



**République Algérienne Démocratique et Populaire**  
**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**  
**Université Abderrahmane MIRA-Bejaïa**  
**Faculté de Technologie**  
**Département de Génie des Procédés**

**MÉMOIRE**  
**Présenté par**

**Melle YATAGHANE Farida**

**Pour l'obtention du diplôme de**

**MAGISTER**

**Filière : Génie des Procédés**

**Option : Génie Chimique**

**Thème**

**Préparation et caractérisation des catalyseurs à base d'oxydes  
métalliques.**

**Application : Conversion du CO<sub>2</sub>**

Soutenu le : ../ ../2012

Devant le jury composé de :

<b>Mme F. AISSANI</b>	<b>Professeur</b>	Univ. A. MIRA- Bejaïa	Président
<b>Mr M. BERKANI</b>	<b>M.C.A</b>	Univ. A. MIRA- Bejaïa	Examineur
<b>Mr N. BEZZI</b>	<b>Professeur</b>	Univ. A. MIRA- Bejaïa	Examineur
<b>Mr A. SOUALAH</b>	<b>M.C.A</b>	Univ. A. MIRA- Bejaïa	Rapporteur

## **Résumé**

Ce présent travail consiste à étudier la réaction d'hydrogénation de dioxyde de carbone en hydrocarbures sur une série de catalyseurs à base d'oxydes métalliques supportés sur de l'alumine ( $\text{Fe-ZnO/Al}_2\text{O}_3$ ) et sur un catalyseur hybride ( $\text{Fe-ZnO/Al}_2\text{O}_3 + \text{HZSM-5}$ ).

Les solides sont préparés par co-précipitation avec différents pourcentages massiques et caractérisés par différentes méthodes à savoir : DRX, TPR, ICP, MEB, IRTF et l'adsorption de l'azote à 77 K et testés en réaction catalytique.

Les caractérisations révèlent que la phase présente dans FZA (50/50) et FZA (70/30) est la magnétite qui est la phase active et que les solides sont mésoporeux.

Les résultats de la réaction montrent que la conversion du  $\text{CO}_2$  est importante sur le catalyseur hybride avec un taux de 47% comparé à ceux des catalyseurs oxydes qui ne dépassent pas les 23% et le produit majoritaire est le méthane mais avec des faibles rendements en hydrocarbures et méthanol.

**Mots clés :** Hydrogénation du  $\text{CO}_2$ , Catalyseur, Oxyde métallique, Hydrocarbures

## **Abstract**

In our work, we have studied the reaction of carbon dioxide hydrogenation to hydrocarbons on a metal oxide based catalysts supported on alumina (Fe-ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and on a hybrid catalyst with zeolite (Fe-ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + HZSM-5).

The catalysts were prepared with co-precipitation method with different mass percent and characterized by different method: DRX, TPR, ICP, MEB, IRTF and adsorption of N<sub>2</sub> at 77 K and then tested for the catalytic reaction.

The characterizations exhibit that the magnetite phase (active phase) is observed on FZA (50/50) and FZA (70/30) and that the solids are mesoporous.

The results about the reaction show that the conversion is important for the hybrid catalyst with a rate of 43% compared to others solids and the major product is methane with weak percents of light hydrocarbons and methanol.

**Key words:** CO<sub>2</sub> hydrogenation, Catalyst, Metallic oxide, Hydrocarbons

## *Remerciements*

Avant tout, je tiens à remercier le seigneur tout puissant de m'avoir permis de mener à bien ce travail, de m'avoir donné la force et la volonté et de m'avoir permis de faire de mon mieux.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance et ma gratitude à mon directeur de thèse Monsieur SOUALAH Ahcène, pour m'avoir permis de préparer mon Magister dans de meilleures conditions. Tout particulièrement pour tous ses efforts, le savoir qu'il m'a transmis, sa disponibilité permanente, son soutien moral et surtout sa grande générosité.

Mes vifs remerciements à Mme AISSANI Farida, professeur à l'université de Béjaia, pour l'honneur qu'elle m'a fait en présidant le jury de ma soutenance. Je tiens également à remercier les deux examinateurs : Mr BERKANI Madjid, Maître de conférences à l'université de Bejaia et Mr BEZZI Nacer, Professeur à cette même université pour avoir pris la peine d'examiner avec rigueur ce travail.

Je tiens également à remercier mes très chers parents pour leur soutien quotidien et leur disponibilité.

