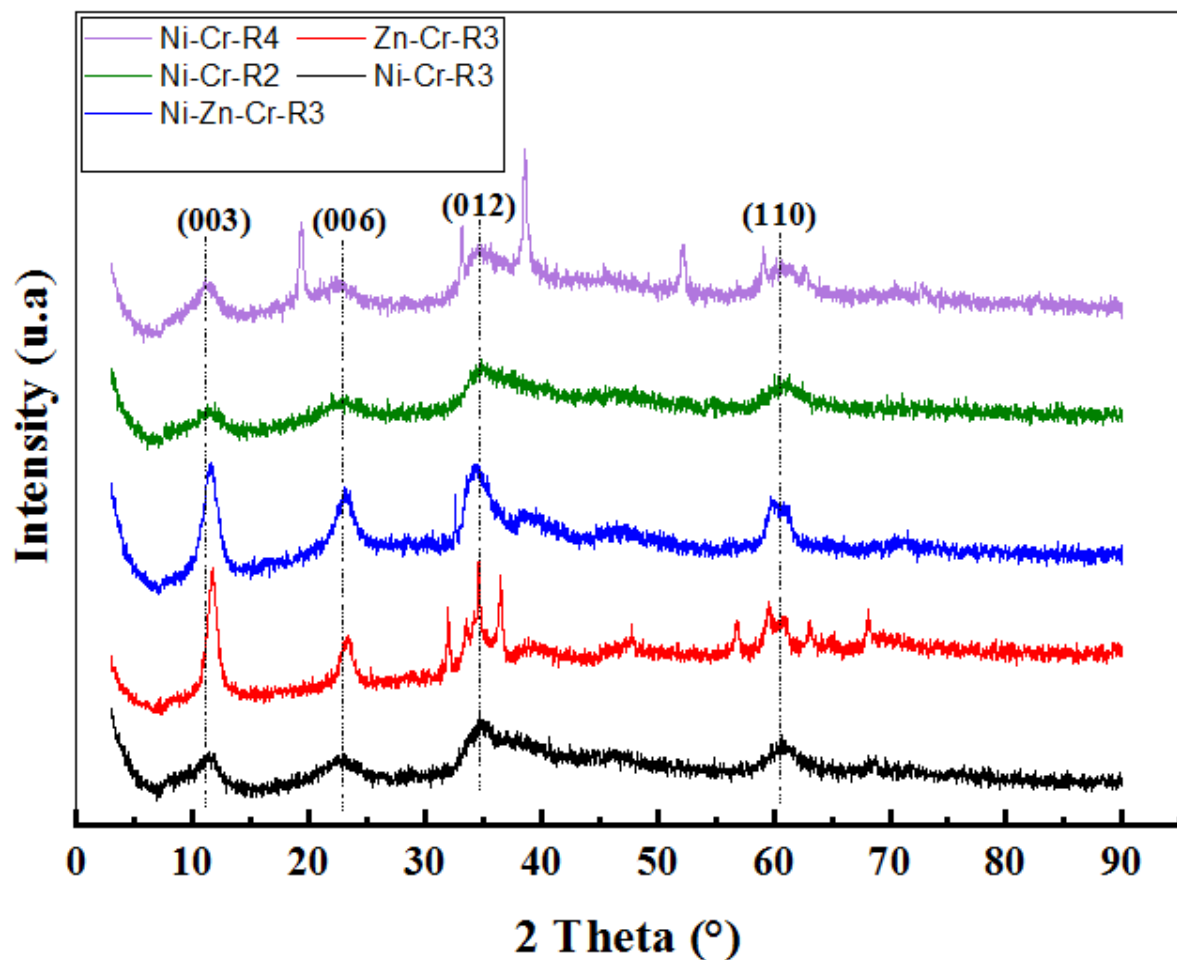


Figure III.31. Spectres DRX des catalyseurs HDLs Ni-Cr-R2, Ni-Cr-R3, Ni-Cr-R4, Zn-Cr-R3 et Ni-Zn-Cr-R3 (pH = 10) avant calcination.

D'après la **figure III.31** les diffractogrammes des RX des phases synthétisées Ni-Cr-R2, Ni-Cr-R3, Ni-Cr-R4, Zn-Cr-R3 et Ni-Zn-Cr-R3 (pH = 10) montrent que leurs allures sont tout à fait caractéristiques de la structure hydroxyde double lamellaire avec notamment une série de raies (00l) à faible 2θ donnant accès à la distance interlamellaire et à plus grand 2θ les raies de diffraction (h0l), (0kl) et (hk0) qui confirment la structure du feuillet HDL, structure

hexagonale de symétrie rhomboédrique R-3m, tel que présenté dans la littérature et des recherches scientifique (selon JCPDS 37-0630) [208][209][179], les diffractogrammes observés présentent des pics intenses et symétriques aux faibles valeurs de 2θ ainsi que des pics moins intenses et asymétriques aux valeurs des 2θ plus élevées.

L'examen des diffractogrammes des phases Ni-Cr-R2, Ni-Cr-R3, Ni-Cr-R4, Zn-Cr-R3 et Ni-Zn-Cr-R3 (pH = 10) montre des pics intenses et symétriques aux faibles valeurs de $2\theta \approx (11,3^\circ, 23,1^\circ, 34,5^\circ)$ qui correspondent respectivement au plan de diffraction (003, 006, 012) ainsi que des pics moins intenses et asymétriques aux valeurs plus élevées $2\theta \approx (39^\circ, 45^\circ, 60^\circ, 62^\circ)$ qui correspondent aux plans de diffraction (015, 018, 110, 113) et le seul pic qui est le plus clair correspond à de $2\theta \approx (60,6^\circ)$ et qui correspond au plan de diffraction (110) ce qui confirme la conformité de la structure HDLs de nos catalyseurs. Par ailleurs, on peut bien distinguer la différence de l'intensité des pics d'indexation pour chacun des matériaux à différents rapport molaire et pH, ceci peut être expliqué par le degré de cristallisation. On peut bien remarquer les intensités des spectres DRX que les diffractogrammes montrent des structures moins cristallisées, comme généralement observées pour les LDH multi-cationique, sur tous les échantillons préparés sauf une légère cristallinité pour les deux échantillons Zn-Cr-R3 et Ni-Zn-Cr-R3 (pH = 10).

La position angulaire des deux premières raies (003) et (006) observées de façon isolée, donne accès de manière directe à la distance interfoliaire : $d_{hkl} = d_{003} = 2 \times d_{006} = c/3$ avec (c) correspond à trois fois la distance réticulaire « d » entre deux feuillets hydroxylés ($c = 3 \times d_{003}$).

Le raie de diffraction (110), située au voisinage de ($2\theta \approx 60^\circ$) donne de même directement accès au paramètre de maille « a » qui correspond également à la distance métal-métal dans le feuillet par la relation ($a = 2 \times d_{110}$).

Les paramètres de maille déterminés graphiquement à partir des diffractogrammes sont regroupés dans le **tableau III.11**, ce dernier présente des valeurs proches mentionnées dans la littérature et confirme la conformité de la structure HDLs des différents catalyseurs synthétisés.

Tableau III.11. Paramètres de maille des précurseurs des hydroxydes double lamellaires Ni-Cr-R2, Ni-Cr-R3, Ni-Cr-R4, Zn-Cr-R3 et Ni-Zn-Cr-R3 (pH = 10).

Echantillon	d_{110} (Å°)	d_{003} (Å°)	a (Å°)	c (Å°)
Ni-Cr-R2	1,521	7,756	3,042	23,269
Ni-Cr-R3	1,524	7,797	3,049	23,392
Ni-Cr-R4	1,525	7,810	3,051	23,432
Zn-Cr-R3	1,524	7,649	3,048	22,948
Ni-Zn-Cr-R3	1,522	7,682	3,044	23,046

La **figure III.32** présente les diffractogrammes des différents HDLs préparés : Ni-Cr-R2, Ni-Cr-R3, Ni-Cr-R4, Zn-Cr-R3 et Ni-Zn-Cr-R3 (pH = 10) après calcination à 600°C. D'après la **figure III.32** on constate sur les diffractogrammes de DRX des HDLs calcinés, la disparition des différents pics caractéristiques de la structure hydrotalcite telles que les deux premières raies de diffraction (003) et (006). Ce qui traduit la destruction de la structure lamellaire. Ce comportement s'explique par le départ de l'eau H₂O interfoliaire, des anions carbonates CO₃²⁻ et les groupes NO₂⁻ lors du traitement thermique. Ce dernier s'est totalement décomposé pour former les oxydes métalliques, des oxydes mixtes, spinelle...etc. Pour les catalyseurs Ni-Cr-R2, Ni-Cr-R3 et Ni-Cr-R4 nous remarquons la formation d'une phase d'oxyde mixte majoritaire NiO ($2\theta \approx 37,36^\circ, 43,45^\circ, 63,02^\circ$ et $75,59^\circ$) selon (JCPDS PDF : 89-3080) caractéristique d'une structure rhomboédrique et la formation d'une phase spinelle NiCr₂O₄ ($2\theta \approx 37,36^\circ, 43,45^\circ$ et $63,02^\circ$) selon (JCPDS PDF : 65-3105) caractéristique d'une structure cubique, on peut observer sur les diffractogrammes que lorsque on augmente le rapport molaire entre Ni et Cr, l'intensité des pics augmente légèrement d'où une bonne cristallinité des matériaux préparés. D'après la **figure III.32** pour les deux catalyseurs Zn-Cr-R3 et Ni-Zn-Cr-R3 nous remarquons la formation d'une phase d'oxyde mixte NiO ($2\theta \approx 43,14^\circ, 63,08^\circ$ et $75,27^\circ$) caractéristique d'une structure cubique, ZnO ($2\theta \approx 31,77^\circ, 34,43^\circ, 56,55^\circ$ et $67,92^\circ$) caractéristique d'une structure hexagonale et Cr₂O₃ ($2\theta \approx 30,34^\circ, 36,20^\circ, 47,56^\circ$ et $62,80^\circ$) caractéristique d'une structure rhomboédrique selon (JCPDS PDF : 89-3080), (JCPDS PDF : 89-0510) et (JCPDS PDF : 82-1484) respectivement d'autre part la formation de deux phases spinelle NiCr₂O₄ ($2\theta \approx 36,22^\circ, 43,45^\circ$ et $63,02^\circ$) caractéristique d'une structure tétragonale selon (JCPDS PDF : 85-0935) et ZnCr₂O₄ ($2\theta \approx 37,36^\circ, 43,26^\circ, 47,58^\circ$ et $66,44^\circ$)

caractéristique d'une structure selon (JCPDS PDF : 87-0028), on peut remarquer également que l'intensité des pics de Zn-Cr-R3 est plus intense par rapport à Ni-Zn-Cr-R3.

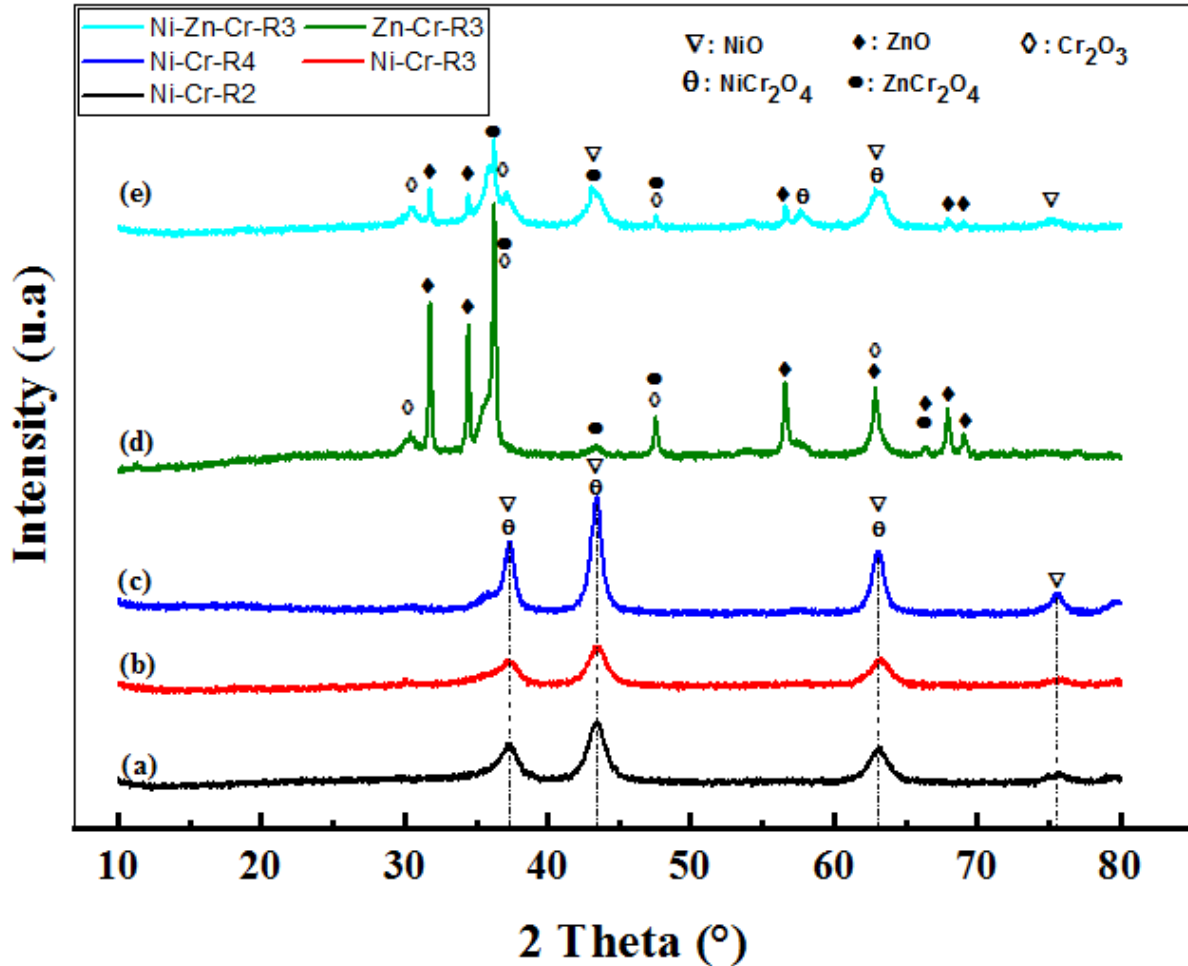


Figure III.32. Spectres DRX des catalyseurs HDLs Ni-Cr-R2, Ni-Cr-R3, Ni-Cr-R4, Zn-Cr-R3 et Ni-Zn-Cr-R3 (pH = 10) après calcination à 600°C.

Les pics de nos catalyseurs HDLs calcinés à 600°C sont plus intenses par rapport à ceux qui n'ont pas été calcinés. Ceci est parfaitement en accord avec la littérature qui rapporte que plus la température de calcination augmente plus les pics sont symétriques et intenses conduisant à l'accroissement de la taille des particules. Le **tableau III.12** montre les tailles moyennes des cristallites des catalyseurs HDLs calcinés à 600°C, en utilisant l'équation de Bragg (Eq II.5) et l'équation de Scherrer (Eq II.7) on peut déterminer les différents paramètres de la structure.

D'après le **tableau III.12**, pour les catalyseurs Ni-Cr-R2, Ni-Ce-R3 et Ni-Cr-R4 on observe que lorsque on augmente le rapport molaire entre Ni et Cr la cristallinité des particules augmente légèrement. Pour les catalyseurs HDLs Zn-Cr-R3 et Ni-Zn-Cr-R3 on observe que Zn-Cr-R3 montre une bonne cristallinité et lorsque on introduit le Ni dans la structure on observe une diminution de la cristallinité ce qui montre que le Ni a influé négativement sur la cristallinité du catalyseur Ni-Zn-Cr-R3 pour le même rapport molaire.

Tableau III.12. Résultats obtenus à partir de la caractérisation structurale des catalyseurs HDLs Ni-Cr-R2, Ni-Cr-R3, Ni-Cr-R4, Zn-Cr-R3 et Ni-Zn-Cr-R3 (pH = 10) après calcination à 600°C.

Echantillon	Cristallite	Largeur à la moitié maximum du pic FWHM (°)	Taille moyenne des cristallites (nm)
Ni-Cr-R2	NiO	1,379	6,89
	NiCr ₂ O ₄	1,322	7,05
Ni-Cr-R3	NiO	1,433	6,63
	NiCr ₂ O ₄	1,692	5,51
Ni-Cr-R4	NiO	0,856	11,1
	NiCr ₂ O ₄	0,766	12,16
Zn-Cr-R3	ZnO	0,189	48,67
	Cr ₂ O ₃	0,191	42,717
	ZnCr ₂ O ₄	0,286	33,72
Ni-Zn-Cr-R3	NiO	0,956	8,92
	ZnO	--	--
	Cr ₂ O ₃	--	--
	NiCr ₂ O ₄	1,213	7,82
	ZnCr ₂ O ₄	0,674	14,77

IV. Conclusion sur la préparation et caractérisation des catalyseurs

Au cours de ce chapitre, nous avons présenté la préparation de nos catalyseurs des oxydes mixtes Ni-Ce-pH (pH = 8, 9 et 10) en utilisant la méthode de co-précipitation en suivant la voie hydrotalcite à un pH fixe (pH = 10 (\pm 0,22)) et nous les avons examinés par les différentes techniques physico-chimiques, par la suite nous avons présenté la préparation des hydroxydes

double lamellaires HDLs : Ni-Cr-R2, Ni-Cr-R3, Ni-Cr-R4, Zn-Cr-R3 et Ni-Zn-Cr-R3 (pH = 10, et nous les avons également examiné par les techniques d'analyses physico-chimiques.

Les résultats d'analyses physico-chimiques des oxydes mixtes Ni-Ce-pH (pH = 8, 9 et 10) nous ont permis de conclure que :

- La méthode de préparation par co-précipitation en voie hydrotalcite est une méthode efficace pour obtenir des oxydes mixtes NiO-CeO₂ et permet d'aboutir à de bonnes propriétés physico-chimiques du catalyseur.
- L'analyse ATG-ATD montre que 600°C est la température la plus appropriée pour la calcination de nos catalyseurs car elle est suffisamment élevée pour l'élimination de l'eau H₂O, des carbonates CO₃²⁻ et des nitrates NO_x. Cette étape est attribuée à la formation des oxydes.
- Les résultats IFTR ont confirmé la présence de molécules d'eau (H₂O), des ions carbonate (CO₃²⁻) et nitrates (NO₃⁻) et des oxydes M-O et M-O-M (M = Métal) dans la structure des catalyseurs de nos échantillons et que la calcination à 600°C conduit à une conversion complète de la structure du catalyseur en oxydes métalliques.
- La composition chimique des oxydes mixtes Ni-Ce-pH (pH= 8, 9 et 10) déterminée par ICP-AES a permis de vérifier les rapports atomiques (M²⁺/M³⁺) légèrement inférieur à la valeur nominale/réelle (Ni/Ce = 1,25 ; calculée durant l'étape de préparation des catalyseurs) et suggère une perte de Ni pendant la procédure de synthèse des échantillons et a montré également l'influence de préparation sur la précipitation de Ni et Ce.
- L'analyse structurale par diffraction des rayons X (DRX) des échantillons calcinés à 600°C, confirme l'obtention d'une structure de type fluorite de CeO₂ et une phase cubique NiO. Une relation entre le pH et la taille des cristallites a été observée, quand le pH augmente la taille des cristallites des oxydes NiO diminue.
- Les résultats de l'analyse BET montrent que, quand on augmente le pH de la préparation, la surface spécifique augmente significativement de 73 m²/g (pH = 8) à 91 m²/g (pH = 10), ce qui est en accord avec les résultats DRX. D'autre part les courbes de distribution de la taille des pores indiquant ainsi une assez bonne uniformité des canaux poreux dans la texture mésoporeuse de ces catalyseurs confirmant ainsi que ces solides sont des matériaux mésoporeux.

- Les résultats obtenus par H₂-RTP montrent que l'introduction du nickel conduit à un oxyde avec une réductibilité améliorée des catalyseurs préparés. Selon les valeurs de consommation en H₂, la réduction des catalyseurs est presque complète à la fin des expériences H₂-RTP, on observe aussi un petit déplacement des pics vers des températures plus basses lors de l'augmentation du pH de synthèse.
- Les résultats de la chimisorption montrent la bonne interaction de NiO et CeO₂ et que le Ni-Ce-8 (pH = 8) présente de bonnes propriétés et confirme la bonne interaction du NiO et CeO₂ à un pH inférieur.
- Les résultats de la microscopie électronique à balayage montrent que la surface des trois échantillons préparés est hétérogène. Les solides possèdent des morphologies plus au moins semblables, sphérique, poreuse qui se présentent sous forme d'agglomérats dont les tailles sont différentes avec l'apparition de particules ayant des formes irrégulières et réparties d'une manière aléatoire. Les catalyseurs Ni-Ce-pH étudiés sont constitués de deux morphologies différentes : CeO₂ forme de petites cristallites (~5nm) supportées sur de grosses particules en forme de plaque de NiO (~20 nm d'épaisseur).
- D'après les analyses spectroscopiques après réduction des catalyseurs sous hydrogène à 650°C, nous avons conclu que Ni apparaît sous forme de cristallites de différentes taille (40 à 50 nm) pour les échantillons Ni-Ce-8 et Ni-Ce-10 ainsi que la combinaison des deux techniques (HAADF-STEM et STEM-EDS) révèle l'existence d'agrégats de Ni de différentes tailles et morphologies entourés de CeO₂.

Les résultats d'analyses physico-chimiques des hydroxydes double lamellaires HDLs : Ni-Cr-R2, Ni-Cr-R3, Ni-Cr-R4, Zn-Cr-R3 et Ni-Zn-Cr-R3 (pH = 10) ont montré les conclusions suivantes :

- La méthode de préparation par co-précipitation est une méthode efficace pour obtenir des HDLs et a permis de trouver de bonne propriétés physico-chimiques du catalyseur.
- Les résultats d'analyse ATG-ATD montrent trois étapes de perte de masse : déshydratation, déshydroxylation, le départ de l'anion interlamellaire (CO₃²⁻ et NO₂⁻) et que 600°C est la température la plus appropriée pour la calcination de nos catalyseurs.
- Les résultats IFTR ont confirmé la présence de molécules d'eau (H₂O), des ions carbonate (CO₃²⁻) et nitrates (NO₃⁻) et des oxydes M-O et M-O-M (M = Métal) dans la structure des catalyseurs de nos échantillons avant et après calcination ce qui confirme

la conformité de la structure HDLs de nos échantillons et que la calcination à 600°C conduit à une conversion complète de la structure du catalyseur en oxydes métalliques.

- L'analyse structurale par diffraction des rayons X (DRX) des échantillons avant calcination confirme l'obtention de la structure HDLs par la présence de pics caractéristiques, la raie (003) qui correspond à l'espace interfeuille et la raie (110) qui représente la moitié de la distance métal-métal dans le feuillet. L'analyse DRX de nos échantillons après calcination à 600°C montre la disparition des pics caractéristiques des HDLs qui conduit à l'effondrement de la structure et la formation des oxydes métalliques (Oxyde, spinelle...etc).

Chapitre IV

*Performances catalytiques des
catalyseurs préparés et discussion
des résultats*

I. Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons préparé les catalyseurs d'oxydes mixtes et HDLs et leurs phases calcinées. Après leurs caractérisations respectives, il est important maintenant d'étudier les possibilités offertes par ces catalyseurs dans plusieurs domaines et plus précisément dans le domaine de l'environnement. Comme nous avons vu dans le chapitre I, la lutte contre la pollution de l'environnement causée par l'émission de polluants provenant de diverses sources est l'une des principales préoccupations de la communauté internationale. En plus du CO₂ il y a d'autres particules telles que la suie, le CO, NO_x...etc ; ces particules sont émises par une combustion interne incomplète dans différents types de moteurs. L'élimination de ces particules est d'une grande importance et un grand défi en raison des problèmes massifs liés à la santé et à l'environnement. L'utilisation des catalyseurs pour des applications à l'environnement est d'une importance énorme. Plusieurs recherches ont été effectuées pour l'élimination de ces polluants et ont montré de bonne performance, l'application de nos catalyseurs préparés sur le procédé d'oxydation de la suie et le procédé de la méthanation (l'hydrogénation du CO ou le CO₂) dans des conditions opératoires bien déterminées aura lieu dans ce chapitre.

La consommation continue de combustibles fossiles dans le monde a entraîné une augmentation de la concentration de CO₂ et les particules de suie dans l'atmosphère et le changement climatique mondial, leurs incidences sur l'environnement et sur la santé humaine causées par ces particules est devenu un défi majeur. L'élimination des particules nocives (particules de suie) et la réduction de CO₂ est actuellement une tâche importante pour les chercheurs en raison des exigences croissantes pour la protection de l'environnement et la santé et de respecter les spécifications d'échappement.

Dans ce chapitre nous allons étudier les performances catalytiques des catalyseurs préparés par la méthode de co-précipitation dans la réaction d'oxydation de la suie et la réaction de méthanation (hydrogénation du CO₂) dont l'objectif est de réduire ces particules dans l'atmosphère et de trouver un meilleur rendement/conversion, comme suit :

- **Réaction d'oxydation de la suie** : en utilisant les oxydes mixtes Ni-Ce-pH (pH = 8, 9 et 10)
- **Réaction de méthanation** : en utilisant les oxydes mixtes Ni-Ce-pH (pH = 8, 9 et 10).

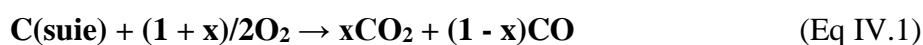
II. Performance catalytique dans la réaction d'oxydation de la suie

Dans cette partie nous allons étudier les performances catalytiques des oxydes mixtes Ni-Ce-pH (pH = 8, 9 et 10) dans la réaction d'oxydation de la suie.

II.1 Performance catalytique de Ni-Ce-pH (pH = 8, 9 et 10) dans l'oxydation de la suie

II.1.1 Données thermodynamiques sur la réaction d'oxydation de la suie

La présence d'un catalyseur permet d'abaisser la température de traitement durant la réaction catalytique de l'oxydation de la suie. L'équation générale de la réaction d'oxydation de la suie est représentée comme suit :



L'énergie d'activation des mécanismes assistés par l'O₂ aboutissant au CO₂ est de 127 kJmol⁻¹, tandis que celle qui aboutit au CO est de 170 kJmol⁻¹. De même, en cas de réaction facilitée par le NO₂, les énergies d'activation sont respectivement de 39 et 66 kJ mol⁻¹ pour le CO₂ et le CO [180]. L'énergie d'activation de la suie modèle (Printex U) est de 168 kJ mol⁻¹ (± 1) [183].

II.1.2 Propriété de la suie utilisée

Nous avons utilisé une suie model pour effectuer les performances catalytiques de nos catalyseurs d'oxydes mixtes Ni-Ce-pH (pH = 8, 9 et 10). Le **tableau IV.1** montre les principales propriétés de cette suie modèle comparée avec les particules diesel.

Tableau IV.1. Quelques propriétés du Printex-U (modèle de suie) et comparer avec les particules diesel

Analyses élémentaires Wt. %	Printex U	Particules diesel
C	92,2	90,1
H	0,6	2,4
		55 ± 10 (à une charge de 0 %)
Wt. % volatiles (VOC's)	6	24 ± 8 (à une charge de 75 %)
		10 ± 5 (à une charge de 100 %)
Surface spécifique (BET)	100 m ² g ⁻¹	60 – 85 m ² g ⁻¹
La taille élémentaire des particules	25 ± 3 nm	20 ± 3 nm (à une charge de 75 %)

II.1.3 Conditions opératoires et dispositif expérimental

II.1.3.1 Mode de contact Catalyseur/Suie

Afin de réaliser les tests de performance catalytique sur nos catalyseurs dans la réaction d'oxydation de la suie, le choix de contact entre le catalyseur et la suie est très important. L'un des plus importants paramètres pour l'oxydation catalytique de la suie est le contact Suie/Catalyseur. Dans notre cas d'étude nous avons utilisé deux modes de contact :

- **Le contact intime (étroit) :** le catalyseur en poudre et la suie Printex-U sont mélangés dans un broyeur mécanique pendant quelques minutes.
- **Le contact mauvais (lâche) :** le catalyseur et la suie Printex-U sont simplement mélangés à l'aide d'une spatule pendant quelques minutes.

II.1.3.2 Conditions opératoires

Printex-U (de Degussa S.A.), dont la caractérisation est mentionnée dans le **tableau IV.1**, a été utilisé comme modèle de suie, car ses propriétés sont similaires à celles des particules de suie réelle d'échappement. L'activité catalytique a été mesurée à la fois en mode contact mauvais (mélangé avec une spatule pendant 5 min) et contact intime (broyé dans un mortier pendant 5 min) avec des mélanges catalyseur-suie de 20:1 (p/p) [188]. Les mesures catalytiques ont été réalisées par analyse thermogravimétrique (TA Instruments - WATERS LLC-Q50) des mélanges, chauffage de la température ambiante jusqu'à 800°C avec une rampe de 10°C/min, sous un débit d'air de 60 mL/min équilibré avec un débit de N₂ (débit total de 100 mL/min), selon les étapes présentées sur la **figure IV.1** ainsi que les équipements utilisés dans la **figure IV.5**.

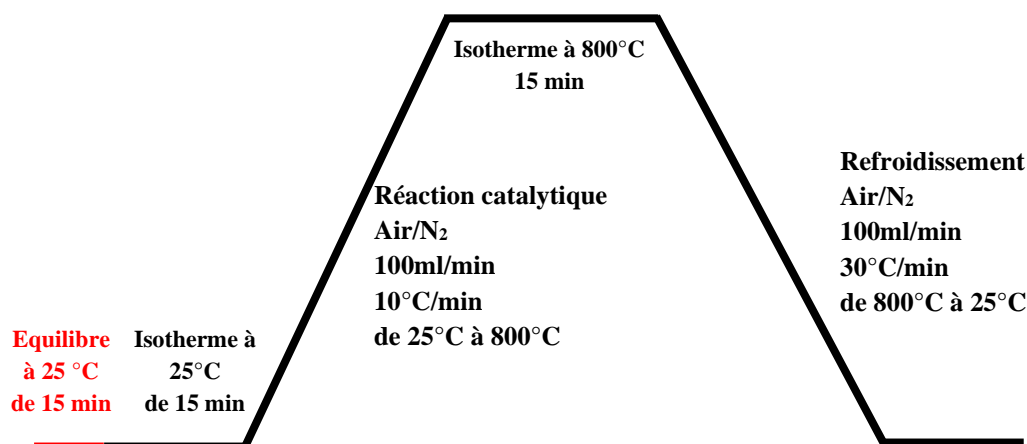


Figure IV.1. Etapes de la réaction catalytique de la suie par la méthode thermogravimétrique.

La conversion en suie (conversion de la suie en CO₂) et le rendement a été calculé par les équations suivantes :

$$\text{Conversion en suie} = \frac{(Q_{\text{Suie Initiale}} - Q_{\text{CO}_2 + \text{CO} + \text{Suie restant}})}{Q_{\text{Suie Initiale}}} \quad (\text{Eq IV.1})$$

$$R = \frac{Q_{\text{CO}_2}}{Q_{\text{Suie Initiale}}} \quad (\text{Eq IV.2})$$

Avec $Q_{\text{Suie initiale}}$ la quantité de la suie initiale en mole, et $Q_{\text{CO}_2 + \text{CO} + \text{Suie restante}}$ la quantité de CO₂, CO et la suie restante respectivement en mole.



Figure IV.2. La suie (Printex-U) utilisée



Figure IV.3. Exemple d'un mélange Suie/Catalyseur

II.1.3.3 Dispositif expérimental

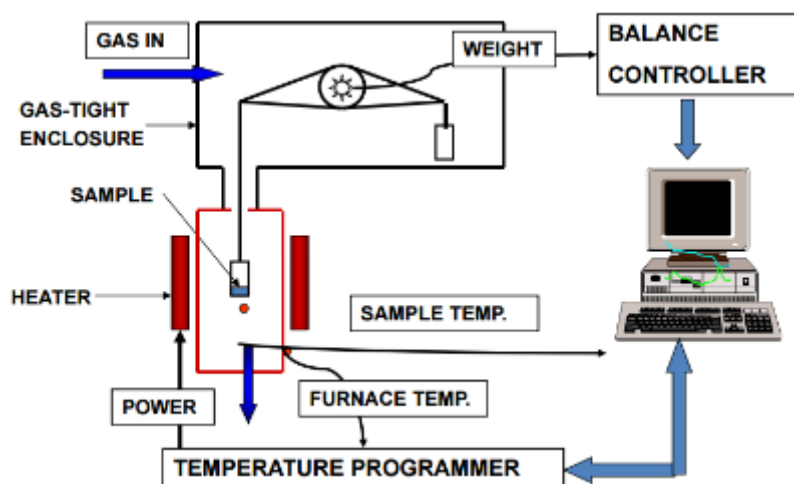


Figure IV.4. Principe du montage d'un analyseur thermogravimétrique (ATG) utilisé



Figure IV.5. Montage utilisé pour la réaction d'oxydation de la suie

II.1.3.4 Energie d'activation

L'énergie d'activation apparente de l'oxydation des suies par les catalyseurs Ni-Ce-pH (pH = 8, 9 et 10) a été déterminée par la méthode d'Ozawa (Eq IV.3) sur la base des données ATG. E_a représente l'énergie d'activation exprimée en KJ/mol, et R représente la constante des gaz parfaits exprimée en KJ/(mol.K). Chaque profil ATG a fourni les températures, T_x , auxquelles une fraction fixe de «x%» de conversion de la suie a été obtenue. Des expériences ont été réalisées en faisant varier la vitesse de chauffage β ($\beta = 10, 15, 20$ et 25 °C/min).

$$\frac{d(\log(\beta))}{d\left(\frac{1}{T_x}\right)} = 0.4567 \frac{E_a}{R} \quad (\text{Eq IV.3})$$

II.1.4 Tests catalytiques de Ni-Ce-pH (pH = 8, 9 et 10)

Les échantillons de Ni-Ce-pH (pH = 8, 9 et 10) ont été testés dans la réaction d'oxydation catalytique des suies. A titre de référence, les résultats d'un CeO₂ préparé à pH = 8 en utilisant la même méthode sont inclus. Les mesures de l'activité catalytique ont été effectuées selon deux modes de contact : mauvais (lâche) (mélangé à l'aide d'une spatule pendant 5 min) et intime (étroit) (broyé dans un mortier pendant 5 min) car le mode de contact dans cette réaction est un facteur clé [210]. Tous les profils ATG, en fonction de la température du Ce-8 (référence), Ni-Ce-8, Ni-Ce-9, Ni-Ce-10 et de la suie non catalysée, ont été normalisés en supprimant la conversion perte de poids/suie (inférieure à 300°C) en raison de la désorption de H₂O adsorbé [211]. Les conversions normalisées de suie dues à l'oxydation de la suie pour les deux modes de contact (mauvais et intime) des oxydes mixtes Ce-8 et Ni-Ce-pH (pH = 8, 9 et 10) sont représentées sur la **figure IV.6**, et les résultats sont résumés dans le **tableau IV.2**. Afin de faciliter une comparaison, la combustion des suies en référence à l'oxydation des suies non catalysées a également été étudiée. En observant la **figure IV.6**, la combustion de la suie pour l'oxydation de la suie non catalysée s'est terminée entre 590 et 705°C.

Dans le cas d'un contact mauvais, **figure IV.6 (a)**, les activités catalytiques de ces catalyseurs sont similaires et meilleures que celle du Ce-8 (référence). Dans des études antérieures, il a été rapporté que l'influence des catalyseurs dans le mode de contact mauvais (lâche) est très limitée [211][212][213][214]. Cependant, selon [186][214], la mobilité de l'oxygène à travers les catalyseurs avec des particules de suie joue un rôle important dans le mode de contact mauvais (lâche). Dans ce cas, ces résultats étaient assez similaires les uns aux

autres car les propriétés redox étaient assez similaires selon l'analyse H₂-RTP. Cela expliquerait que Ce-8 ait la plus faible activité en raison de la faible réductibilité.

Tableau IV.2. Températures caractéristiques de l'oxydation de la suie dans l'air en mode de contact mauvais (lâche) et intime (étroit) pour les catalyseurs préparés.

Mode de contact	Catalyseur	Température (°C)			
		T ₁₀ ^a	T ₅₀ ^a	T ₉₀ ^a	T _f ^b
Non catalysé	Suie pure (Printex-U)	593	652	688	705
Mauvais (lâche)	Ce-8	536	610	664	690
	Ni-Ce-8	507	589	624	646
	Ni-Ce-9	511	592	629	651
	Ni-Ce-10	513	594	630	655
Intime (étroit)	Ce-8	415	468	537	617
	Ni-Ce-8	365	417	479	598
	Ni-Ce-9	372	424	504	611
	Ni-Ce-10	375	433	531	616

^atempérature à 10%, 50% et 90% de conversion de suie; ^bTempérature finale d'oxydation des suies.

Les conversions de la suie pour la suie mélangée avec les catalyseurs Ce-8, Ni-Ce-8, Ni-Ce-9 et Ni-Ce-10 en mode de contact intime (étroit) sont indiquées sur la **figure IV.6 (b)**. Généralement, en mode de contact intime (étroit), la force de broyage obtenue lors de l'utilisation du mortier pour préparer le mélange catalyseur-suie génère un contact plus efficace entre le catalyseur et l'échantillon [4]. Les températures T₅₀ estimées pour l'oxydation de la suie des catalyseurs étudiés Ce-8, Ni-Ce-8, Ni-Ce-9 et Ni-Ce-10 étaient respectivement de 469, 417, 424 et 433 °C. Ces résultats pour l'oxydation des suies avec des catalyseurs à base de cérium Ce sont meilleurs que d'autres trouvés dans la littérature, par Rangaswamy et al. [188], Shan et al. [53] et Krishna et al. [211]. Dans ce cas, les particules de Ni insérées avec le Ce ont joué un rôle important dans la diminution du T₅₀ et l'augmentation de l'activité catalytique.

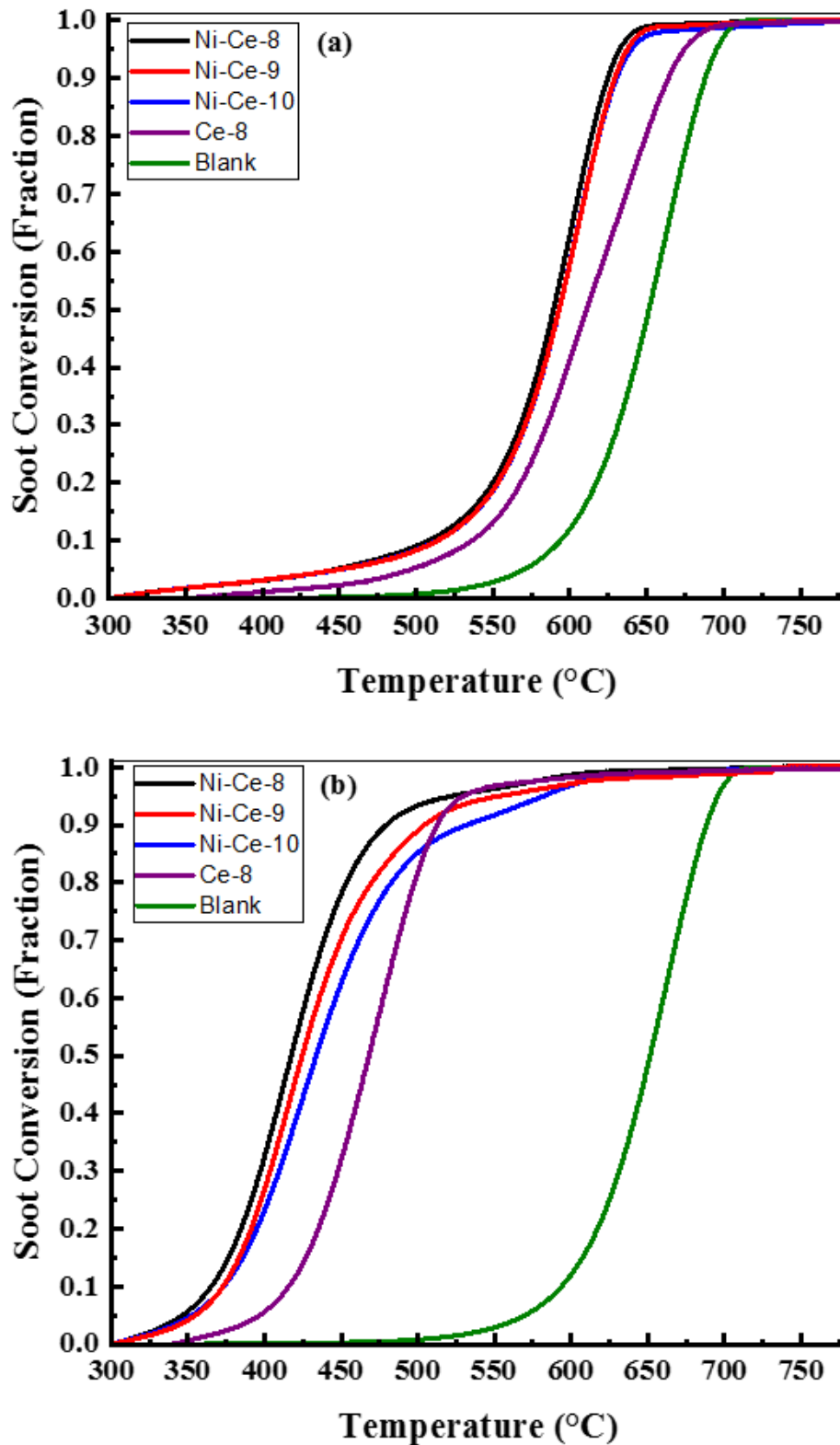


Figure IV.6. Oxydation de la suie avec air/N₂ sur catalyseurs Ce-8, Ni-Ce-8, Ni-Ce-9 et Ni-Ce-10 comme indiqué, conditions : ATG, catalyseur:suie - 20:1 (w/w), contact: (a) mauvais (lâche) et (b) intime (étroit), vitesse de chauffage = 10°C/min, débit d'air/N₂ = 100 m³/min.

Nous avons observé qu'il y avait une forte dépendance entre le pH dans l'étape de préparation et l'activité catalytique dans l'oxydation de suies. Nous avons constaté que les valeurs de conversion les plus élevées étaient atteintes pour l'échantillon préparé avec le milieu le plus basique qui est le $\text{pH} = 10$.

Pour tenter d'expliquer ces différences, Wen et al. [54] ont rapporté que la surface et la structure mésoporeuse des matériaux jouent un rôle important dans l'amélioration du contact entre la suie et les sites actifs du catalyseur. Cependant, dans notre étude, le faible pH de la préparation et la faible surface des catalyseurs ont donné lieu à l'activité la plus élevée. Selon la littérature [186][214], un autre facteur prédominant en contact étroit est la quantité d'espèces actives de l'oxygène en surface du catalyseur et le mélange suie/catalyseur. Dans les oxydes mixtes de nickel et de cérium, il est possible de créer des espèces oxygénées très réactives en raison de l'effet synergique provoqué par le Ni incorporé dans le CeO_2 [215][216]. En conséquence, il semble raisonnable d'envisager que Ni-Ce-8 ait l'activité catalytique la plus élevée du fait de l'incorporation de nickel dans le réseau CeO_2 , comme le confirme l'analyse DRX.

II.1.5 Energie d'activation

L'énergie d'activation apparente est un paramètre très important dans les réactions d'oxydation de la suie. Les graphiques d'Ozawa à différents niveaux de conversion de la suie sur les catalyseurs des oxydes mixtes Ni-Ce-8, Ni-Ce-9 et Ni-Ce-10 sont présentés sur la **figure IV.7**. Les expériences d'oxydation de suie en utilisant le mode de contact intime (étroit) ont été réalisées à différentes vitesses de chauffage ($\beta = 10, 15, 20$ et 25 °C/min) pour tous les catalyseurs en utilisant le système ATG. L'énergie d'activation (E_a) peut être estimée à partir de la pente de l'ajustement en ligne droite des moindres carrés de $\log(\beta)$ par rapport à $1/T_x$ à partir des graphiques d'Ozawa aux différents niveaux de conversion de la suie ($x = 10\%, 20\%, 30\%, 40\%, 50\%, 60\%$ et 70%). Les énergies d'activation de tous les catalyseurs sont résumées dans le **tableau IV.3**. Il a été observé que l'énergie d'activation des suies non catalytiques à T_{50} (50% de conversion des suies) et comme rapportée par Neeft et al. [185] était plus élevée que celles des suies catalysées comme mentionné dans le **tableau IV.3**. La bonne interaction des particules de Ni incorporées dans le réseau du CeO_2 peut avoir un effet très positif sur l'énergie d'activation. On peut observer à partir des résultats du **tableau IV.3** que l'énergie d'activation est plus faible pour les catalyseurs préparés à $\text{pH} = 8$. À de faibles taux de conversion ($x = 10\%, 20\%, 30\%$ et 40%), l'énergie d'activation est plus faible pour le catalyseur préparé à $\text{pH} = 10$

que pour le catalyseur préparé à pH = 9. Cependant, à des taux de conversion élevés, l'énergie d'activation augmente avec l'augmentation du pH. Ces résultats pourraient être liés aux mesures H₂-RTP, où pour Ni-Ce-8 et Ni-Ce-10 à basse température, il y a de l'oxygène adsorbé dans les sites actifs causés par l'incorporation de Ni²⁺ dans le réseau CeO₂.