Mes remerciements s'adressent également à Melle Ahouari Hania pour son aide précieuse et à toute l'équipe du laboratoire qui a apporté son soutien pour la réalisation de ce mémoire, et sans oublier Melle Bendellali Karima

*Je dédie ce modeste travail*

*D'abord à mes très chers parents pour leur soutien,*

*A mes sœurs, mes frères, mes adorables neveux et ma nièce,*

*A mon fiancé Makhlouf et sa famille,*

*A toute l'équipe du laboratoire,*

*A toutes mes amies et mes amis.*

# SOMMAIRE

# **SOMMAIRE**

**LISTE DES SYMBOLES**

**LISTE DES FIGURES**

**LISTE DES TABLEAUX**

**INTRDUCTION..... 1**

## **CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE**

<b>I. Contexte .....</b>	<b>3</b>
<b>II. Valorisation du CO<sub>2</sub> en hydrocarbures.....</b>	<b>4</b>
<b>II.1. Valorisation par voie indirecte.....</b>	<b>5</b>
<b>II.1.1. Valorisation du CO<sub>2</sub> via la production du méthanol .....</b>	<b>5</b>
<b>II.1.2. Catalyseurs de synthèse du méthanol à base de cuivre .....</b>	<b>5</b>
<b>II.1.3. Production des hydrocarbures par MTG (Methanol to gasoline).....</b>	<b>10</b>
<b>II.1.4. Valorisation du CO<sub>2</sub> via la production du CO.....</b>	<b>11</b>
<b>II.2. Valorisation par voie directe.....</b>	<b>12</b>
<b>II.2.1. Catalyseurs à base de fer .....</b>	<b>12</b>
<b>II.2.2. Catalyseurs hybrides : oxydes métalliques-zéolithes.....</b>	<b>13</b>

## **CHAPITRE II : PARTIE EXPERIMENTALE**

<b>I. Matériels et réactifs .....</b>	<b>19</b>
<b>I.1. Matériels.....</b>	<b>19</b>
<b>I.2. Réactifs.....</b>	<b>19</b>
<b>II. Préparation des catalyseurs hybrides :</b>	
<b>Fe-ZnO/<math>\gamma</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + HZSM-5 .....</b>	<b>20</b>
<b>II.1. Catalyseurs oxydes métalliques supportés</b>	
<b>(Fe-ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) .....</b>	<b>20</b>
<b>II.2. Détermination des masses des réactifs utilisés .....</b>	<b>21</b>
<b>II.3. Traitements des catalyseurs .....</b>	<b>24</b>
<b>III. Caractérisation physico-chimique des catalyseurs .....</b>	<b>25</b>
<b>III.1. Diffraction des rayons X.....</b>	<b>25</b>
<b>III.2. Analyse par réduction à température programmée .....</b>	<b>25</b>
<b>III.3. Analyse par spectrométrie basée sur les plasmas couplés par induction (Induced Couples Plasma-optical emission spectrometry : ICP-OES).....</b>	<b>26</b>
<b>III.4. Caractérisation texturale : adsorption- désorption de l'azote .....</b>	<b>27</b>
<b>III.4.1. La méthode BET .....</b>	<b>28</b>
<b>III.4.2. La méthode t-plot pour la détermination du volume poreux et la surface externe .....</b>	<b>30</b>



III.4.3. La méthode Dubinin-Raduskevich (D-R) .....	31
III.5. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) .....	32
III.6. Analyse par spectrométrie infrarouge à transformée de fourrier (IRTF).....	32
IV. Conversion du CO <sub>2</sub> en hydrocarbures.....	33

### CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

I. Caractérisation des catalyseurs .....	35
I.1. Analyse par diffraction des rayons X .....	35
I.2. Réduction en température programmée (RTP) .....	36
I.3. Analyse par spectrométrie plasma à couplage inductif (ICP).....	38
I.4. Caractérisation par adsorption- désorption de l'azote.....	39
I.1.4. Surfaces externes et volumes poreux.....	39
I.4.2 Variation de la surface BET en fonction de la teneur en Fe.....	41
I.5. Analyse par microscopie électronique à balayage .....	42
I.6. Analyse par Infra rouge à transformée de fourrier.....	45
II. Réaction catalytique : Conversion du CO <sub>2</sub> en hydrocarbures.....	46
II.1. Stabilité .....	47
II.2. Sélectivité .....	50
II.2.1. Distribution massique des hydrocarbures en fonction de la conversion du CO <sub>2</sub> .....	48
II.2.2. Rendements du méthanol et du CO .....	50
II.3. Activité.....	52