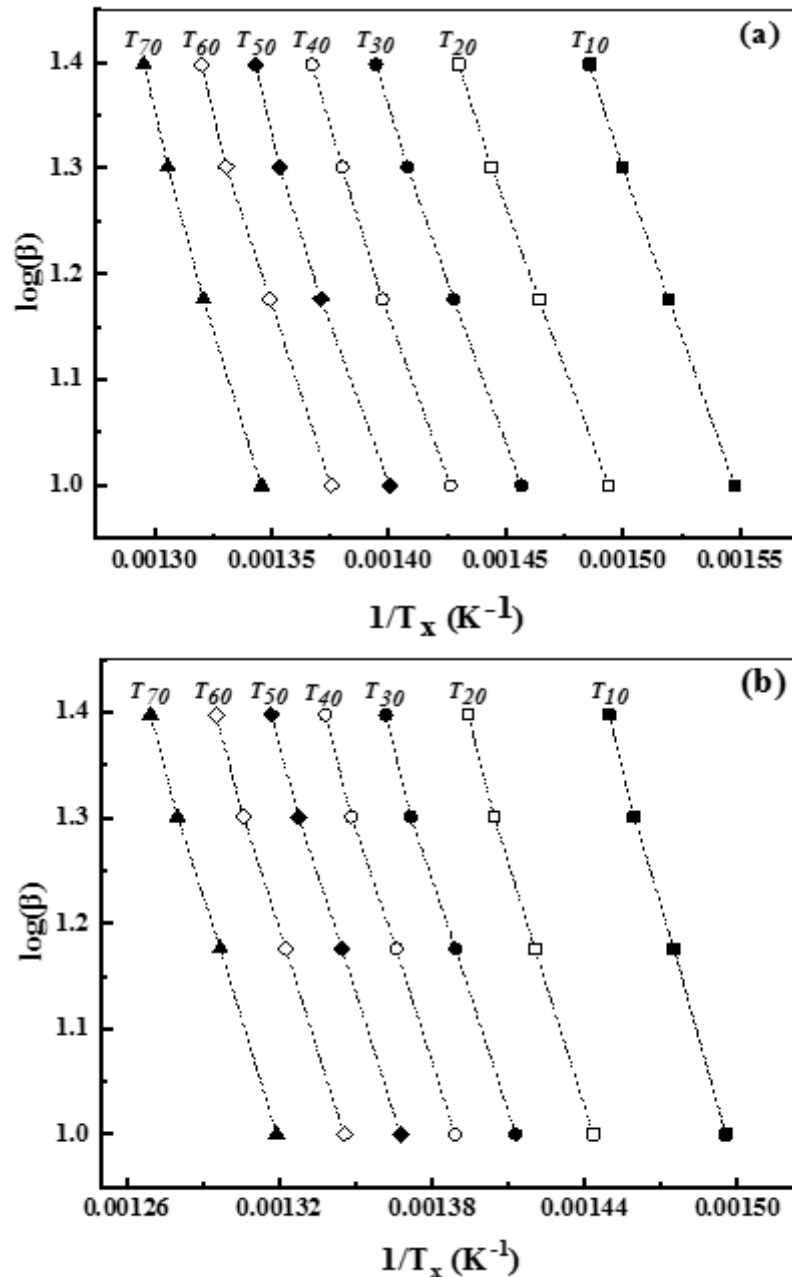


Figure IV.7. Profil selon Ozawa à différentes conversions de suie sur (a) Ni-Ce-8; (b) Ni-Ce-9 et (c) Ni-Ce-10 à différents niveaux de conversion de suie (x%), avec (β) différentes vitesses de chauffage appliquée pendant l'oxydation de la suie, et T_x (température à la conversion "x%"). Conditions de réaction : ATG, catalyseur:suie = 20:1 (w:w), contact: intime (étroit), $\beta = 10, 15, 20$ et 25 °C/min, débit air/N₂ = 100mL/min (air/N₂: 60%/40%).

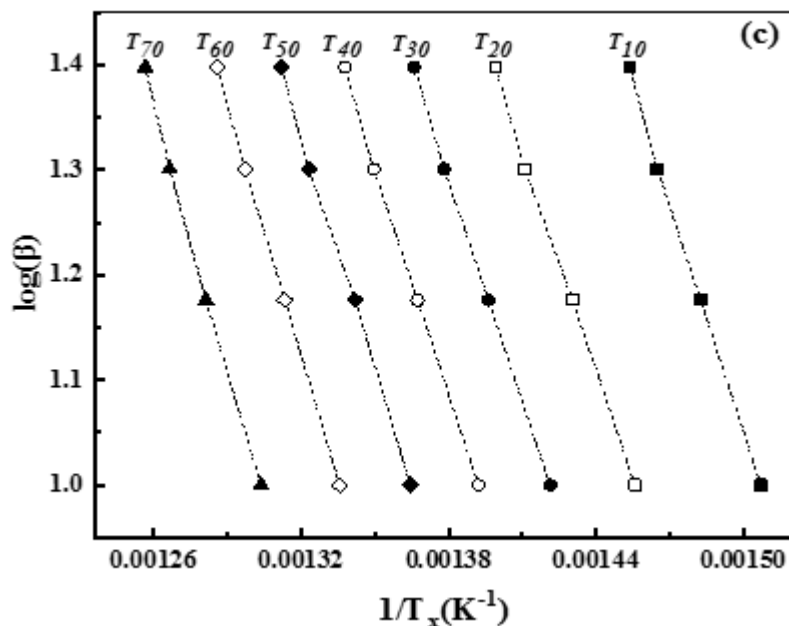


Figure IV.7. Suite

Tableau IV.3. Énergie d'activation apparente (E_a) calculée à partir des graphiques d'Ozawa à différentes conversions de suie. L'énergie d'activation des suies non catalysés à T_{50} est de 168 KJ/mol.

Catalyseur	Energie d'activation apparente (kJ/mol) ± 5 , à x% conversion						
	10	20	30	40	50	60	70
Ni-Ce-8	109	111	114	118	121	126	133
Ni-Ce-9	139	144	140	139	130	141	142
Ni-Ce-10	133	125	128	131	136	142	150

III. Performance catalytique dans la réaction de méthanation

(hydrogénation de CO_2 ou de CO)

Dans cette partie nous allons étudier les performances catalytiques des oxydes mixtes Ni-Ce-pH (pH = 8, 9 et 10) dans la réaction de la méthanation (hydrogénation du CO_2 ou CO), dans notre cas d'étude nous avons testé nos catalyseurs dans la réaction de l'hydrogénation du CO.

III.1 Performance catalytique de Ni-Ce-pH (pH = 8, 9 et 10) dans la réaction de méthanation

III.1.1 Données thermodynamiques de la réaction de méthanation

La présence d'un catalyseur permet d'abaisser la température de traitement, d'accélérer la vitesse de réaction, donner une bonne sélectivité...etc durant la réaction catalytique de la méthanation. L'équation générale de la réaction la réaction de méthanation du CO est représentée comme suit :



Outre la méthanation du CO, un gaz naturel synthétique peut être produit à partir du CO₂ directement par méthanation du CO₂, comme suit :



La méthanation du CO₂ est une réaction exothermique (Eq IV.5), opérant typiquement entre 200 °C et 450 °C, selon le catalyseur et les conditions expérimentales qui jouent un rôle très important dans l'augmentation de la vitesse de réaction.

III.1.2 Dispositif expérimental et conditions opératoires

Les tests catalytiques ont été effectués à une pression atmosphérique, dans un réacteur à lit fixe. Un dispositif expérimental a été conçu pour étudier les tests catalytiques de la réaction de la méthanation (hydrogénation du CO), en étudiant ainsi l'influence du pH de préparation de catalyseurs sur les performances catalytiques, température de la réaction...etc.

III.1.3 Système d'introduction et de régulation des réactifs

Le schéma **figure IV.8** du dispositif/montage expérimental utilisé pour les tests catalytiques de la réaction de méthanation (hydrogénation du CO) en utilisant les différents catalyseurs des oxydes mixtes Ni-Ce-pH (pH = 8, 9 et 10). Le montage utilisé est présenté dans la **figure IV.8** et comprend quatre parties :

- 1- Système d'introduction et de régulation des réactifs.
- 2- Réacteur catalytique avec un régulateur et détecteur de température.
- 3- Système analytique de détection et de quantification des produits formés à la sortie.
- 4- Système d'affichage assisté par ordinateur.

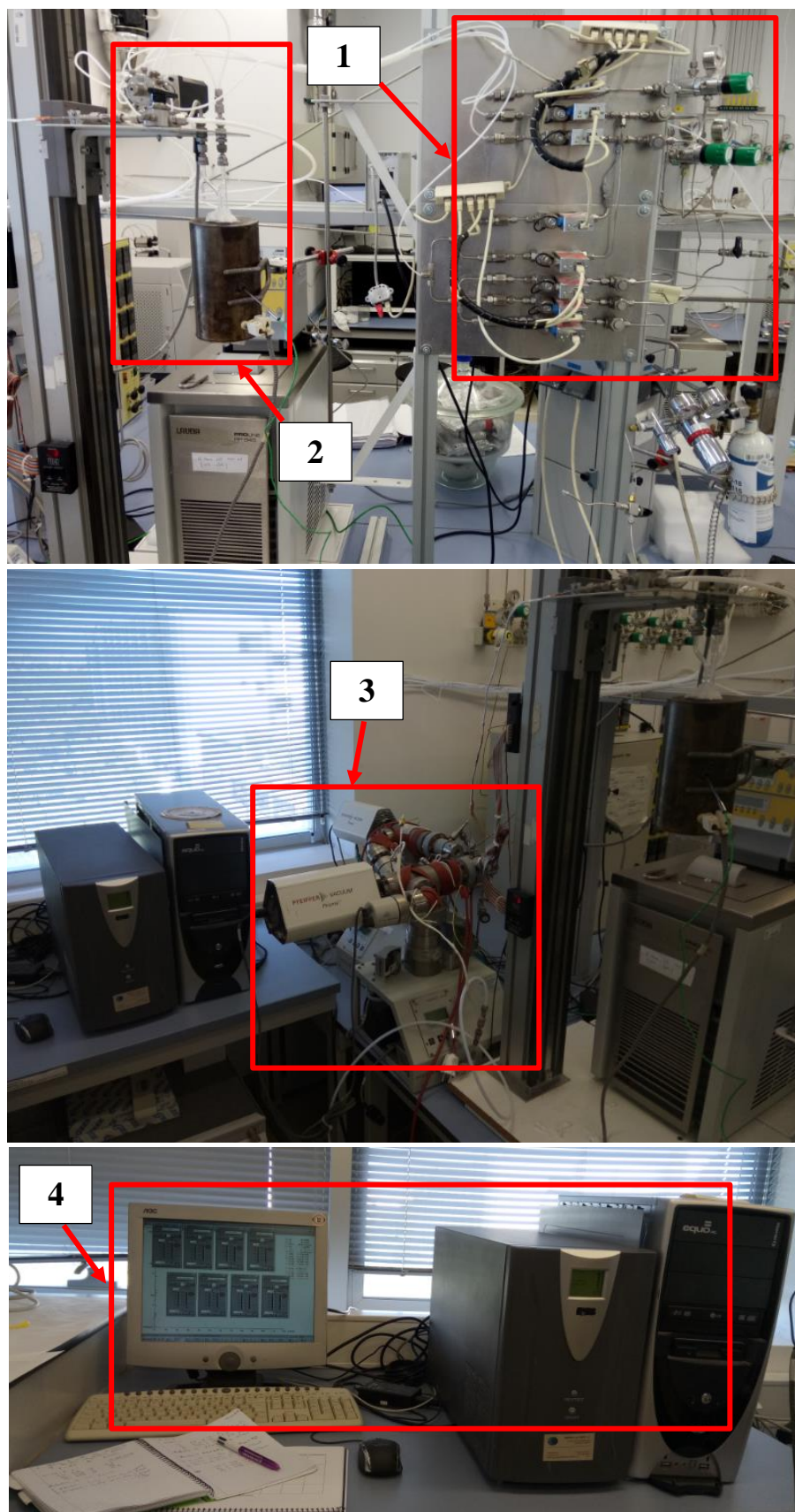


Figure IV.8. Montage expérimental pour la réaction de la méthanation (hydrogénation du CO)

Le système d'introduction et de régulation des réactifs est présenté sur la figure IV.9.

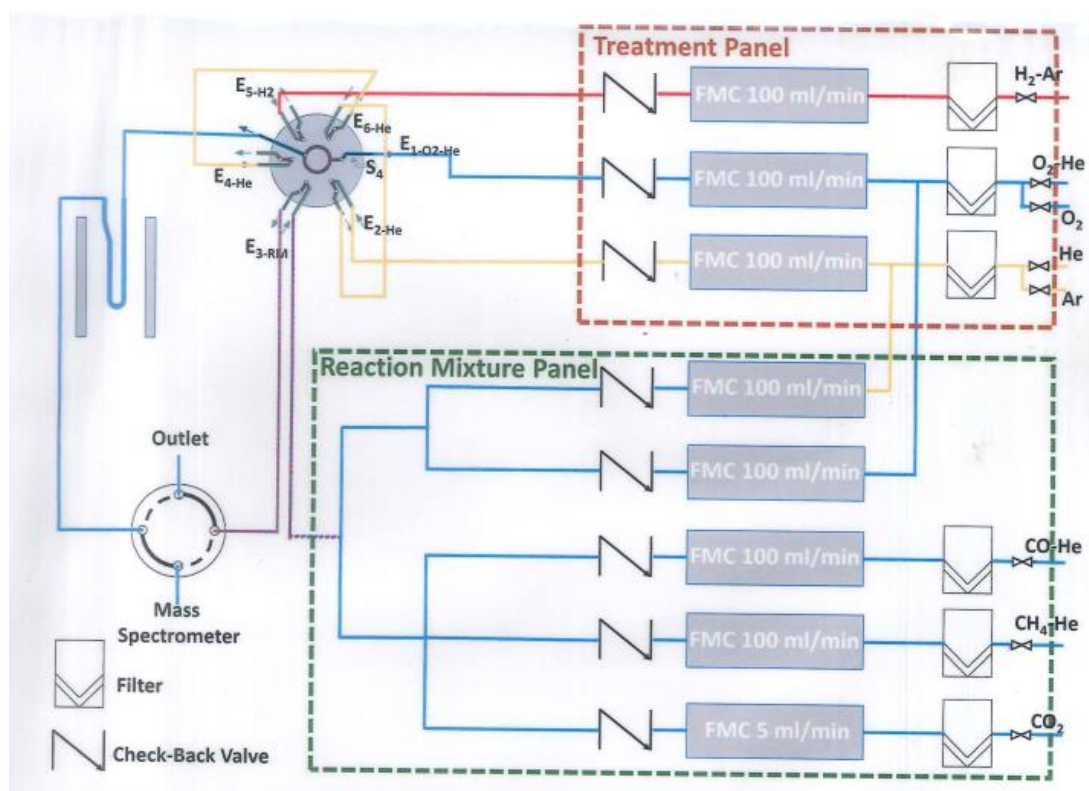


Figure IV.9. Système d'introduction et régulation des réactifs

III.1.4 Réacteur catalytique

Le réacteur catalytique utilisé durant les tests catalytiques de la réaction de la méthanation (hydrogénation du CO) est présenté sur la **figure IV.10**. Une vanne multivoie relie le système d'introduction de gaz et le réacteur. Cette vanne permet d'injecter les gaz (réactifs) dans le réacteur, ou bien de court-circuiter le réacteur (by-pass) et d'envoyer les gaz directement vers les analyseurs, afin d'identifier et de quantifier les gaz utilisés dans la réaction avant de commencer la réaction (blanc) catalytique de méthanation (hydrogénation du CO).

Le réacteur catalytique que nous avons utilisé présenté sur la **figure IV.10** est un tube en quartz sous forme U, de 9 mm de diamètre interne et 235 mm de sa longueur. Le lit catalytique est placé dans la partie linéaire d'une des branches du réacteur en U, à 2 cm du bas du réacteur. Après la préparation du lit catalytique et le catalyseur, le réacteur est introduit dans un four vertical, afin que le système lit catalytique et le catalyseur soit situé au milieu du four. Ce dernier nous permet de faire une régulation correcte de la température du système

catalytique, afin de réguler cette température un thermocouple est placé au niveau du lit catalytique. En utilisant la laine de quartz pour boucher les orifices du four, afin de minimiser les pertes de chaleur et assurer une meilleure régulation de température.

Nous avons utilisé une masse du catalyseur bien déterminée de 50 mg pour l'ensemble des tests catalytiques. La hauteur du lit catalytique est comprise entre 1,5 et 3 cm. La température du four est constante sur la hauteur du réacteur utilisé pour uniformiser la température du lit catalytique car elle est importante. Les compositions des gaz issus des réactions de conversion du CO et l' H_2 passent par un système analytique (spectroscopie de masse)

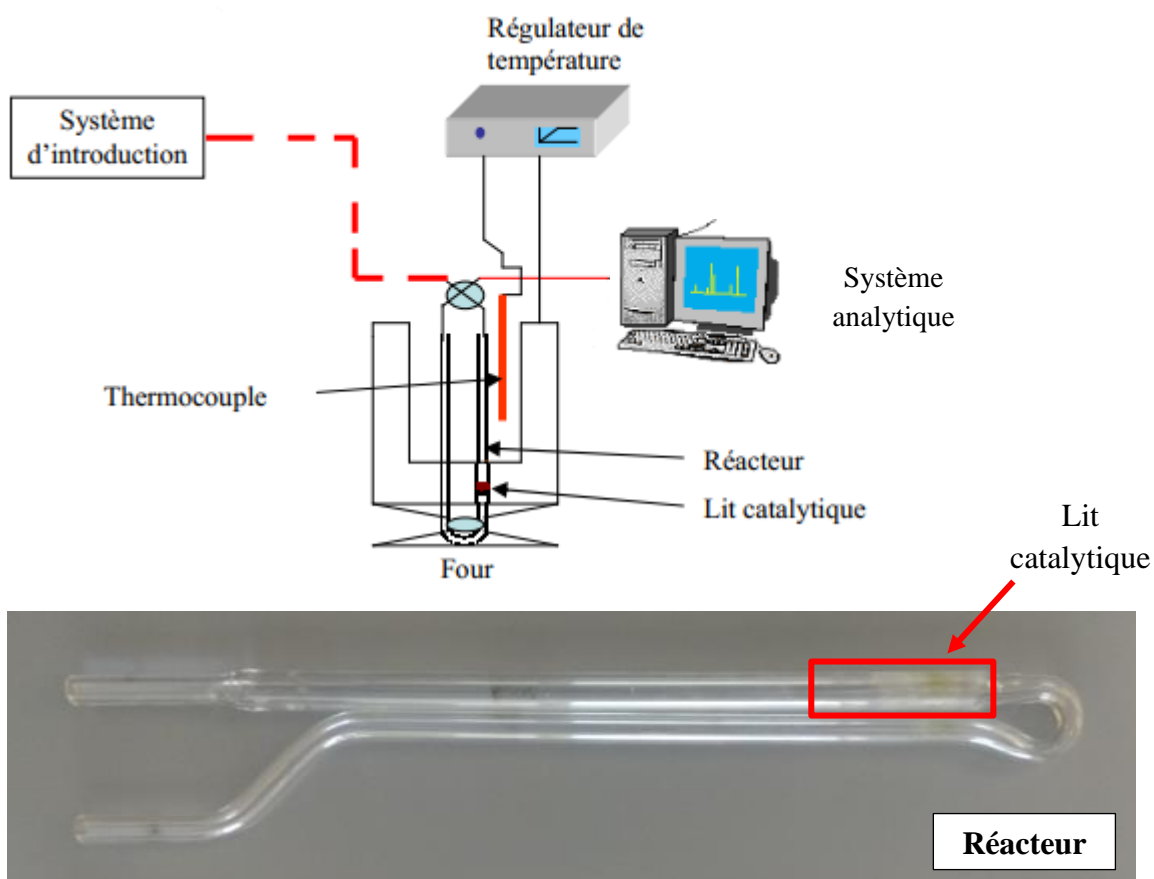


Figure IV.10. Réacteur catalytique utilisé

III.1.5 Système analytique

Les composés gazeux de l'alimentation CO et H_2 (réactifs) et les composés issus de la réaction de conversion de ces derniers (CH_4 et H_2O) (produits) ont été séparés et quantifiés en

utilisant l'analyse par spectroscopie de masse **figure IV.11** et tel que montré dans la **figure IV.8**.

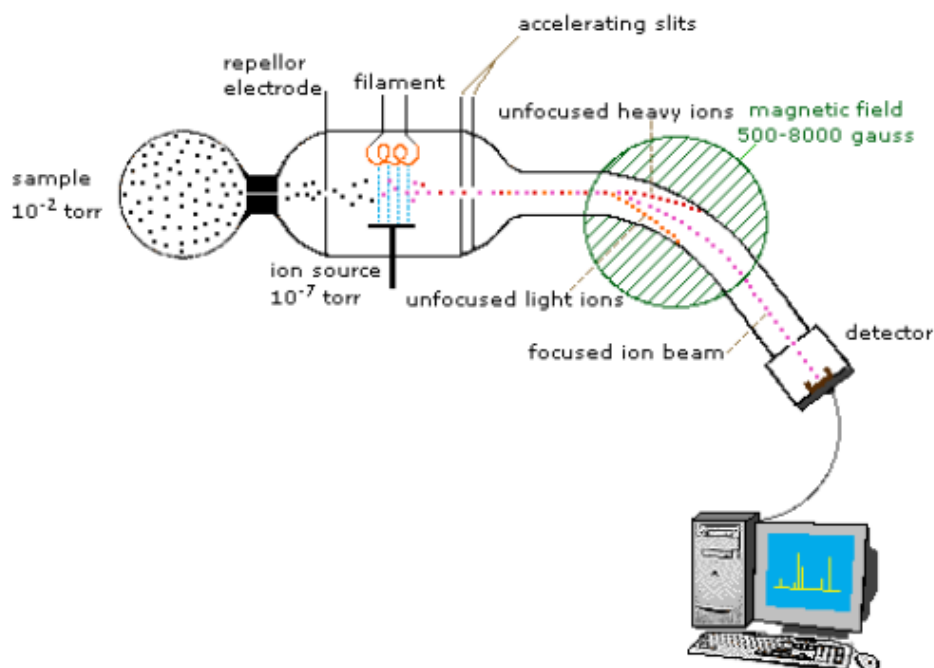


Figure IV.11. Schéma du système analytique spectroscopie de masse

III.1.6 Activation des catalyseurs

Préalablement aux tests d'activité catalytique, les échantillons ont été soumis à un traitement d'activation pour obtenir un catalyseur métallique. Ce traitement a consisté en une réduction d'une heure à 650 °C avec une vitesse de chauffage de 10°C/min dans une atmosphère à 5% H₂/Ar (100 ml/min), puis 30 min en He (40 ml/min) à la même température.

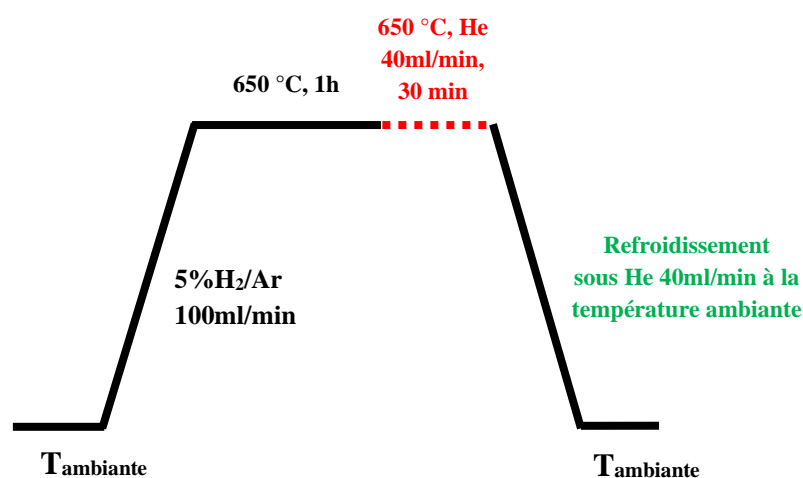


Figure IV.12. Schéma descriptif de l'activation des catalyseurs

III.1.7 Conditions opératoires

L'étude de la réaction catalytique de méthanation (hydrogénation du CO) pour les oxydes mixtes (Ni-Ce-8, Ni-Ce-9 et Ni-Ce-10) a été réalisée en respectant des conditions bien déterminées telle que spécifiée dans la littérature [217], les paramètres de la réaction suivis sont :

- Une étude de rampe de température avec un mélange gazeux des réactifs : CO/H₂/He : 1%/50%/49%.
- Le débit volumique total de gaz introduit est gardé constant et égale à 100ml/min pour une masse de 150 mg de l'échantillon (Catalyseur/Sic : 50mg/100mg).
- Une rampe de chauffage de 10°C/min a été utilisée avec une vitesse spatiale horaire du gaz VSHG (Gas Hourly Space Velocity : GHSV) : 120 000 mL/g.h
- La gamme de température des tests catalytiques est comprise entre 100°C et 400°C et a été choisie pour tous les tests catalytiques pour l'ensemble des catalyseurs.
- L'étude des tests catalytiques a été effectuée à une pression atmosphérique dans un réacteur à lit fixe en quartz. On place le catalyseur dans le réacteur, il est porté par le verre fritté pour que dans la zone de température soit conforme et uniforme du four.
- Après avoir atteint la température optimale de la réaction une étude de la stabilité des catalyseurs a été effectuée en respectant les conditions citées.

Un dispositif expérimental couplé à un spectromètre de masse quadripolaire PFEIFFER, modèle Thermostar QME-200-D35614 come le montre la **figure IV.8** a été également utilisé pour quantifier les gaz à l'entrée et à la sortie. Les résultats d'activité sont présentés sous forme de pourcentage total pour la conversion du CO, H₂ et le rendement en CH₄ par rapport à la température de réaction. Les tests de stabilité ont été effectués après avoir atteint la température optimale de conversion et de la sélectivité en respectant les conditions suivantes mélange de CO/H₂/He : 1%/50%/49% avec un débit total d'alimentation de 100 ml/min.

La pureté des gaz utilisés pendant cette étude est la suivante :

- H₂ (utilisé comme réactif) : 99,99%
- CO (utilisé comme réactif) : 99,99%
- He (utilisé comme gaz inerte, diluant et gaz vecteur)

Les étapes des tests catalytiques sont :

a) Etude de la rampe de température :

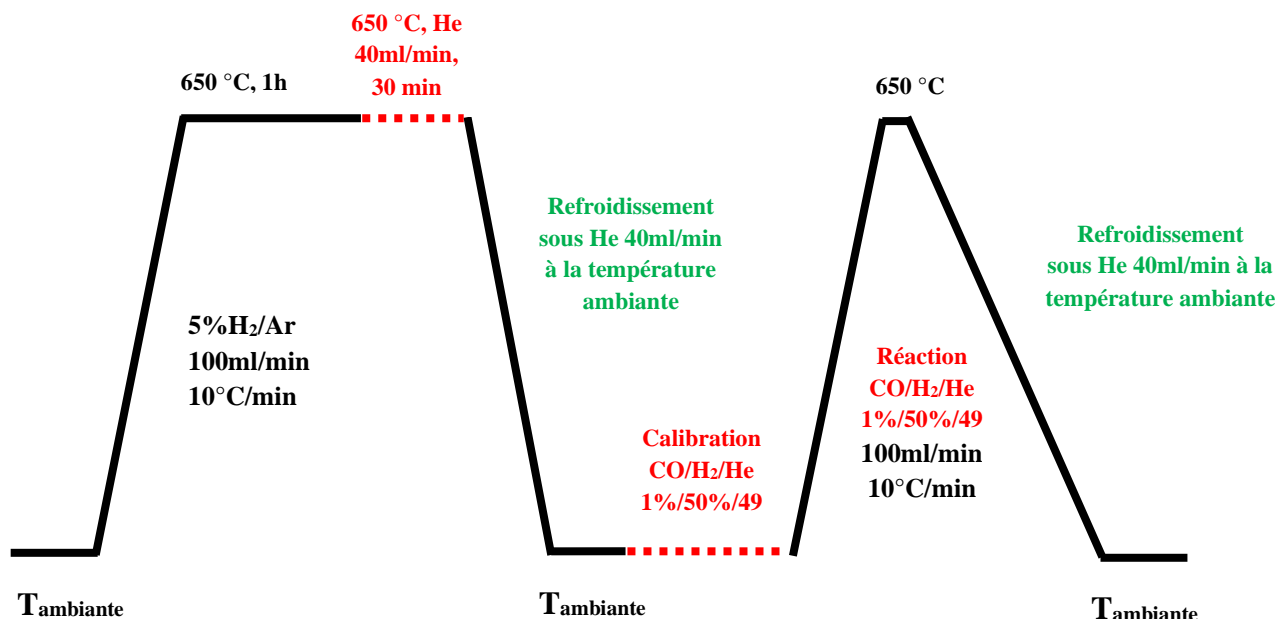


Figure IV.14. Schéma des étapes de l'étude de la rampe de température.

b) Etude de la stabilité des catalyseurs

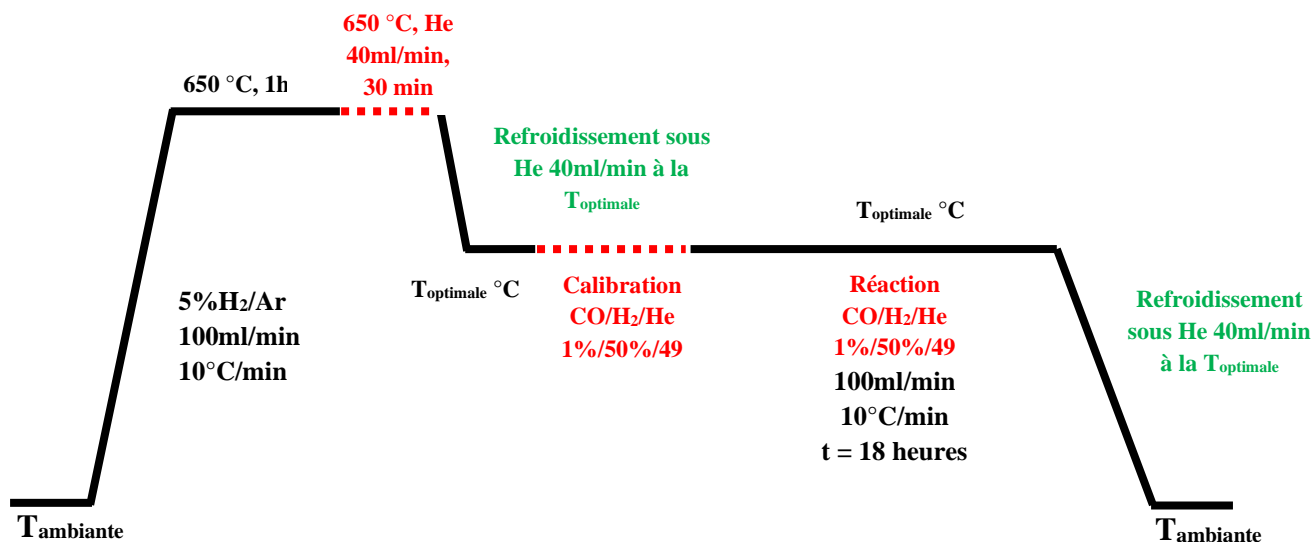


Figure IV.15. Schéma des étapes de l'étude de la stabilité.

III.1.8 Formules de calculs

Les valeurs obtenues à partir de la spectroscopie de masse et les calibrations effectuées pour les gaz utilisés pour les tests catalytiques de la réaction de méthanation (CO , H_2 , CH_4 et H_2O) nous permettent de quantifier les réactifs et les produits à l'entrée et à la sortie du réacteur

catalytique. Nous avons utilisé des formules générales pour les calculs de conversion, le rendement et la sélectivité des catalyseurs, sont présentés ci-dessous :

$$\text{Conversion : } \%X_{CO/H_2} = \frac{C_{CO/H_2in} - C_{CO/H_2out}}{C_{CO/H_2in}} * 100 \quad (\text{Eq. IV.6})$$

$$\text{Rendement : } \%Y_{CH_4} = \frac{C_{CH_4out}}{C_{COin}} * 100 \quad (\text{Eq. IV.7})$$

$$\text{Sélectivité : } \%S_{CH_4} = \frac{C_{CH_4}}{\sum C_{out}} * 100 \quad (\text{Eq. IV.8})$$

Ici, X est la conversion de CO, S est la sélectivité de CH₄, Y est le rendement de CH₄, et C_{in} et C_{out} sont les concentrations des espèces (CO ou CH₄) à l'entrée et sortie respectivement.

III.2 Activité catalytique des catalyseurs dans la réaction de méthanation

L'objectif de cette étude est de tester les catalyseurs des oxydes mixtes dans la réaction de méthanation en fixant les conditions opératoires citées dans le paragraphe III.1.7 pour mener la réaction de la méthanation (la conversion du CO en méthane) tout en obtenant une conversion convenable. Pour cette étude, les oxydes mixtes à base de nickel et cérium (NiO-CeO₂) préparés à différentes valeurs de pH, Ni-Ce-pH (pH = 8, 9 et 10) et un rapport molaire constant ont été utilisés. La réaction de méthanation (hydrogénation du CO) est réalisée dans une gamme de température 100 et 400 °C pour les oxydes mixtes selon les conditions citées dans le paragraphe III.1.7. Une vitesse spatiale horaire du gaz VSHG (Gas Hourly Space Velocity : GHSV) = 120 000 mL/g.h a été utilisée.

III.2.1 Activité catalytique des oxydes mixtes Ni-CeO₂

III.2.1.1 Etude de la rampe de température

Les figures IV.16, 17 et 18 présentent l'évolution de la conversion du CO, la sélectivité de CH₄ et le rendement de CH₄ en fonction de la température de la réaction en présence des échantillons des catalyseurs des oxydes mixtes NiO-CeO₂-pH : Ni-Ce-8, Ni-Ce-9 et Ni-Ce-10 en respectant les conditions opératoires définies précédemment.

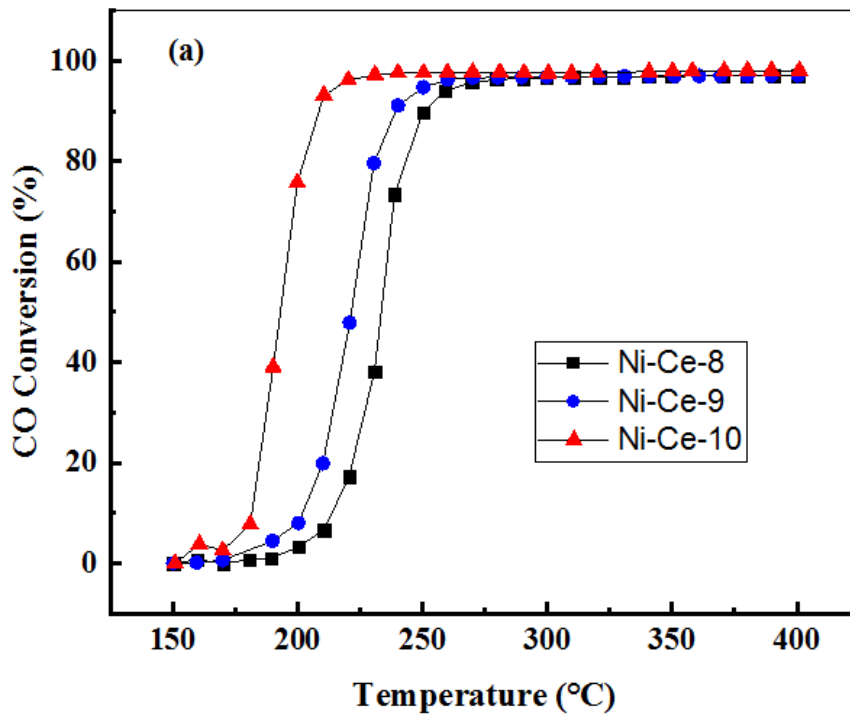


Figure IV.16. Evolution de la conversion du CO en fonction de la température de réaction pour Ni-Ce-8, Ni-Ce-9 et Ni-Ce-10 ($R=Ni^{2+}/Ce^{3+}=3$).

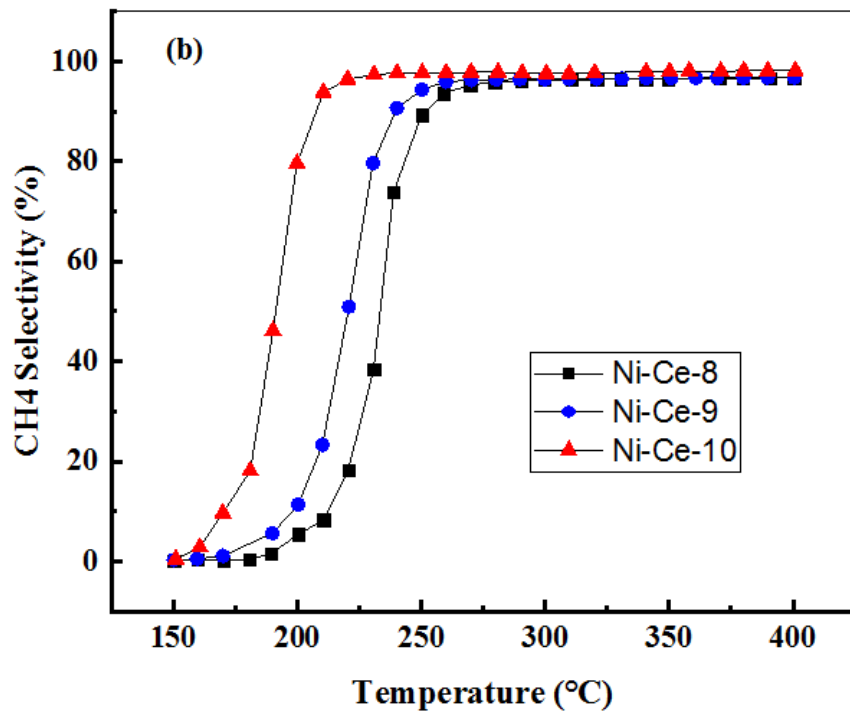


Figure IV.17. Evolution de la sélectivité de CH₄ en fonction de la température de réaction pour Ni-Ce-8, Ni-Ce-9 et Ni-Ce-10 ($R=Ni^{2+}/Ce^{3+}=3$).

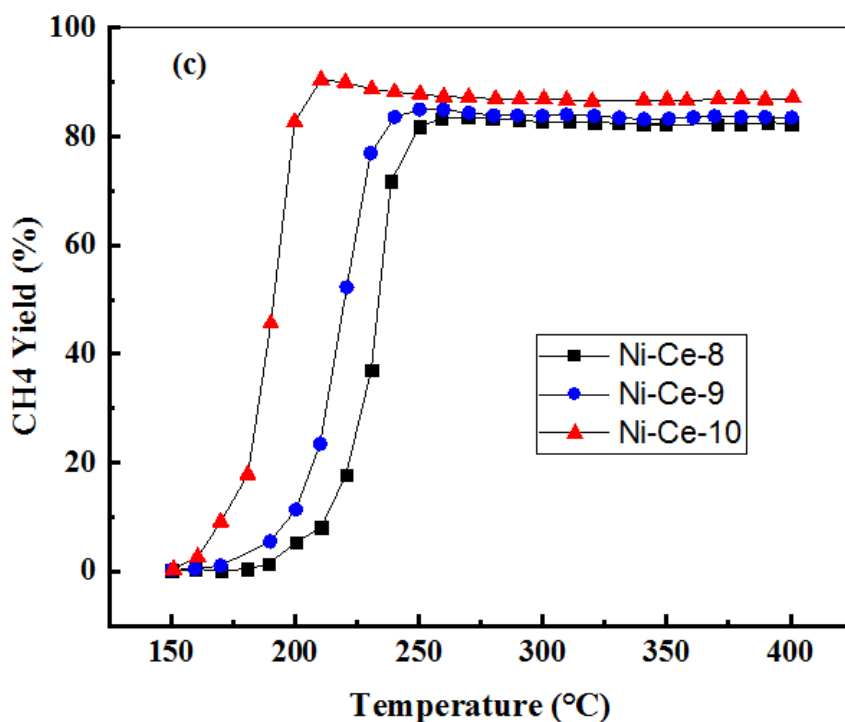


Figure IV.18. Evolution du rendement de CH₄ en fonction de la température de réaction pour Ni-Ce-8, Ni-Ce-9 et Ni-Ce-10 ($R=Ni^{2+}/Ce^{3+}=3$).

Les catalyseurs NiO-CeO₂-pH ont été testés dans la réaction catalytique de méthanation du CO. Les courbes de conversion de CO, la sélectivité en CH₄ et le rendement en CH₄ sont présentées sur les **figures IV.16, 17 et 18**. Comme on peut le déduire de ces figures, il existe une différence remarquable dans l'évolution des courbes, mettant ainsi en évidence l'effet du pH de synthèse sur les performances catalytiques de ces matériaux. La conversion de CO, la sélectivité en CH₄ et le rendement en CH₄ s'améliorent de manière significative au fur et à mesure que le pH de la synthèse augmente de 8 à 9, et encore plus clairement de 9 à 10. Cet effet peut être clairement mis en évidence par les valeurs de température requises pour atteindre une conversion de 50 % de CO, qui sont : 232, 225 et 184 °C pour les échantillons Ni-Ce-8, Ni-Ce-9 et Ni-Ce-10, respectivement. La conversion du CO obtenue avec le catalyseur Ni-Ce-10 à 235 °C était presque complète, alors que pour les catalyseurs Ni-Ce-8 et Ni-Ce-9 il a fallu augmenter la température jusqu'à 280 °C pour atteindre des valeurs de conversion maximales. Des différences similaires ont été observées en termes de sélectivité et rendement en CH₄, indiquant toujours la réponse supérieure du catalyseur Ni-Ce-10. Pour une meilleure comparaison de la capacité des trois catalyseurs à activer la réaction, et aussi dans le but de corriger l'effet de la teneur en Ni (légèrement plus élevée dans le cas de l'échantillon préparé à pH = 10 selon les résultats ICP présentés précédemment), le taux de conversion du CO et les

valeurs TOF (Turnover Frequency : Fréquence de Renouvellement du Catalyseur en s^{-1}) à basse température (220 °C) ont été calculés en utilisant les équations (Eq. IV.9 et 10) (**Tableau IV.4**).

$$TON (\textit{Turnover Number}) = \frac{\textit{Quantité du CO Produite (Mole)}}{\textit{Quantité du Catalyseur Utilisé (Mole)}} \quad \text{Eq. IV.9}$$

$$TON (\textit{Turnover Number})(s^{-1}) = \frac{TON}{\textit{Temps de Décomposition}} \quad \text{Eq. IV.10}$$

Les résultats présentés dans le **Tableau IV.4** indiquent que lorsque l'activité est exprimée en termes de masse de Ni (ou d'atomes de Ni), les différences entre les catalyseurs sont encore plus prononcées. Une augmentation des taux de conversion d'un facteur de ~3 est observée entre Ni-Ce-8 et Ni-Ce-9 et d'un facteur de 5 entre Ni-Ce-8 et Ni-Ce-10. Des différences en termes de TOF ont également été estimées, montrant la même tendance.

Les meilleures performances sont obtenues avec l'échantillon présentant la plus faible dispersion de Ni. Ce résultat est en accord avec ceux rapportés par d'autres auteurs et souligne le caractère sensible à la structure déjà rapporté de la réaction de la méthanation du CO. Par exemple, Takenaka et al. ont rapporté que les particules métalliques de Ni avec des diamètres relativement grands (environ 20 à 100 nm) étaient plus actives dans la réaction de méthanation du CO [218]. Aksoylu et al. ont également étudié les relations structure/activité dans des catalyseurs nickel-alumine coprécipités utilisant l'adsorption et la méthanation du CO₂. Ils ont découvert que l'activité catalytique la plus élevée était obtenue à des charges de Ni élevées en raison de la formation de grosses particules de Ni [219]. Gao et al. ont comparé les performances des catalyseurs Ni/Al₂O₃ et Ni/BHA (BHA : hexaaluminate de baryum), avec le même chargement, pour la production des gazes de synthèse via la réaction de méthanation du CO. La présence de particules de Ni plus grosses (20 à 40 nm) est proposée comme l'une des explications des performances supérieures du catalyseur Ni/BHA [220].

Au-delà de la dispersion métallique, il a été démontré que les propriétés texturales des catalyseurs (principalement la surface spécifique totale et la porosité) jouent un rôle important dans la catalyse. En ce sens, il faut rappeler que l'un des effets du pH sur les propriétés des oxydes était l'augmentation de la surface spécifique au fur et à mesure que le pH de la synthèse augmentait. De plus, il faut également mentionner les différences observées dans les courbes de distribution de la taille des pores. Le catalyseur Ni-Ce-10 a montré une porosité plus homogène, caractérisée par un pic étroit en dessous de 40 nm, avec une contribution plutôt faible de pores de plus grand diamètre. En revanche, les échantillons préparés à pH = 8 et 9 ont

montré une porosité plus hétérogène, avec une contribution principale autour de 30 à 50 nm et une plus grande importance des pores plus grands (> 60 nm). Par conséquent, l'effet de ces propriétés texturales sur les performances supérieures de Ni-Ce-10 ne peut être exclu, en accord étroit avec les résultats rapportés par Le et al. [217]. Ces auteurs ont évalué les performances catalytiques pour la méthanation du CO et du CO₂ sur des catalyseurs Ni/CeO₂ avec différentes surfaces et ont conclu que les activités catalytiques augmentaient avec l'augmentation de la surface CeO₂.

Tableau IV.4. Résultats catalytiques à 220°C.

Echantillon	Conversion du CO (%)	Taux de conversion (mmolCO.g _{Ni} ⁻¹ .h)	TOF (s ⁻¹) × 10 ³
Ni-Ce-8	16,7	2,9	5,9
Ni-Ce-9	48,3	8,4	17,9
Ni-Ce-10	96,7	14,8	101,3

L'étude menée sur les catalyseurs Ni-Ce-8, Ni-Ce-9 et Ni-Ce-10 dans la réaction de méthanation du CO montre que le catalyseur préparé un pH = 10 est un catalyseur performant que les autres catalyseurs dans les conditions expérimentales utilisées durant cette étude. D'autre part la température T = 250°C est la température optimale pour réaliser la réaction selon les conditions utilisées dans cette étude, et sera utilisée dans les tests de la stabilité catalytique des catalyseurs.

III.2.1.2 Etude de la stabilité

Un bon catalyseur est un catalyseur qui permet l'obtention d'une activité significative lors de la réaction catalysée, et il faut également que le catalyseur soit stable et dure avec le temps. On peut définir la stabilité d'un catalyseur par sa durée de vie lors son fonctionnement en fonction du temps dans une réaction catalytique. La durée de vie d'un catalyseur dépend de plusieurs paramètres tels que : le type de catalyseur, la réaction elle-même et les conditions de fonctionnement (température, fraction des réactifs, pression, vitesse spatiale horaire du gaz...etc). Dans notre cas d'étude, la stabilité de nos catalyseurs en fonction du temps a été effectuée à 250°C pendant 17 heures avec VSHG = 120 000 mL/g.h en respectant les conditions opératoires citées avant.

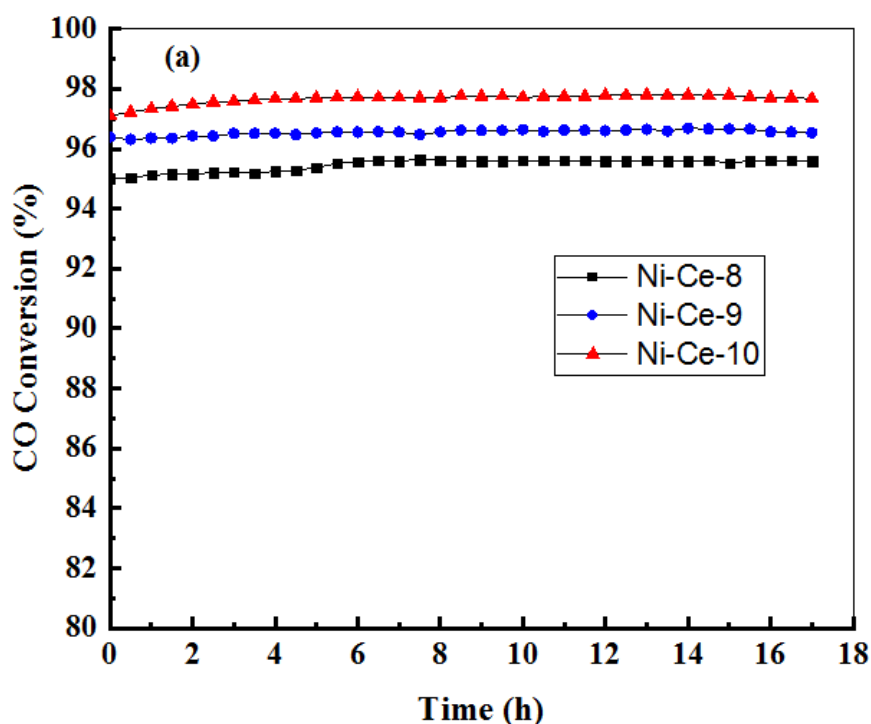


Figure IV.19. Evolution de la conversion du CO en fonction du temps à une température de réaction optimale $T = 250^{\circ}\text{C}$ pour Ni-Ce-8, Ni-Ce-9 et Ni-Ce-10 ($R=\text{Ni}^{2+}/\text{Ce}^{3+}=3$), $t = 17$ h.

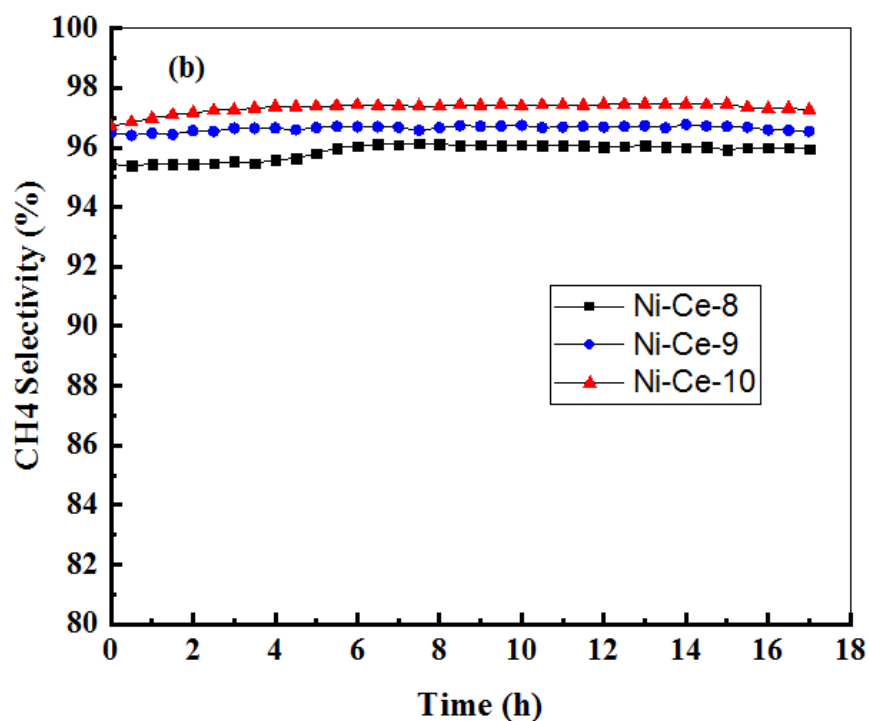


Figure IV.20. Evolution de la sélectivité de CH_4 en fonction du temps à une température de réaction $T = 250^{\circ}\text{C}$ pour Ni-Ce-8, Ni-Ce-9 et Ni-Ce-10 ($R=\text{Ni}^{2+}/\text{Ce}^{3+}=3$), $t = 17$ h.

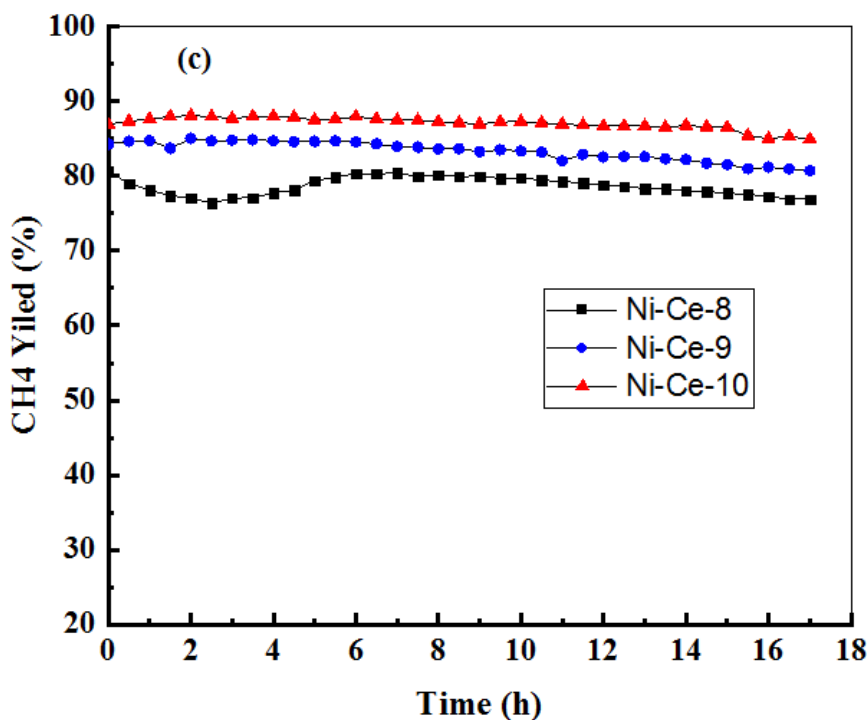


Figure IV.21. Evolution de la sélectivité de CH₄ en fonction du temps à une température de réaction T = 250°C pour Ni-Ce-8, Ni-Ce-9 et Ni-Ce-10 (R=Ni²⁺/Ce³⁺=3), t = 17h.

Dans cette étude, la stabilité catalytique de nos catalyseurs a été évaluée à une température fixe (T = 250 °C) pendant 17 h de temps en respectant les conditions de la réaction citées précédemment. Cette température a été choisie parce qu'il s'agissait de la température minimale à laquelle les conversions respectives les plus élevées étaient simultanément obtenues pour les trois échantillons. Les figures : **figure IV.19**, **IV.20** et **IV.21** respectivement montrent les courbes de conversion du CO, la sélectivité en CH₄ et le rendement en CH₄ en fonction du temps. Comme on peut le constater, une excellente stabilité a été obtenue avec les catalyseurs NiO-CeO₂-pH (pH = 8, 9 et 10), quelles que soient les conditions de synthèse.

D'après les figures : **IV.19**, **IV.20** et **IV.21**, nous remarquons que les trois catalyseurs étudiés Ni-Ce-8, Ni-Ce-9 et Ni-Ce-10 présentent une bonne stabilité avec le temps pour la réaction de méthanation du CO (hydrogénation du CO) et ne présentent aucune désactivation significative et restent constants après les 17 heures de test catalytique sous les conditions opératoires utilisées. Nous remarquons que le catalyseur Ni-Ce-10 préparé à un pH = 10 présente une bonne caractéristique de performance catalytique, ce qui confirme les discussions de l'étude de la rampe de température. La conversion du CO, la sélectivité de CH₄ et le rendement du CH₄ restent importantes, élevées et constantes avec le temps pendant toute la

durée du test catalytique. Cette étude montre bien la performance catalytique de ces systèmes dans la réaction de méthanation du CO (hydrogénation du CO) et surtout leurs stabilités avec le temps dans cette réaction catalytique. L'influence du paramètre pH sur les propriétés texturales a conduit à une bonne interaction entre le NiO et le CeO₂, une taille des particules de Ni plus grande, une cristallinité des particules, une surface spécifique plus élevée et une distribution de porosité plus étroite tel que discuté dans la partie caractérisations, contribuent à la performance catalytique des catalyseurs préparés.

IV. Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons étudiés les performances catalytiques de nos catalyseurs des oxydes mixtes et les hydroxydes doubles lamellaires HDLs préparés par la méthode de co-précipitation dans la réaction d'oxydation de la suie et la réaction de méthanation du CO (hydrogénation du CO).

L'oxydation de la suie a été étudiée selon différents paramètres tels que l'influence du type de contact (catalyseur/suie) en présence des catalyseurs des oxydes mixtes Ni-Ce-8, Ni-Ce-9 et Ni-Ce-10 en respectant les conditions opératoires (système catalytique d'analyse : ATG, catalyseur:suie : 20:1 (w/w), contact: mauvais (lâche) et intime (étroit), vitesse de chauffage = 10°C/min de 25°C à 800°C, débit d'air/N₂ = 100 m³/min) ainsi que les paramètres spécifiques au catalyseurs (pH de préparation des catalyseurs, rapport molaire (Ni²⁺/Ce⁴⁺), température de calcination...etc). Il a été observé que les catalyseurs des oxydes mixtes Ni-Ce-8, Ni-Ce-9 et Ni-Ce-10 ont montrés une bonne performance catalytique dans la réaction d'oxydation de la suie et que l'activité catalytique augmente lorsque le pH est diminué et une activité remarquable surtout dans le cas de contact intime (étroit) et le catalyseur Ni-Ce-8 préparé à un pH faible a donné une meilleure activité catalytique par rapport aux autres catalyseurs préparé à un pH élevé d'où la forte indépendance entre le pH dans l'étape de préparation et l'activité catalytique du catalyseur. Il a été observé aussi que le catalyseur préparé à un pH = 8 a donné une activité catalytique à des températures faibles avec une énergie d'activation faible qui facilite l'achèvement de la réaction, en conséquence les paramètres de la réaction pu être optimisés. Plusieurs facteurs jouent sur cette activité remarquable des catalyseurs tels que la surface spécifique, la structure mésoporeuse de nos catalyseurs qui jouent un rôle très important dans l'amélioration du contact entre la suie et les sites actifs, la température de calcination, un autre facteur qui joue un rôle très important aussi c'est la quantité d'espèce actives de l'oxygène sur la surface du catalyseur et le mélange suie/catalyseur.

La production du méthane (réaction de méthanation) a été étudié en présence des catalyseurs des oxydes mixtes NiO-CeO₂-pH : Ni-Ce-8, Ni-Ce-9 et Ni-Ce-10 en respectant les conditions opératoires citées dans le paragraphe **III.17** (température de réaction, VSHG, pourcentage des réactifs, débit des réactifs...etc) ainsi que les paramètres spécifiques aux catalyseurs (rapports molaires des catalyseurs, température de calcination, structure du catalyseurs...etc) ont été mise en évidence durant l'étude. Il a été observé que la conversion du CO augmente avec l'augmentation de la température de la réaction pour l'ensemble des catalyseurs étudié. Nous avons constaté qu'une bonne activité catalytique a été obtenue à une température optimale $T = 250^{\circ}\text{C}$ pour les oxydes mixtes pour réaliser la réaction de méthanation qui donne une conversion du CO, une sélectivité en CH₄ et un rendement en CH₄ importantes. Une bonne stabilité remarquable des catalyseurs lors des tests de plusieurs heures ($t = 17$ h) a été observé ; les catalyseurs ont donné de bonnes performances de stabilité catalytique sans désactivation en fonction du temps.

*Conclusion Générale et
perspectives*

Ce travail de thèse a porté sur une étude bibliographique sur les catalyseurs, leurs préparations et applications, de préparer par la méthode de co-précipitation et de faire les caractérisations par différentes techniques des catalyseurs à base de nickel et de cérium (des oxydes mixtes) et à base de nickel, de chrome et du zinc (les hydroxydes double lamellaires HDLs) et réaliser une étude des performances catalytiques de ces catalyseurs dans des applications environnementales tel que l'oxydation de la suie et la réaction de méthanation du CO (hydrogénation du CO).

Les Oxydes Mixtes NiO-CeO₂-pH

Dans cette partie des catalyseurs des oxydes mixtes Ni-Ce-8, Ni-Ce-9 et Ni-Ce-10 ont été développés par la méthode de co-précipitation modifiée avec succès à différentes valeurs de pH et un rapport molaire constant, de réaliser une étude de caractérisation et par la suite une étude de performance de ces catalyseurs dans l'oxydation de la suie. La méthode de préparation par co-précipitation utilisée pour préparer les HDLs a conduit à l'obtention des oxydes mixtes qui ont une bonne caractéristique physico-chimique tel que la surface spécifique, une bonne cristallinité, une bonne dispersion et une interaction de nickel et cérium, et l'introduction du nickel conduit à un oxyde avec une réductibilité améliorée.

Les analyses effectuées par ATG-ATD ont montré que $T = 600^{\circ}\text{C}$ est la température la plus appropriée pour la calcination de nos catalyseurs, les analyses IFTR ont montré la présence des éléments initiale utilisé dans la préparation des catalyseurs et ont confirmé la présence des oxydes dans la structure des catalyseurs après calcination à $T = 600^{\circ}\text{C}$, ainsi cette température elle est suffisamment élevée pour la conversion totale des échantillons en oxyde.

Les analyses ICP-AES ont permis de vérifier les rapports atomiques (M^{2+}/M^{3+}) et nous avons observé que ces valeurs ont été légèrement inférieure à la valeur nominale/réelle ($\text{Ni/Ce} = 1,25$; calculée durant l'étape de préparation des catalyseurs) et suggère une perte de Ni pendant la synthèse des échantillons et a montré l'influence du pH de préparation sur la précipitation de Ni et Ce.

Les effectuées par diffraction des rayons X (DRX) et réduction en température programmée sous H₂ (H₂-RTP) des échantillons, ont démontré qu'une interaction est établie entre le Ni et le Ce après calcination à $T = 600^{\circ}\text{C}$, ces analyses confirme l'obtention d'une structure de type fluorite de CeO₂ et une phase cubique NiO. Une relation entre le pH et la taille des cristallites a été observé, quand le pH augmente la taille des cristallites des oxydes NiO

diminuent. Les résultats obtenus par H₂-RTP montrent que l'introduction du nickel conduit à un oxyde avec une réductibilité améliorée. Selon les valeurs de consommation en H₂, la réduction des catalyseurs est presque complète à la fin des expériences d'analyse, on observe aussi un petit déplacement des pics vers des températures plus basses lors de l'augmentation du pH de synthèse. L'analyse de la dispersion du nickel dans le système NiO-CeO₂ a permis de conclure que la dispersion a une relation avec le pH de préparation elle diminue avec l'augmentation du pH et que le traitement sous hydrogène entraîne une surface métallique beaucoup plus faible dans le cas de l'échantillon Ni-Ce-10 et ce là probablement dû à la formation de particule de grosses masses de NiO lors de la réduction qui bloque les pores du catalyseur.

Les analyses effectuées par BET ont montré que le pH de préparation des catalyseurs a un effet sur la surface spécifique des catalyseurs calcinés à T = 600°C. Ainsi quand le pH de préparation augmente, les surfaces spécifiques obtenues pour les catalyseurs augmentent. En outre, les courbes de distribution de la taille des pores n'ont qu'un seul grand pic uniforme et intense, indiquant ainsi une assez bonne uniformité des canaux poreux dans la texture mésoporeuse de ces catalyseurs. Les résultats de la chimisorption montrent la bonne dispersion et interaction de NiO et CeO₂ aux pH inférieurs et montrent la forte relation entre la dispersion, la surface métallique de Ni, la taille des cristallites de Ni et la quantité d'H₂ chimisorbée avec le pH de préparation.

Les analyses effectuées par microscopie électronique à balayage (TEM, HAADF-STEM et STEM-EDS) montrent que la surface des trois échantillons préparés est hétérogène. Les solides possèdent des morphologies plus au moins semblables, sphérique, poreuse qui se présente sous forme d'agglomérats dont les tailles sont différentes avec l'apparition de particule ayant des formes irrégulières et réparties d'une manière aléatoire. Les catalyseurs Ni-Ce-pH étudiés sont constitués de deux morphologies différentes : CeO₂ forme de petites cristallites (~5nm) supportées sur de grosses particules en forme de plaque de NiO (~20 nm d'épaisseur). D'après les analyses spectroscopiques après réduction des catalyseurs sous hydrogène à 650°C, nous avons conclu que Ni apparaît sous forme de cristallites de différentes tailles (40 à 50 nm) pour les échantillons Ni-Ce-8 et Ni-Ce-10 ainsi que la combinaison des deux techniques (HAADF-STEM et STEM-EDS) révèle l'existence d'agrégats de Ni de différentes tailles et morphologies entourés de CeO₂.

Activité catalytique dans l'Oxydation de la suie

L'activité catalytique des catalyseurs des oxydes mixtes Ni-Ce-pH (pH = 8, 9 et 10) préparés, ont été testés dans la réaction d'oxydation de la suie ($C(\text{suie}) + (1 + x)/2O_2 \rightarrow xCO_2 + (1 - x)CO$) dans des conditions de contact mauvais et intime en utilisant la technique ATG. Les catalyseurs à oxyde mixte Ni-Ce-pH préparés à différentes valeurs de pH présentent des propriétés physico-chimiques différentes qui peuvent avoir une influence marquée sur leur activité catalytique dans la réaction d'oxydation de la suie. Ces catalyseurs ont montré une bonne performance catalytique dans la réaction d'oxydation de la suie et que l'activité catalytique augmente lorsque le pH est diminué et une activité remarquable surtout dans le cas de contact intime (étroit) et le catalyseur Ni-Ce-8 a montré une meilleure activité catalytique par rapport aux autres catalyseurs d'où la forte indépendance entre le pH dans l'étape de préparation et l'activité catalytique du catalyseur. Plusieurs facteurs jouent sur cette activité remarquable des catalyseurs tels que la surface spécifique, la structure mésoporeuse de nos catalyseurs qui jouent un rôle très important dans l'amélioration du contact entre la suie et les sites actifs, la forte incorporation de nickel dans le réseau cérium et la présence de l'oxygène, la température de calcination, un autre facteur qui joue un rôle très important aussi c'est la quantité d'espèce actives d'oxygène présente sur la surface du catalyseur et le mélange suie/catalyseur.

Activité catalytique dans la méthanation (hydrogénation du CO)

L'activité catalytique des catalyseurs des oxydes mixtes Ni-Ce-pH (pH = 8, 9 et 10) a été testés aussi dans la réaction de méthanation (hydrogénation du CO) ($CO_{(g)} + 3H_{2(g)} \leftrightarrow CH_{4(g)} + H_2O_{(g)}$; $\Delta H^{298K} = -206 \text{ kJ.mol}^{-1}$). L'influence de différents paramètres de réaction (température de réaction, VSHG, pourcentage des réactifs, débit d'alimentation des réactifs...etc) ainsi que les paramètres spécifiques aux catalyseurs (rapports molaires des catalyseurs, température de calcination, structure des catalyseurs...etc) ont été observés. Dans un premier temps nous avons étudié l'influence de la température sur la conversion du CO, sélectivité du CH₄ et le rendement du CH₄, nous avons constaté que ces paramètres augmentent avec l'augmentation de la température de réaction pour l'ensemble des catalyseurs étudiés et le catalyseur Ni-Ce-10 préparé à un pH = 10 a montré les meilleures performances catalytiques par rapport aux autres catalyseurs, et qu'une bonne activité catalytique est obtenue à une température optimale T = 250°C pour réaliser la réaction de méthanation qui donne une conversion du CO de 100% à partir de 235°C, une sélectivité en CH₄ et un rendement en CH₄

importants, par exemple, le rendement en CH_4 pour le catalyseur Ni-Ce-8, Ni-Ce-9 et Ni-Ce-10 à 250°C atteint 83%, 84% et 88% respectivement. Dans un second lieu des tests de la stabilité de nos catalyseurs ont été effectués à la température optimale $T = 250^\circ\text{C}$ en fonction du temps, des tests de de stabilité de plusieurs heures (17 heures) ont été effectués et ont donné une performance remarquable de stabilité catalytique sans désactivation au cours du temps. La bonne interaction entre le NiO et le CeO_2 , la taille des particules, la cristallinité des particules et la surface spécifique des catalyseurs comme nous avons observé et discuté dans la partie caractérisations, doit probablement contribuer à ce maintien de l'activité catalytique pour 17 heures de test catalytique.

Les Hydroxydes Doubles Lamellaire HDLs : Ni-Cr-R2, Ni-Cr-R3, Ni-Cr-R4, Zn-Cr-R3 et Ni-Zn-Cr-R3

En plus des catalyseurs d'oxydes mixtes NiO- CeO_2 -pH (pH = 8, 9 et 10), dans cette partie nous avons développé des catalyseurs des hydroxydes double lamellaires HDLs : Ni-Cr-R2, Ni-Cr-R3, Ni-Cr-R4, Zn-Cr-R3 et Ni-Zn-Cr-R3 par la méthode de co-précipitation à différents rapports molaires et structures à un pH constant (pH=10), et de réaliser une étude de caractérisation pour l'ensemble de ces catalyseurs.

Les analyses effectuées par ATG-ATD montre trois étapes de perte de masse : déshydratation, déshydroxylation et le départ de l'anion interlamellaire (CO_3^- et NO_2^-), ces analyses ont montré que $T = 600^\circ\text{C}$ est la température la plus appropriée pour la calcination de nos catalyseurs HDLs.

Les résultats IFTR ont confirmés la présence de molécules d'eau (H_2O), des ions carbonate (CO_3^{2-}) et nitrates (NO_3^-) et des oxydes M-O et M-O-M (M = Métal) dans la structure des catalyseurs de nos échantillons avant et après calcination ce qui confirme la conformité de la structure HDLs de nos échantillons et que la calcination à 600°C conduit à une conversion complète de la structure du catalyseur en oxydes métalliques

Les analyses effectuées par DRX avant calcination montrent la formation de la structure HDLs de nos catalyseurs par la présence des pics caractéristique de celle-ci, les analyses DRX après calcination à $T = 600^\circ\text{C}$ montre la disparition des pics caractéristiques des HDLs et conduit à l'effondrement de la structure HDLs et la formation des phases d'oxydes mixtes et spinelle et confirment la structure HDLs de nos catalyseurs.

Une grande activité a été observée pour les catalyseurs des oxydes mixtes NiO-CeO₂-pH (pH = 8, 9 et 10) dans la réaction d'oxydation de la suie et la méthanation du CO que nous avons développée au laboratoire par rapport à d'autres catalyseurs développés dans plusieurs recherches scientifiques, qui ont été évalués dans les mêmes conditions opératoires. Cela est dû aux différents paramètres de préparation des catalyseurs par la méthode de co-précipitation (rapport molaire entre les matériaux, nature du catalyseur, température de préparation, pH, température de calcination...) que nous avons corrélés.

Perspectives

D'après cette étude qui a été portée sur les catalyseurs des oxydes mixtes et les hydroxydes doubles lamellaires HDLs, leurs préparations, caractérisations et leurs applications dans l'environnement tel que l'oxydation des suies et la méthanation du CO (hydrogénation du CO). Les catalyseurs des oxydes mixtes ont montré de bonnes propriétés physicochimiques ainsi qu'une bonne performance catalytique dans l'oxydation des suies et la méthanation du CO. Les catalyseurs HDLs ont montrés quelques caractéristiques remarquables qui nécessitent à développer par d'autres analyses structurales et texturales et une valorisation dans les applications environnementales.

A court terme, il nous semble intéressant de réaliser la synthèse d'autres matériaux à base des oxydes mixtes et HDL supportés sur un support fiable. D'autres analyses et tests catalytiques seraient intéressants à réaliser pour les oxydes mixtes dans la réaction d'oxydation des suies et la réaction de méthanation du CO dans d'autres conditions :

Oxydes mixtes NiO-CeO₂ :

- Effectuer des analyses physicochimiques après tests catalytiques tel que : ATG (pour étudier la désactivation du catalyseur), DRX et Microscopie.
- Effectuer une étude du paramètre du mélange entre catalyseur/suie dans la réaction de l'oxydation de la suie.
- Effectuer une étude du paramètre changement de la rampe de température dans la réaction d'oxydation de la suie.
- Effectuer une étude sur le débit d'alimentation de l'air/N₂ dans la réaction d'oxydation de la suie.
- Effectuer une étude sur une suie réelle issue d'un moteur à combustion réelle (voiture, navire, centrale électrique...etc).

- Effectuer une étude de ces oxydes mixtes supportés sur un support fiable pour les deux réactions.
- Effectuer une étude de la réaction de la méthanation du CO pour plusieurs vitesses spatiales horaires du gaz (VSHG) pour la méthanation du CO.
- Effectuer des analyses physico-chimiques après tests catalytiques tel que : DRX, analyses microscopiques pour la réaction de méthanation du CO.
- Effectuer une étude du mélange des réactifs durant la réaction de méthanation du CO.
- Effectuer une étude sur la masse du catalyseur utilisé pour réaliser les tests catalytiques.

Les Hydroxydes Doubles Lamellaire HDLs : Ni-Cr-R2, Ni-Cr-R3, Ni-Cr-R4, Zn-Cr-R3 et Ni-Zn-Cr-R3 :

Pour les hydroxydes doubles lamellaires que nous avons développés dans cette étude, seraient intéressants de compléter plusieurs analyses physico-chimiques et d'autres conditions à développer dans la réaction de l'oxydation de la suie ainsi que la méthanation du CO :

- Compléter les analyses physico-chimiques : ICP-AES, BET, RTP-H₂, BET, chimisorption d'hydrogène, analyses microscopiques, MEB, microscopie électronique (microscopie électronique annulaire à champ noir à transmission à grand angle/spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (HAADF-TEM/EDS)) et EDS.
- Application de ces catalyseurs dans la réaction de la suie et la méthanation du CO.
- Effectuer des analyses physico-chimiques après les tests catalytiques tel que : ATG, DRX et Microscopie.
- Effectuer une étude de ces catalyseurs des hydroxydes doubles lamellaires supportés sur un support pour l'application dans la réaction d'oxydation de la suie et de méthanation.

*Références
bibliographiques*

- [1] S. Xu, X. Yan, X. Wang, Catalytic performances of NiO–CeO₂ for the reforming of methane with CO₂ and O₂, 85 (2006) 2243–2247. doi:10.1016/j.fuel.2006.03.022.
- [2] A. Bueno-López, Diesel soot combustion ceria catalysts, “Applied Catalysis B, Environmental.” 146 (2014) 1–11. doi:10.1016/j.apcatb.2013.02.033.
- [3] J. Liu, Z. Zhao, Y. Chen, C. Xu, A. Duan, G. Jiang, Different valent ions-doped cerium oxides and their catalytic performances for soot oxidation, Catalysis Today. 175 (2011) 117–123. doi:10.1016/j.cattod.2011.05.023.
- [4] W. Zhang, X. Niu, L. Chen, F. Yuan, Y. Zhu, Soot Combustion over Nanostructured Ceria with Different Morphologies, Nature Publishing Group. (2016) 1–10. doi:10.1038/srep29062.
- [5] S. Waclawek, V.V.T. Padil, M. Černík, Major Advances and Challenges in Heterogeneous Catalysis for Environmental Applications: A Review, Ecological Chemistry and Engineering S. 25 (2018) 9–34. doi:10.1515/eces-2018-0001.
- [6] P. Frontera, A. Macario, M. Ferraro, P. Antonucci, Supported Catalysts for CO₂ Methanation: A Review, Catalysts. 7 (2017) 59. doi:10.3390/catal7020059.
- [7] R. Luque, F. Leung-Yuk Lam, C. Han, E. Sahle-Demessie, A. Shah, S. Nawaz, Latif-ur-Rahman, N.B. McGuinness, S.C. Pillai, H. Choi, D.D. Dionysiou, M.N. Nadagouda, Catalysis for Environmental Applications, Sustainable Catalysis. (2018) 207–230. doi:10.1002/9783527693030.ch8.
- [8] J.Q. Jiang, Z. Zhou, Removal of Pharmaceutical Residues by Ferrate(VI), PLoS ONE. 8 (2013) 2–11. doi:10.1371/journal.pone.0055729.
- [9] B. Yang, G.G. Ying, J.L. Zhao, L.J. Zhang, Y.X. Fang, L.D. Nghiem, Oxidation of triclosan by ferrate: Reaction kinetics, products identification and toxicity evaluation, Journal of Hazardous Materials. 186 (2011) 227–235. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.10.106.
- [10] J. Hagen, Industrial catalysis: a practical approach, 2006. doi:10.1016/s1351-4180(06)71636-1.
- [11] J. Blum, The early history of the Russian peasantry, The Journal of Economic History. 11 (1951) 153–158. doi:10.1017/S0022050700084436.
- [12] R.M.A. Roque-malherbe, S. Use, Heterogeneous Catalysis Review, (2019).
- [13] J. Sinfelt, S.J. THOMSON, G. WEBB, Heterogeneous Catalysis, (1968).
- [14] M. Guisnet, F.R. a Ribeiro, Deactivation and regeneration of zeolite catalysts, World Scientific, 2011.
- [15] J. Zhou, J. Zhao, J. Zhang, T. Zhang, M. Ye, Z. Liu, Regeneration of catalysts deactivated by coke deposition: A review, Chinese Journal of Catalysis. 41 (2020) 1048–1061. doi:10.1016/S1872-2067(20)63552-5.
- [16] P. Forzatti, L. Lietti, Catalyst deactivation, Catalysis Today. 52 (1999) 165–181. doi:10.1016/S0920-5861(99)00074-7.
- [17] M. Baerns, Aspects of Heterogeneous Catalysis and of Its Industrial and Environmental Practice, Elsevier Inc., 2014. doi:10.1016/b978-0-12-409547-2.11041-8.
- [18] C.H. Bartholomew, M.D. Argyle, Advances in catalyst deactivation and regeneration, Catalysts. 5 (2015) 949–954. doi:10.3390/catal5020949.
- [19] K.F. Purcell, J.C. Kotz, Inorganic Chemistry; Saunders: London, 1985, Holt-Saunders International Editions.[Google Scholar]. (n.d.) 704–705.
- [20] D.J. KP, Synthesis of Solid Catalyst, 1395.
- [21] J.M. Thomas, Summarizing comments on the discussion and a prospectus for urgent future action, Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. 374 (2016). doi:10.1098/rsta.2015.0226.
- [22] P. Brun, Catalyse et catalyseurs en chimie organique, Masson, 1970.
- [23] J.F. Lepage, J. Cosyns, P. Courty, Catalyse de Contact: conception, Préparation et Mise

- En Œuvre Des Catalyseurs Industriels, TECHNIP, Paris. (1978).
- [24] A.D. McNaught, A. Wilkinson, Compendium of Chemical Terminology. 2nd edition, The Gold Book. (1997).
- [25] J.M. Thomas, W.J. Thomas, Principles and practice of heterogeneous catalysis, John Wiley & Sons, 2014.
- [26] G.A. Somorjai, M.-P. Delplancke, Chimie des surfaces et catalyse, (1995).
- [27] E.J.P. Feijen, J.A. Martens, P.A. Jacobs, Hydrothermal zeolite synthesis, Preparation of Solid Catalysts. (1999) 262–284.
- [28] S. Desportes, Imprégnation en voie sèche en lit fluidisé application a la synthèse de catalyseurs supportées, L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE, 2005.
- [29] Y. Nora, Preparation et caractérisation des catalyseurs a base de nickel – reactivite catalytique en reformage sec du methane., Université Mouloud Mammeri, Tizi Ouzou, 2019.
- [30] C. Sivaraj, C. Contescu, J.A. Schwarz, Effect of calcination temperature of alumina on the adsorption/impregnation of Pd(II) compounds, Journal of Catalysis. 132 (1991) 422–431. doi:10.1016/0021-9517(91)90159-2.
- [31] L. Mercadante, G. Neri, C. Milone, A. Donato, S. Galvagno, Hydrogenation of α,β -unsaturated aldehydes over Ru/Al₂O₃ catalysts, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 105 (1996) 93–101. doi:10.1016/1381-1169(96)80001-x.
- [32] S. Caillère, S. Hénin, M. Rautureau, Minéralogie des argiles, 2^{ème} édition, 2 tomes, (1982).
- [33] M.L. Occelli, H.E. Robson, Synthesis of Microporous Materials: Expanded clays and other microporous solids, Van Nostrand Reinhold, 1992. https://books.google.dz/books?id=I_pScAAACAAJ.
- [34] L. Samain, A. Jaworski, M. Edén, D.M. Ladd, D.K. Seo, F. Javier Garcia-Garcia, U. Häussermann, Structural analysis of highly porous γ -Al₂O₃, Journal of Solid State Chemistry. 217 (2014) 1–8. doi:10.1016/j.jssc.2014.05.004.
- [35] S. Damyanova, B. Pawelec, R. Palcheva, Y. Karakirova, M.C. Capel-Sanchez, G. Tyuliev, E. Gaigneaux, J.L.G. Fierro, Structure and surface properties of ceria-modified Ni-based catalysts for hydrogen production, Applied Catalysis B: Environmental. 225 (2018) 340–353. doi:10.1016/j.apcatb.2017.12.002.
- [36] X. Ning, Y. Lu, H. Fu, H. Wan, Z. Xu, S. Zheng, Template-Mediated Ni(II) Dispersion in Mesoporous SiO₂ for Preparation of Highly Dispersed Ni Catalysts: Influence of Template Type, ACS Applied Materials and Interfaces. 9 (2017) 19335–19344. doi:10.1021/acsami.7b04100.
- [37] H. Sun, Y. Ding, J. Duan, Q. Zhang, Z. Wang, H. Lou, X. Zheng, Transesterification of sunflower oil to biodiesel on ZrO₂ supported La₂O₃ catalyst, Bioresource Technology. 101 (2010) 953–958. doi:10.1016/j.biortech.2009.08.089.
- [38] A. Löfberg, J. Guerrero-Caballero, T. Kane, A. Rubbens, L. Jalowiecki-Duhamel, Ni/CeO₂ based catalysts as oxygen vectors for the chemical looping dry reforming of methane for syngas production, Applied Catalysis B: Environmental. 212 (2017) 159–174. doi:10.1016/j.apcatb.2017.04.048.
- [39] T. Ishihara, K. Goto, Direct decomposition of NO over BaO/Y₂O₃ catalyst, Catalysis Today. 164 (2011) 484–488. doi:10.1016/j.cattod.2010.12.005.
- [40] S.A. Makhlof, Z.H. Bakr, H. Al-Attar, M.S. Moustafa, Structural, morphological and electrical properties of Cr₂O₃ nanoparticles, Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology. 178 (2013) 337–343. doi:10.1016/j.mseb.2013.01.012.
- [41] D. Szmigiel, W. Raróg-Pilecka, E. Miśkiewicz, M. Gliński, M. Kielak, Z. Kaszukur, Z.

- Kowalczyk, Ammonia synthesis over ruthenium catalysts supported on high surface area MgO and MgO-Al₂O₃ systems, *Applied Catalysis A: General*. 273 (2004) 105–112. doi:10.1016/j.apcata.2004.06.020.
- [42] M. Jiang, B. Wang, Y. Yao, Z. Li, X. Ma, S. Qin, Q. Sun, A comparative study of CeO₂-Al₂O₃ support prepared with different methods and its application on MoO₃/CeO₂-Al₂O₃ catalyst for sulfur-resistant methanation, *Applied Surface Science*. 285 (2013) 267–277. doi:10.1016/j.apsusc.2013.08.049.
- [43] G. Li, W. Li, M. Zhang, K. Tao, Characterization and catalytic application of homogeneous nano-composite oxides ZrO₂-Al₂O₃, *Catalysis Today*. 93–95 (2004) 595–601. doi:10.1016/j.cattod.2004.06.010.
- [44] R. ming Feng, X. juan Yang, W. jie Ji, C.T. Au, Hydrothermal synthesis of stable mesoporous ZrO₂-Y₂O₃ and CeO₂-ZrO₂-Y₂O₃ from simple inorganic salts and CTAB template in aqueous medium, *Materials Chemistry and Physics*. 107 (2008) 132–136. doi:10.1016/j.matchemphys.2007.06.055.
- [45] M. Parvas, M. Haghighi, S. Allahyari, Catalytic wet air oxidation of phenol over nanocatalyst used in wastewater treatment, *ARABIAN JOURNAL OF CHEMISTRY*. (2014). doi:10.1016/j.arabjc.2014.10.043.
- [46] A. Yoboue, Préparation et caractérisation de catalyseurs bifonctionnels Re/SiO₂ pour la conversion directe de méthanol en diméthoxyméthane, (2011). <http://doc.univ-lille1.fr>.
- [47] L. Sun, K. Luo, J. Fan, Production of synthetic natural gas by CO methanation over Ni/Al₂O₃ catalyst in fluidized bed reactor, *Catalysis Communications*. 105 (2018) 37–42. doi:10.1016/j.catcom.2017.11.003.
- [48] Y.I.N. Shi, Z.H.U. Lingjun, L.I.U. Yincong, W. Xiaoliu, L.I.U. Yingying, W. Shurong, Effect of Ni Precipitation Method on CO Methanation over Ni/TiO₂ Catalysts, 34 (2018) 296–301. doi:10.1007/s40242-018-7205-3.
- [49] Y. Azizi, C. Petit, V. Pitchon, Formation of polymer-grade ethylene by selective hydrogenation of acetylene over Au/CeO₂ catalyst, *Journal of Catalysis*. 256 (2008) 338–344. doi:10.1016/j.jcat.2008.04.003.
- [50] X. Liu, Y. Li, J.W. Lee, C.Y. Hong, C.Y. Mou, B.W.L. Jang, Selective hydrogenation of acetylene in excess ethylene over SiO₂ supported Au-Ag bimetallic catalyst, *Applied Catalysis A: General*. 439–440 (2012) 8–14. doi:10.1016/j.apcata.2012.06.030.
- [51] M. V Grabchenko, G. V Mamontov, V.I. Zaikovskii, V. La Parola, L.F. Liotta, O. V, Control of catalytic activity of Ag / CeO₂ catalysts tailoring Ag – CeO₂ interfacial interaction, 2 (n.d.) 3–4.
- [52] M. Elsener, A. Wokaun, K. Tikhomirov, O. Kro, MnO_x-CeO₂ mixed oxides for the low-temperature oxidation of diesel soot, 64 (2006) 72–78. doi:10.1016/j.apcatb.2005.11.003.
- [53] W. Shan, N. Ma, J. Yang, Catalytic oxidation of soot particulates over MnO_x-CeO₂ oxides prepared by complexation-combustion method, *Journal of Natural Gas Chemistry*. 19 (2010) 86–90. doi:10.1016/S1003-9953(09)60033-5.
- [54] Z. Wen, X. Duan, M. Hu, Y. Cao, L. Ye, L. Jiang, Y. Yuan, Efficient low-temperature soot combustion by bimetallic Ag–Cu/SBA-15 catalysts, *Journal of Environmental Sciences (China)*. 64 (2018) 122–129. doi:10.1016/j.jes.2016.12.021.
- [55] J.H. Sinfelt, Bifunctional Catalysis, *Advances in Chemical Engineering*. 5 (1964) 37–74. doi:10.1016/S0065-2377(08)60006-X.
- [56] Y.J. Pagán-Torres, J. Lu, E. Nikolla, A.C. Alba-Rubio, Well-Defined Nanostructures for Catalysis by Atomic Layer Deposition, 2017. doi:10.1016/B978-0-12-805090-3.00017-6.
- [57] M. Xu, D.W. Goodman, A. Bhattacharyya, Catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether (DME) over Pd/Cab-O-Sil catalysts, *Applied Catalysis A: General*. 149

- (1997) 303–309. doi:10.1016/S0926-860X(96)00276-1.
- [58] G.J. Hutchings, Promotion in heterogeneous catalysis: A topic requiring a new approach?, *Catalysis Letters*. 75 (2001) 1–12. doi:10.1023/A:1016784122682.
- [59] R.A. van Santen, Chemical basis of metal catalyst promotion, *Surface Science*. 251–252 (1991) 6–11. doi:10.1016/0039-6028(91)90944-N.
- [60] Y. Ma, Q. Wang, L. Zheng, Z. Gao, Q. Wang, Y. Ma, Mixed methanol / ethanol on transesterification of waste cooking oil using Mg / Al hydrotalcite catalyst, *Energy*. 107 (2016) 523–531. doi:10.1016/j.energy.2016.04.066.
- [61] P. Arpentinier, F. Basile, P. Del Gallo, G. Fornasari, D. Gary, V. Rosetti, A. Vaccari, Role of the hydrotalcite-type precursor on the properties of CPO catalysts, 99 (2005) 99–104. doi:10.1016/j.cattod.2004.09.028.
- [62] Z. Abdelsadek, M. Sehailia, D. Halliche, V.M. Gonzalez-Delacruz, J.P. Holgado, K. Bachari, A. Caballero, O. Cherifi, In-situ hydrogasification/regeneration of NiAl-hydrotalcite derived catalyst in the reaction of CO₂ reforming of methane: A versatile approach to catalyst recycling, *Journal of CO₂ Utilization*. 14 (2016) 98–105. doi:10.1016/j.jcou.2016.03.004.
- [63] C.E. Daza, J. Gallego, F. Mondragón, S. Moreno, R. Molina, High stability of Ce-promoted Ni/Mg-Al catalysts derived from hydrotalcites in dry reforming of methane, *Fuel*. 89 (2010) 592–603. doi:10.1016/j.fuel.2009.10.010.
- [64] K. Wang, J. Ma, Z. Yao, W. Zhang, S. Komarneni, Synthesis and photocatalytic properties of new ternary Ni – Fe – Cr hydrotalcite-like compounds, *Ceramics International*. 42 (2016) 15981–15988. doi:10.1016/j.ceramint.2016.07.103.
- [65] B.Y.A.J. Smith, Some Mixed Metal Oxides of Perovskite Structure Inorganic Chemistry Research Laboratories, Imperial College, London, S. W. England, (1960) 2–5. doi:10.1107/S0365110X60001540.
- [66] N. Tien-thao, H. Alamdari, S. Kaliaguine, Characterization and reactivity of nanoscale La (Co , Cu) O₃ perovskite catalyst precursors for CO hydrogenation, 181 (2019) 2006–2019. doi:10.1016/j.jssc.2007.11.016.
- [67] G.A.O. Jing, J.I.A. Li-shan, F. Wei-ping, L.I. Qing-biao, S. Hao, Methanation of carbon dioxide over the LaNiO₃ perovskite catalysts activated under the reactant stream, *Journal of Fuel Chemistry and Technology*. 37 (2009) 573–577. doi:10.1016/S1872-5813(10)60008-4.
- [68] N. Kumar, Z. Wang, S. Kanitkar, Methane reforming over Ni-based pyrochlore catalyst : deactivation studies for different reactions, *Applied Petrochemical Research*. (2016). doi:10.1007/s13203-016-0166-x.
- [69] C.R. Stanek, L. Minervini, R.W. Grimes, Nonstoichiometry in A₂B₂O₇ Pyrochlores, 98 (2002) 2792–2798.
- [70] N. Kumar, S. Kanitkar, Z. Wang, D. Haynes, D. Shekhawat, J.J. Spivey, Dry reforming of methane with isotopic gas mixture over Ni-based pyrochlore catalyst, *International Journal of Hydrogen Energy*. 44 (2019) 4167–4176. doi:10.1016/j.ijhydene.2018.12.145.
- [71] R.H. Jones, A.T.A. Z. D. Waller, A.K. Cheetham, J.M. Thomas, Catalytic conversion of methane to synthesis gas over europium iridate, Eu₂Ir₂O₇: An in situ study by x-ray diffraction and mass spectrometry, *Catalysis Letters*. 8 (1991) 169–174.
- [72] M.A. Sainz, A.D. Mazzoni, E.F. Aglietti, A. Caballero, Thermochemical stability of spinel (MgO · Al₂O₃) under strong reducing conditions, 86 (2004) 399–408. doi:10.1016/j.matchemphys.2004.04.007.
- [73] H.A.A. and R.J. S. K. Jesudoss, J. Judith Vijaya, P. Iyyappa Rajan, K. Kaviyarasu, M. Sivachidambaram, L. John Kennedy, High performance multifunctional green Co₃O₄ spinel nanoparticles: photodegradation of textile dye effluents, catalytic hydrogenation

- of nitro-aromatics and antibacterial potential, *Photochemical & Photobiological Sciences*. (2017). doi:10.1039/C7PP00006E.
- [74] K. Stangeland, D. Yosef, Y. Ding, Z. Yu, Mesoporous manganese-cobalt oxide spinel catalysts for CO₂ hydrogenation to methanol, *Journal of CO₂ Utilization*. 32 (2019) 146–154. doi:10.1016/j.jcou.2019.04.018.
- [75] S.P. Padi, L. Shelly, E.P. Komarala, S. Hayun, B.A. Rosen, Coke-free methane dry reforming over nano-sized NiO-CeO₂ solid solid solution after exsolution, *Catalysis Communications*. (2019) 105951. doi:10.1016/j.catcom.2020.105951.
- [76] J. Wang, G. Li, Z. Li, C. Tang, Z. Feng, H. An, H. Liu, A highly selective and stable ZnO-ZrO₂ solid solution catalyst for CO₂ hydrogenation to methanol, (2017) 1–11.
- [77] K. Tomishige, Y. Furusawa, Y. Ikeda, M. Asadullah, K. Fujimoto, CeO₂ – ZrO₂ solid solution catalyst for selective synthesis of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide, 76 (2001) 71–74.
- [78] K. Tomishige, Y. Chen, K. Fujimoto, Studies on Carbon Deposition in CO₂ Reforming of CH₄ over Nickel – Magnesia Solid Solution Catalysts, 103 (1999) 91–103.
- [79] L. Lietti, C. Cristiani, G. Groppi, P. Forzatti, Preparation, characterization and reactivity of Me-hexaaluminate (Me = Mn, Co, Fe, Ni, Cr) catalysts in the catalytic combustion of NH₃-containing gasified biomasses, 59 (2000) 191–204.
- [80] X. Min, M. Fang, Z. Huang, Y. Liu, C. Tang, T. Qian, X. Wu, Synthesis and luminescence properties of nitrided lanthanum magnesium hexaluminate LaMgAl₁₁O₁₉ phosphors, *Ceramics International*. 40 (2014) 4535–4539. doi:10.1016/j.ceramint.2013.08.129.
- [81] D. Duprez, A. Baylet, S. Royer, P. Mare, High catalytic activity and stability of Pd doped hexaaluminate catalysts for the CH₄ catalytic combustion, 77 (2008) 237–247. doi:10.1016/j.apcatb.2007.07.031.
- [82] I. Kahina, Reformage sec du méthane sur des catalyseurs à base d'hexa-aluminates, Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou, 2013.
- [83] U. Sikander, S. Sufian, M.A. Salam, A review of hydrotalcite based catalysts for hydrogen production systems, *International Journal of Hydrogen Energy*. 42 (2017) 19851–19868. doi:10.1016/j.ijhydene.2017.06.089.
- [84] C. Forano, U. Costantino, V. Prévot, C.T. Gueho, Layered double hydroxides (LDH), 2013. doi:10.1016/B978-0-08-098258-8.00025-0.
- [85] G. Centi, S. Perathoner, Catalysis by layered materials: A review, 107 (2008) 3–15. doi:10.1016/j.micromeso.2007.03.011.
- [86] Z.P. Xu, J. Zhang, M.O. Adebajo, H. Zhang, C. Zhou, Catalytic applications of layered double hydroxides and derivatives, *Applied Clay Science*. 53 (2011) 139–150. doi:10.1016/j.clay.2011.02.007.
- [87] V. Rives, D. Carriazo, C. Martín, Heterogeneous Catalysis by Polyoxometalate-Intercalated Layered Double Hydroxides, 2010. doi:10.1007/978-1-4419-6670-4.
- [88] N. Aider, Etudes des Matériaux Mesoporeux Appliqués à la Réaction de Knoevenagel, Moumoud Mammeri Tizi-Ouzou, 2015.
- [89] E. Manasse, *Atti Soc Toscana Sc Nat*, in: Proc Verb, 1915: p. 92.
- [90] G. Aminoff, B. Broome, On the formation of double hydroxides between divalent and trivalent metals., *Kungl. Svenska. Vetenskaps Handel*. 9 (1930) 23–37.
- [91] W. von Feitknecht, On the formation of double hydroxides between divalent and trivalent metals., *Helvetica Chimica Acta*. 25 (1942) 555–569.
- [92] R. Allmann, The crystal structure of pyroaurite, *Acta Crystallogr. B*24. (1968) 972–979.
- [93] H.F.W. Taylor, Crystal structures of some double hydroxide minerals, *Mineral. Mag.* 37 (1969) 338–385.
- [94] A.V. F. Cavani, F. Trifiro, Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and

- applications, *Catalysis Today*. 11 (1991) 173–301.
- [95] R. Dębek, M. Motak, T. Grzybek, M. Galvez, P. Da Costa, A Short Review on the Catalytic Activity of Hydrotalcite-Derived Materials for Dry Reforming of Methane, *Catalysts*. 7 (2017) 32. doi:10.3390/catal7010032.
- [96] J.S. Valente, J. Hernandez-Cortez, M.S. Cantu, G. Ferrat, E. López-Salinas, Calcined layered double hydroxides Mg-Me-Al (Me: Cu, Fe, Ni, Zn) as bifunctional catalysts, *Catalysis Today*. 150 (2010) 340–345. doi:10.1016/j.cattod.2009.08.020.
- [97] C. Forano, T. Hibino, F. Leroux, C. Taviot-Guého, Chapter 13.1 Layered Double Hydroxides, *Developments in Clay Science*. 1 (2006) 1021–1095. doi:10.1016/S1572-4352(05)01039-1.
- [98] Christophe VAYSSE, Caractérisation structurale d'hydroxydes doubles lamellaires contenant des anions oxométallates (Mo,W) ou acrylate intercalés., 2001.
- [99] C. Forano, U. Costantino, V. Prévot, C.T. Gueho, Preparation of Layered double hydroxides (LDH), *Developments in Clay Science*. 5 (2013) 745–782. doi:10.1016/B978-0-08-098258-8.00025-0.
- [100] R.W. Cahn, P. Haasen, E.J. Kramer, *Materials Science and Technology-Vol. 3B*, Ed, (1994).
- [101] H. Megaw, *Crystal structures, A Working Approach, Studies in Physics and Chemistry*. 10 (1973).
- [102] C.A. Jouenne, *Traité de céramiques et matériaux céramiques minéraux (Ceramics treaty and mineral ceramic materials)*, Ed. Septima, Paris, France. (1990) 58–250.
- [103] D.W. Richerson, *Modern Ceramic Engineering Properties, Processing, and Use in Design-2 end Ed*, The University of Utab. (1992).
- [104] W.D. Kingery, H.K. Bowen, D.R. Uhlmann, *Introduction to ceramics*, John wiley & sons, 1976.
- [105] G. Aliprandi, M.A. Porfirione, C.A. Jouenne, D. Beruto, *Matériaux réfractaires et céramiques techniques: éléments de céramurgie et de technologie*, Septima, 1996.
- [106] S. Dey, G.C. Dhal, Catalytic conversion of carbon monoxide into carbon dioxide over spinel catalysts: An overview, *Materials Science for Energy Technologies*. 2 (2019) 575–588. doi:10.1016/j.mset.2019.06.003.
- [107] J.N. Roelofsen, R.C. Peterson, M. Raudsepp, Structural variation in nickel aluminate spinel (NiAl₂O₄), *American Mineralogist*. 77 (1992) 522–528.
- [108] I.E. Achouri, *Ingénierie d'un catalyseur spinelle Ni-Al pour le reformage à la vapeur du diesel: Analyse et Optimisation*, UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE, Québec, Canada, 2015.
- [109] E.N. Alvar, M. Rezaei, Mesoporous nanocrystalline MgAl₂O₄ spinel and its applications as support for Ni catalyst in dry reforming, *Scripta Materialia*. 61 (2009) 212–215. doi:10.1016/j.scriptamat.2009.03.047.
- [110] J. Shen, A.A.C. Reule, N. Semagina, Ni/MgAl₂O₄ catalyst for low-temperature oxidative dry methane reforming with CO₂, *International Journal of Hydrogen Energy*. 44 (2019) 4616–4629. doi:10.1016/j.ijhydene.2019.01.027.
- [111] N. Habibi, Y. Wang, H. Arandiyani, M. Rezaei, Effect of substitution by Ni in MgAl₂O₄ spinel for biogas dry reforming, *International Journal of Hydrogen Energy*. 42 (2017) 24159–24168. doi:10.1016/j.ijhydene.2017.07.222.
- [112] S. Katheria, G. Deo, D. Kunzru, Rh-Ni/MgAl₂O₄ catalyst for steam reforming of methane: Effect of Rh doping, calcination temperature and its application on metal monoliths, *Applied Catalysis A: General*. 570 (2019) 308–318. doi:10.1016/j.apcata.2018.11.021.
- [113] A. Azizzadeh Fard, R. Arvaneh, S.M. Alavi, A. Bazyari, A. Valaei, Propane steam reforming over promoted Ni-Ce/MgAl₂O₄ catalysts: Effects of Ce promoter on the

- catalyst performance using developed CCD model, *International Journal of Hydrogen Energy*. 44 (2019) 21607–21622. doi:10.1016/j.ijhydene.2019.06.100.
- [114] R. Jalali, M. Rezaei, B. Nematollahi, M. Baghalha, Preparation of Ni/MeAl₂O₄-MgAl₂O₄ (Me=Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mg) nanocatalysts for the syngas production via combined dry reforming and partial oxidation of methane, *Renewable Energy*. 149 (2020) 1053–1067. doi:10.1016/j.renene.2019.10.111.
- [115] N. Sahli, C. Petit, A.C. Roger, A. Kiennemann, S. Libs, M.M. Bettahar, Ni catalysts from NiAl₂O₄ spinel for CO₂ reforming of methane, *Catalysis Today*. 113 (2006) 187–193. doi:10.1016/j.cattod.2005.11.065.
- [116] P. Nagamony, K. Chattopadhyay, B. Jeyadevan, Mixed Spinel Structure in Nanocrystalline NiFe₂O₄, (2001). doi:10.1103/PhysRevB.63.184108.
- [117] Y.H. Huang, S.F. Wang, A.P. Tsai, S. Kameoka, Reduction behaviors and catalytic properties for methanol steam reforming of Cu-based spinel compounds CuX₂O₄ (X=Fe, Mn, Al, La), *Ceramics International*. 40 (2014) 4541–4551. doi:10.1016/j.ceramint.2013.08.130.
- [118] J. Xu, R. Xi, X. Xu, Y. Zhang, X. Feng, X. Fang, X. Wang, A₂B₂O₇ pyrochlore compounds: A category of potential materials for clean energy and environment protection catalysis, *Journal of Rare Earths*. (2020). doi:10.1016/j.jre.2020.01.002.
- [119] D. Pakhare, C. Shaw, D. Haynes, D. Shekhawat, J. Spivey, Effect of reaction temperature on activity of Pt- and Ru-substituted lanthanum zirconate pyrochlores (La₂Zr₂O₇) for dry (CO₂) reforming of methane (DRM), *Journal of CO₂ Utilization*. 1 (2013) 37–42. doi:10.1016/j.jcou.2013.04.001.
- [120] F. Xiuzhong, L. Jie, N. Kaiwen, Z. Xianhua, D. Yanfeng, X. Xianglan, W. Xiang, L. Wenming, L. Changqing, Z. Wufeng, Dry reforming of methane on active and coke resistant Ni / Y₂Zr₂O₇ catalysts treated by dielectric barrier discharge plasma, *Journal of Energy Chemistry*. (2016). doi:10.1016/j.jechem.2016.06.002.
- [121] S. Weng, H. Hsieh, C. Lee, Hydrogen production from oxidative steam reforming of ethanol on nickel-substituted pyrochlore phase catalysts, *International Journal of Hydrogen Energy*. (2016) 1–12. doi:10.1016/j.ijhydene.2016.11.181.
- [122] Y. Ma, X. Wang, X. You, J. Liu, J. Tian, X. Xu, Nickel-Supported on La₂Sn₂O₇ and La₂Zr₂O₇ Pyrochlores for Methane Steam Reforming : Insight into the Difference between Tin and Zirconium in the B Site of the Compound, *330013* (2014) 3366–3376. doi:10.1002/cctc.201402551.
- [123] H. Peng, Y. Ma, W. Liu, X. Xu, X. Fang, J. Lian, X. Wang, C. Li, W. Zhou, P. Yuan, Methane dry reforming on Ni / La₂Zr₂O₇ treated by plasma in different atmospheres, *Journal of Energy Chemistry*. 24 (2015) 416–424. doi:10.1016/j.jechem.2015.06.015.
- [124] M. Zang, C. Zhao, Y. Wang, S. Chen, A review of recent advances in catalytic combustion of VOCs on perovskite-type catalysts, *Journal of Saudi Chemical Society*. 23 (2019) 645–654. doi:10.1016/j.jscs.2019.01.004.
- [125] Z.N. Garba, W. Zhou, M. Zhang, Z. Yuan, A review on the preparation, characterization and potential application of perovskites as adsorbents for wastewater treatment, *ECSN*. (2019) 125474. doi:10.1016/j.chemosphere.2019.125474.
- [126] E. Abdul, R. Assirey, Perovskite synthesis , properties and their related biochemical and industrial application, *Saudi Pharmaceutical Journal*. 27 (2019) 817–829. doi:10.1016/j.jsps.2019.05.003.
- [127] A. Teymouri, Etude des proprietes catalytiques de perovskites ABO₃ (A= Ba, Sr, Ca; B= Ti, Zr, Sn) en couplage oxydant du methane, *Strasbourg 1*, 1994.
- [128] W. Yong, J. Suk, E. Cheol, K. Young, E. Hyup, J. Sung, Reduced perovskite LaNiO₃ catalysts modified with Co and Mn for low coke formation in dry reforming of methane, *Applied Catalysis A, General*. 575 (2019) 198–203. doi:10.1016/j.apcata.2019.02.029.

- [129] H. Najjar, J. Lamonier, O. Mentre, Combustion synthesis of $\text{LaMn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_{3+d}$ ($0 < x < 1$): tuning catalytic properties for methane deep oxidation, (2013). doi:10.1039/c2cy20645e.
- [130] J. Guo, H. Lou, Y. Zhu, X. Zheng, La-based perovskite precursors preparation and its catalytic activity for CO_2 reforming of CH_4 , 57 (2003) 4450–4455. doi:10.1016/S0167-577X(03)00341-0.
- [131] O. Uyi, H. Dina, R. Abdul, Syngas production via methane dry reforming: A novel application of SmCoO_3 perovskite catalyst, Journal of Natural Gas Science and Engineering. 37 (2017) 435–448. doi:10.1016/j.jngse.2016.11.060.
- [132] M. Parvary, Promotion of active nickel catalysts in methane dry reforming reaction by aluminum addition, 2 (2001) 357–362.
- [133] Z. Wang, J. Lin, R. Wang, K. Wei, Ammonia synthesis over ruthenium catalyst supported on perovskite type BaTiO_3 , CATCOM. 32 (2013) 11–14. doi:10.1016/j.catcom.2012.11.024.
- [134] Z. Wang, C. Wang, S. Chen, Y. Liu, Co e Ni bimetal catalyst supported on perovskite-type oxide for steam reforming of ethanol to produce hydrogen, International Journal of Hydrogen Energy. 39 (2014) 5644–5652. doi:10.1016/j.ijhydene.2014.01.151.
- [135] K. Urasaki, K. Tokunaga, Y. Sekine, M. Matsukata, E. Kikuchi, Production of hydrogen by steam reforming of ethanol over cobalt and nickel catalysts supported on perovskite-type oxides, 9 (2008) 600–604. doi:10.1016/j.catcom.2007.04.007.
- [136] P. Macedo, G.P. Figueredo, R.L.B.A. Medeiros, A.S. De Oliveira, R.M. Braga, M.A.F. Melo, D.M.A. Melo, A comparative study of dry reforming of methane over nickel catalysts supported on perovskite-type LaAlO_3 and commercial $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, (2018) 1–16. doi:10.1016/j.ijhydene.2018.04.224.
- [137] B. Wan, J. Hyeng, G. Sik, S. Pil, J. Han, The novel perovskite-type Ni-doped $\text{Sr}_{0.92}\text{Y}_{0.08}\text{TiO}_3$ as a reforming biogas ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2$) for H_2 production, Applied Energy. (2017) 0–1. doi:10.1016/j.apenergy.2017.07.105.
- [138] K. Teramura, T. Tanaka, M. Kani, T. Hosokawa, T. Funabiki, Selective photo-oxidation of neat cyclohexane in the liquid phase over $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 208 (2004) 299–305. doi:10.1016/S1381-1169(03)00544-2.
- [139] I.E. Wachs, The generality of surface vanadium oxide phases in mixed oxide catalysts, Applied Catalysis A: General. 391 (2011) 36–42. doi:10.1016/j.apcata.2010.08.048.
- [140] A. Bellifa, D. Lahcene, Y.N. Tchenar, A. Choukchou-Braham, R. Bachir, S. Bedrane, C. Kappenstein, Preparation and characterization of 20 wt.% $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ catalyst oxidation of cyclohexane, Applied Catalysis A: General. 305 (2006) 1–6. doi:10.1016/j.apcata.2006.01.010.
- [141] S. El-Korso, I. Rekkab, A. Choukchou-Braham, S. Bedrane, L. Pirault-Roy, C. Kappenstein, Synthesis of vanadium oxides 5 wt.% $\text{VO}_2\text{-M}_x\text{O}_y$ by sol-gel process and application in cyclohexene epoxidation, Bulletin of Materials Science. 35 (2012) 1187–1194. doi:10.1007/s12034-012-0397-0.
- [142] T.Y. Nesrine, Synthèse et caractérisation des oxydes mixtes $\text{M}_x\text{O}_y\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Cu}, \text{V}$) et de 5% $\text{RuO}_2/\text{V}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$. Application à l'oxydation du cyclohexane, Université de Tlemcen, 2013.
- [143] S. Pengpanich, V. Meeyoo, T. Rirksomboon, K. Bunyakiat, Catalytic oxidation of methane over $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ mixed oxide solid solution catalysts prepared via urea hydrolysis, 234 (2002) 221–233.
- [144] M. Ozawa, Role of cerium–zirconium mixed oxides as catalysts for car pollution: A short review 1, 277 (1998) 886–890.
- [145] G. Mallikarjun, T. V Sagar, S. Swapna, N. Raju, P. Chandrashekar, N. Lingaiah, Hydrogen rich syngas production by bi-reforming of methane with CO_2 over Ni

- supported on CeO₂-SrO mixed oxide catalysts, *Catalysis Today*. (2020) 1–7. doi:10.1016/j.cattod.2020.01.005.
- [146] J. Ni, L. Chen, J. Lin, M. Karl, Z. Wang, S. Kawi, High performance of Mg e La mixed oxides supported Ni catalysts for dry reforming of methane: The effect of crystal structure, *International Journal of Hydrogen Energy*. (2013) 1–12. doi:10.1016/j.ijhydene.2013.08.041.
- [147] G. Wu, X. Wang, B. Chen, J. Li, N. Zhao, W. Wei, Y. Sun, Fluorine-modified mesoporous Mg – Al mixed oxides : Mild and stable base catalysts for O -methylation of phenol with dimethyl carbonate, 329 (2007) 106–111. doi:10.1016/j.apcata.2007.06.031.
- [148] M. Schneider, U. Rodemerck, S. Sokolov, Low-temperature CO₂ reforming of methane over Ni supported on ZnAl mixed metal oxides, 2 (2017) 0–8. doi:10.1016/j.ijhydene.2017.01.013.
- [149] P. Kirszensztejn, A. Szymkowiak, P. Marciniak, A. Martyła, R. Przekop, Texture of Al₂O₃-SnO₂ binary oxides system obtained via sol – gel chemistry, 245 (2003) 159–166. doi:10.1016/S0926-860X(02)00651-8.
- [150] A.P. Ferreira, D. Zanchet, R. Rinaldi, U. Schuchardt, S. Damyanova, J.M.C. Bueno, *Applied Catalysis A : General Effect of the CeO₂ content on the surface and structural properties of CeO₂ – Al₂O₃ mixed oxides prepared by sol – gel method*, 388 (2010) 45–56. doi:10.1016/j.apcata.2010.08.033.
- [151] S. Ali, X. Wu, Z. Zuhra, Y. Ma, Y. Abbas, B. Jin, R. Ran, Cu-Mn-Ce mixed oxides catalysts for soot oxidation and their mechanistic chemistry, *Applied Surface Science*. 512 (2020) 145602. doi:10.1016/j.apsusc.2020.145602.
- [152] J. Hao, J. Wang, Q. Wang, Y. Yu, S. Cai, F. Zhao, *Applied Catalysis A : General Catalytic oxidation of cyclohexane over Ti – Zr – Co catalysts*, 368 (2009) 29–34. doi:10.1016/j.apcata.2009.08.007.
- [153] L. Zhou, J. Xu, H. Miao, F. Wang, X. Li, Catalytic oxidation of cyclohexane to cyclohexanol and cyclohexanone over Co₃O₄ nanocrystals with molecular oxygen, 292 (2005) 223–228. doi:10.1016/j.apcata.2005.06.018.
- [154] D.L.A. Choukchou-braham, C.K.L. Pirault-roy, Synthesis , characterization and activity in cyclohexene epoxidation of V₂O₅ – TiO₂ anatase xerogel, (2012) 637–642. doi:10.1007/s10971-012-2895-3.
- [155] H. Zhao, H. Li, Z. Pan, F. Feng, Y. Gu, J. Du, Y. Zhao, Design of CeMnCu ternary mixed oxides as soot combustion catalysts based on optimized Ce/Mn and Mn/Cu ratios in binary mixed oxides, “*Applied Catalysis B, Environmental.*” (2019) 118422. doi:10.1016/j.apcatb.2019.118422.
- [156] Z. Shi, Q. Tan, D. Wu, Ternary copper-cerium-zirconium mixed metal oxide catalyst for direct CO₂ hydrogenation to methanol, *Materials Chemistry and Physics*. (2018). doi:10.1016/j.matchemphys.2018.08.038.
- [157] C.A. Geiger, *Solid solutions : Background , history and scientific perspective*, (2014).
- [158] E. Ruckenstein, Y.H. Hu, Combination of CO₂ Reforming and Partial Oxidation of Methane over NiO / MgO Solid Solution Catalysts, 5885 (1998) 1744–1747.
- [159] M. Sugiura, Oxygen storage materials for automotive catalysts : ceria-zirconia solid solutions, 7 (2003) 77–87.
- [160] R. Zanganeh, M. Rezaei, A. Zamaniyan, Preparation of nanocrystalline NiO – MgO solid solution powders as catalyst for methane reforming with carbon dioxide: Effect of preparation conditions, *ADVANCED POWDER TECHNOLOGY*. (2014). doi:10.1016/j.appt.2014.02.015.
- [161] F. Wang, L. Xu, J. Yang, J. Zhang, L. Zhang, H. Li, Y. Zhao, H.X. Li, K. Wu, G.Q. Xu, W. Chen, Enhanced catalytic performance of Ir catalysts supported on ceria-based solid

- solutions for methane dry reforming reaction, *Catalysis Today*. 281 (2017) 295–303. doi:10.1016/j.cattod.2016.03.055.
- [162] V. Danghyan, A. Kumar, A. Mukasyan, E.E. Wolf, An active and stable NiOMgO solid solution based catalysts prepared by paper assisted combustion synthesis for the dry reforming of methane, *Applied Catalysis B: Environmental*. 273 (2020) 119056. doi:10.1016/j.apcatb.2020.119056.
- [163] L. Atzori, M.G. Cutrufello, D. Meloni, C. Cannas, D. Gazzoli, R. Monaci, M.F. Sini, Highly active NiO-CeO₂ catalysts for synthetic natural gas production by CO₂ methanation, *Catalysis Today*. 299 (2018) 183–192. doi:10.1016/j.cattod.2017.05.065.
- [164] L. Zhang, M. Xiao, Z. Gao, H. Ma, L. Bao, CO removal via selective methanation over the catalysts Ni/ZrO₂ prepared with reduction by the wet H₂-rich gas, *International Journal of Hydrogen Energy*. (2018) 1–10. doi:10.1016/j.ijhydene.2018.06.173.
- [165] P. Saikia, J. Saikia, S. Sarmah, N.B. Allou, R.L. Goswamee, Mesoporous oxidic holey nanosheets from Zn-Cr LDH synthesized by soft chemical etching of Cr³⁺ and its application as CO₂ hydrogenation catalyst, *Journal of CO₂ Utilization*. 21 (2017) 40–51. doi:10.1016/j.jcou.2017.06.017.
- [166] R.K. Singha, A. Yadav, A. Shukla, Z. Iqbal, C. Pendem, K. Sivakumar, R. Bal, Promoting Effect of CeO₂ and MgO for CO₂ Reforming of Methane over Ni-ZnO Catalyst, (2016) 3075–3085. doi:10.1002/slct.201600685.
- [167] U. Costantino, F. Marmottini, M. Sisani, T. Montanari, G. Ramis, G. Busca, M. Turco, G. Bagnasco, Cu-Zn-Al hydrotalcites as precursors of catalysts for the production of hydrogen from methanol, *Solid State Ionics*. 176 (2005) 2917–2922. doi:10.1016/j.ssi.2005.09.051.
- [168] A. Venugopal, J. Palgunadi, J.K. Deog, O.S. Joo, C.H. Shin, Hydrotalcite derived Cu-Zn-Cr catalysts admixed with γ -Al₂O₃ for single step dimethyl ether synthesis from syngas: Influence of hydrothermal treatment, *Catalysis Today*. 147 (2009) 94–99. doi:10.1016/j.cattod.2009.03.003.
- [169] J.S. Valente, J. Hernandez-Cortez, M.S. Cantu, G. Ferrat, E. López-Salinas, Calcined layered double hydroxides Mg-Me-Al (Me: Cu, Fe, Ni, Zn) as bifunctional catalysts, *Catalysis Today*. 150 (2010) 340–345. doi:10.1016/j.cattod.2009.08.020.
- [170] R.S. Da Cruz, M.M. De Dauch, U. Schuchardt, R. Kumar, Synthesis, characterization and catalytic properties of a chromium silicate xerogel, *Studies in Surface Science and Catalysis*. 130 B (2000) 1037–1042. doi:10.1016/S0167-2991(00)80335-3.
- [171] M. Cherian, M.S. Rao, W.T. Yang, J.M. Jehng, A.M. Hirt, G. Deo, Oxidative dehydrogenation of propane over Cr₂O₃/Al₂O₃ and Cr₂O₃ catalysts: Effects of loading, precursor and surface area, *Applied Catalysis A: General*. 233 (2002) 21–33. doi:10.1016/S0926-860X(02)00132-1.
- [172] Z. Wu, J. Deng, S. Xie, H. Yang, X. Zhao, K. Zhang, H. Lin, H. Dai, G. Guo, Mesoporous Cr₂O₃-supported Au-Pd nanoparticles: High-performance catalysts for the oxidation of toluene, *Microporous and Mesoporous Materials*. 224 (2016) 311–322. doi:10.1016/j.micromeso.2015.11.061.
- [173] B.Y. Jibril, N.O. Elbashir, S.M. Al-Zahrani, A.E. Abasaheed, Oxidative dehydrogenation of isobutane on chromium oxide-based catalyst, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. 44 (2005) 835–840. doi:10.1016/j.cep.2004.08.013.
- [174] Z.A.A.-O.A.M.R.H.S. Ahmed Aouissi, Hoceine Bayahia, Dehydrogenation of ethylbenzene in presence of carbon dioxide over supported Fe₂O₃-Cr₂O₃ mixed oxides catalysts Dehydrogenation of Ethylbenzene in Presence of Carbon Dioxide, *Asian Journal of Chemistry*. 26 (2014) 504–508. doi:10.14233/ajchem.2014.15601.
- [175] S.D. Neelapala, H. Dasari, Catalytic soot oxidation activity of Cr-doped Ceria (Ce_{1-x}Cr_xO_{2- δ}) synthesized by sol-gel method with organic additives, *Materials Science for*

- Energy Technologies. 1 (2018) 155–159. doi:10.1016/j.mset.2018.06.009.
- [176] T. Montini, M. Melchionna, M. Monai, P. Fornasiero, *Fundamentals and Catalytic Applications of CeO₂-Based Materials*, American Chemical Society. 116 (2016) 5987–6041. doi:10.1021/acs.chemrev.5b00603.
- [177] H. Ay, D. Üner, Dry reforming of methane over CeO₂ supported Ni, Co and Ni–Co catalysts, “*Applied Catalysis B, Environmental*.” 179 (2015) 128–138. doi:10.1016/j.apcatb.2015.05.013.
- [178] S. Xu, X. Yan, X. Wang, Catalytic performances of NiO–CeO₂ for the reforming of methane with CO₂ and O₂, 85 (2006) 2243–2247. doi:10.1016/j.fuel.2006.03.022.
- [179] Z. Abdelsadek, M. Sehailia, D. Halliche, V.M. Gonzalez-delacruz, J.P. Holgado, In-situ hydrogasi fication / regeneration of NiAl-hydrotalcite derived catalyst in the reaction of CO₂ reforming of methane : A versatile approach to catalyst recycling, 14 (2016) 98–105. doi:10.1016/j.jcou.2016.03.004.
- [180] Z. Yang, W. Hu, N. Zhang, Y. Li, Y. Liao, Facile synthesis of ceria–zirconia solid solutions with cubic–tetragonal interfaces and their enhanced catalytic performance in diesel soot oxidation, *Journal of Catalysis*. 377 (2019) 98–109. doi:10.1016/j.jcat.2019.06.029.
- [181] Y. Wei, J. Liu, Z. Zhao, Y. Chen, C. Xu, A. Duan, Highly Active Catalysts of Gold Nanoparticles Supported on Three- Dimensionally Ordered Macroporous LaFeO₃ for Soot Oxidation **, (2011) 2374–2377. doi:10.1002/ange.201006014.
- [182] R. Prasad, S.V. Singh, A review on catalytic oxidation of soot emitted from diesel fuelled engines, *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 8 (2020) 103945. doi:10.1016/j.jece.2020.103945.
- [183] D.R. Tree, K.I. Svensson, Soot processes in compression ignition engines, 33 (2007) 272–309. doi:10.1016/j.pecs.2006.03.002.
- [184] S. Liu, X. Wu, W. Liu, W. Chen, R. Ran, M. Li, D. Weng, Soot oxidation over CeO₂ and Ag / CeO₂ : Factors determining the catalyst activity and stability during reaction, *JOURNAL OF CATALYSIS*. 337 (2016) 188–198. doi:10.1016/j.jcat.2016.01.019.
- [185] J.P.A. Neeft, T.X. Nijhuis, E. Smakman, M. Makkee, J.A. Moulijn, Kinetics of the oxidation of diesel soot, 76 (1997) 1129–1136.
- [186] E. Aneggi, C. De Leitenburg, A. Trovarelli, On the role of lattice / surface oxygen in ceria – zirconia catalysts for diesel soot combustion, *Catalysis Today*. 181 (2012) 108–115. doi:10.1016/j.cattod.2011.05.034.
- [187] A.G.-G. I. Atribak, A. Bueno-López*, Role of yttrium loading in the physico-chemical properties and soot combustion activity of ceria and ceria – zirconia catalysts, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 300 (2009) 103–110. doi:10.1016/j.molcata.2008.10.043.
- [188] A. Rangaswamy, P. Sudarsanam, B.M. Reddy, Rare earth metal doped CeO₂-based catalytic materials for diesel soot oxidation at lower temperatures, *Journal of Rare Earths*. 33 (2015) 1162–1169. doi:10.1016/S1002-0721(14)60541-X.
- [189] K. Shimizu, H. Kawachi, A. Satsuma, Study of active sites and mechanism for soot oxidation by silver-loaded ceria catalyst, “*Applied Catalysis B, Environmental*.” 96 (2010) 169–175. doi:10.1016/j.apcatb.2010.02.016.
- [190] J.P.A. Neeft, M. Makkee, J.A. Moulijn, Metal oxides as catalysts for the oxidation of soot, *The Chemical Engineering Journal*. 64 (1996) 295–302.
- [191] R. Dębek, Novel catalysts for chemical CO₂ utilization, University of Pierre and Marie Curie, 2016.
- [192] W. Li, H. Wang, X. Jiang, J. Zhu, Z. Liu, X. Guo, C. Song, A short review of recent advances in CO₂ hydrogenation to hydrocarbons over heterogeneous catalysts., *RSC Advances*. 8 (2018) 7651–7669. doi:10.1039/C7RA13546G.

- [193] I. Fechete, J.C. Vedrine, Nanoporous Materials as New Engineered Catalysts for the Synthesis of Green Fuels, (2015) 5638–5666. doi:10.3390/molecules20045638.
- [194] G. Busca, Preparation of Solid Catalysts, in: Heterogeneous Catalytic Materials, 2014: pp. 9–22. doi:10.1016/B978-0-444-59524-9.00002-X.
- [195] G. Huang, C. Lu, H. Yang, Chapter 3 - Magnetic Nanomaterials for Magnetic Bioanalysis, Elsevier Inc., 2019. doi:10.1016/B978-0-12-814497-8.00003-5.
- [196] F. Pinna, Supported metal catalysts preparation, 41 (1998) 129–137.
- [197] A.J.M. Araújo, V.D. Silva, A.R.O. Sousa, J.P.F. Grilo, T.A. Simões, D.A. Macedo, R.M. Nascimento, C.A. Paskocimas, Battery-like behavior of Ni-ceria based systems: Synthesis, surface defects and electrochemical assessment, *Ceramics International*. 45 (2019) 7157–7165. doi:10.1016/j.ceramint.2018.12.222.
- [198] S. Kumar, Y.J. Kim, B.H. Koo, C.G. Lee, Structural and magnetic properties of Ni doped CeO₂ nanoparticles, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 10 (2010) 7204–7207.
- [199] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli, Surface area and pore texture of catalysts, 41 (1998) 207–219.
- [200] P. Jiang, J. Zhao, Y. Han, X. Wang, Y. Pei, Z. Zhang, Y. Liu, J. Ren, Highly Active and Dispersed Ni/Al₂O₃ Catalysts for CO Methanation Prepared by the Cation – Anion Double-Hydrolysis Method: Effects of Zr, Fe, and Ce Promoters, (2019). doi:10.1021/acs.iecr.9b00002.
- [201] M. Zhang, F. Yu, J. Li, K. Chen, Y. Yao, P. Li, M. Zhu, Y. Shi, Q. Wang, X. Guo, Two-Dimensional Ni/MgAl Layered Double Oxide with Enhanced Oxygen Vacancies via Flash Nanoprecipitation, (n.d.). doi:10.3390/catal8090363.
- [202] T.A. Le, T.W. Kim, S.H. Lee, E.D. Park, Effects of Na content in Na/Ni/SiO₂ and Na/Ni/CeO₂ catalysts for CO and CO₂ methanation, *Catalysis Today*. 303 (2018) 159–167. doi:10.1016/j.cattod.2017.09.031.
- [203] X. Liu, Y. Zuo, L. Li, X. Huang, G. Li, Heterostructure NiO/Ce_{1-x}Ni_xO₂: synthesis and synergistic effect of simultaneous surface modification and internal doping for superior catalytic performance, *RSC Advances*. 4 (2014) 6397–6406. doi:10.1039/C3RA44186E.
- [204] O. Gokcekaya, K. Ueda, T. Narushima, T. Nakano, Using HAADF-STEM for atomic-scale evaluation of incorporation of antibacterial Ag atoms in a β -tricalcium phosphate structure, *Nanoscale*. 12 (2020) 16596–16604. doi:10.1039/D0NR04208K.
- [205] A.R. González, Y.J.O. Asencios, E.M. Assaf, J.M. Assaf, Dry reforming of methane on Ni – Mg – Al nano-spheroid oxide catalysts prepared by the sol – gel method from hydrotalcite-like precursors, *Applied Surface Science*. 280 (2013) 876–887. doi:10.1016/j.apsusc.2013.05.082.
- [206] G. Busca, U. Costantino, T. Montanari, G. Ramis, C. Resini, M. Sisani, Nickel versus cobalt catalysts for hydrogen production by ethanol steam reforming: Ni-Co-Zn-Al catalysts from hydrotalcite-like precursors, *International Journal of Hydrogen Energy*. 35 (2010) 5356–5366. doi:10.1016/j.ijhydene.2010.02.124.
- [207] X. Zhang, C. Yang, Y. Zhang, Y. Xu, Ni-Co catalyst derived from layered double hydroxides for dry reforming of methane, *International Journal of Hydrogen Energy*. 40 (2015) 16115–16126. doi:10.1016/j.ijhydene.2015.09.150.
- [208] O.D. Pavel, D. Tichit, I.C. Marcu, Acido-basic and catalytic properties of transition-metal containing Mg-Al hydrotalcites and their corresponding mixed oxides, *Applied Clay Science*. 61 (2012) 52–58. doi:10.1016/j.clay.2012.03.006.
- [209] A. Serrano-Lotina, A.J. Martin, M.A. Folgado, L. Daza, Dry reforming of methane to syngas over La-promoted hydrotalcite clay-derived catalysts, *International Journal of Hydrogen Energy*. 37 (2012) 12342–12350. doi:10.1016/j.ijhydene.2012.06.041.
- [210] P. Taylor, B.A.A.L. Van Setten, M. Makkee, J.A. Moulijn, Science and technology of

- catalytic diesel particulate filters, (2007) 37–41. doi:10.1081/CR-120001810.
- [211] M. Bueno-López, A.; Moulijn, J.A.; Krishna, K.; Makkee, Potential rare earth modified CeO₂ catalysts for soot oxidation I. Characterisation and catalytic activity with O₂, 75 (2007) 189–200. doi:10.1016/j.apcatb.2007.04.010.
- [212] B.R. Stanmore, J.F. Brilhac, P. Gilot, The oxidation of soot : a review of experiments , mechanisms and models, 39 (2001) 2247–2268.
- [213] J. Bueno-López, A.; Krishna, K.; Makkee, M.; Moulijn, Enhanced soot oxidation by lattice oxygen via La³⁺-doped CeO₂, 230 (2005) 237–248. doi:10.1016/j.jcat.2004.11.027.
- [214] N. Guillén-hurtado, A. Bueno-lópez, A. García-garcía, Catalytic performances of ceria and ceria-zirconia materials for the combustion of diesel soot under NO_x / O₂ and O₂ . Importance of the cerium precursor salt, “Applied Catalysis A, General.” 437–438 (2012) 166–172. doi:10.1016/j.apcata.2012.06.028.
- [215] Z. Hu, S. Qiu, Y. You, Y. Guo, Y. Guo, L. Wang, W. Zhan, G. Lu, Hydrothermal synthesis of NiCeOx nanosheets and its application to the total oxidation of propane, Applied Catalysis B: Environmental. 225 (2018) 110–120. doi:10.1016/j.apcatb.2017.08.068.
- [216] Y.L. Wang, M. Chen, J. Xu, Y. Cao, H.H. Fan, Highly Selective Ce–Ni–O Catalysts for Efficient Low Temperature Oxidative Dehydrogenation of Propane, (2009) 350–354. doi:10.1007/s10562-009-9977-z.
- [217] T.A. Le, M.S. Kim, S.H. Lee, T.W. Kim, E.D. Park, CO and CO₂ methanation over supported Ni catalysts, Catalysis Today. 293–294 (2017) 89–96. doi:10.1016/j.cattod.2016.12.036.
- [218] S. Takenaka, T. Shimizu, K. Otsuka, Complete removal of carbon monoxide in hydrogen-rich gas stream through methanation over supported metal catalysts, International Journal of Hydrogen Energy. 29 (2004) 1065–1073. doi:10.1016/j.ijhydene.2003.10.009.
- [219] I. Chemistry, Structure / activity relationships in coprecipitated nickel-alumina catalysts using CO₂ adsorption and methanation, 145 (1996) 185–193.
- [220] Y. Zeng, H. Ma, H. Zhang, W. Ying, D. Fang, Ni-Ce-Al composite oxide catalysts synthesized by solution combustion method: Enhanced catalytic activity for CO methanation, Fuel. 162 (2015) 16–22. doi:10.1016/j.fuel.2015.08.046.

Annexes

Annexe 01 : Les différentes applications du CO₂