<b>II.3.1. Rendements des produits pour FZA (50/50) et FZA (70/30).....</b>	<b>52</b>
<b>II.3.2. L'effet de l'ajout de la zéolithe.....</b>	<b>54</b>
<b>II.3.3. La distribution d'Anderson-Flory-Schulz .....</b>	<b>55</b>
<b>II.3.4. Les probabilités de croissance des chaînes .....</b>	<b>56</b>
<b>III. Désactivation des catalyseurs.....</b>	<b>59</b>
<b>Conclusion et perspectives .....</b>	<b>61</b>

## LISTE DES SYMBOLES

<b>BET</b>	Brunauer-Emmit et Teller
<b>MEB</b>	Microscopie électronique à balayage
<b>DRX</b>	Diffraction des rayons X
<b>IRTF</b>	Infra-rouge à transformée de fourrier
<b>RTP</b>	Réduction à température programmée
<b>ICP</b>	Induced coupled plasma
<b>FZA (10/90)</b>	Catalyseur Fe-ZnO/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> de rapport 10/90
<b>FZA (30/70)</b>	Catalyseur Fe-ZnO/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> de rapport 30/70
<b>FZA (50/50)</b>	Catalyseur Fe-ZnO/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> de rapport 50/50
<b>FZA (70/30)</b>	Catalyseur Fe-ZnO/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> de rapport 70/30
<b>FZA (90/10)</b>	Catalyseur Fe-ZnO/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> de rapport 90/10
<b>C<sub>1</sub></b>	Méthane
<b>C<sub>2</sub></b>	Hydrocarbures à deux carbones
<b>C<sub>3</sub></b>	Hydrocarbures à trois carbones
<b>C<sub>4+</sub></b>	Hydrocarbures à quatre carbones et plus
<b>MeOH</b>	Méthanol
<b>ASF</b>	Distribution d'Anderson- Schulz and Flory
<b>WGS</b>	Water gaz shift
<b>RWGS</b>	Reverse water gaz shift
<b>MTG</b>	Methanol to gasoline
<b>MTO</b>	Methanol to olefins
<b>CFC</b>	Chlorofluocarbures
<b>SiC</b>	Carborundum

<b>SV</b>	Vitesse spatiale
<b>FT</b>	Réaction de Fischer-Tropsch
<b>iC8</b>	Iso- octanes
<b>MTBE</b>	Méthyl-tert-butyl-éther
<b>DME</b>	Diméthyléther
<b>g.cat</b>	Gramme de catalyseur
<b>O/P</b>	Rapport oléfines/ paraffines

## LISTE DES FIGURES

<b>Figure 1 : Dispositif expérimental pour la préparation des catalyseurs .....</b>	<b>21</b>
<b>Figure 2 : Profil de TPR pour un oxyde métallique .....</b>	<b>26</b>
<b>Figure 3 : Dispositif de fonctionnement de l'ICP .....</b>	<b>27</b>
<b>Figure 4 : Isotherme d'adsorption du catalyseur FZA (30/70) .....</b>	<b>28</b>
<b>Figure 5 : Transformée linéaire BET du catalyseur FZA (10-90) .....</b>	<b>29</b>
<b>Figure 6 : Représentation t-plot du FZA (10-90) .....</b>	<b>30</b>
<b>Figure 7 : Représentation D-R du catalyseur FZA (10-90).....</b>	<b>32</b>
<b>Figure 8 : Diffractogrammes des différents catalyseurs .....</b>	<b>35</b>
<b>Figure 9 : Diffractogrammes des différents catalyseurs après agrandissement .....</b>	<b>36</b>
<b>Figure 10 : Profils TPR des catalyseurs.....</b>	<b>37</b>
<b>Figure 11: Isothermes d'adsorption des différents catalyseurs : (a) : FZA (10/90), (b) : FZA (30/70), (c) : FZA (50/50), (d) : FZA (70/30), (e) : FZA (90/10) .....</b>	<b>40</b>
<b>Figure 12: Variation de la surface BET en fonction de la teneur en Fe .....</b>	<b>42</b>
<b>Figure 13 : Micrographie du catalyseur FZA (30/70) .....</b>	<b>43</b>
<b>Figure 14: Micrographie du catalyseur FZA (50/50) .....</b>	<b>43</b>
<b>Figure 15 : Micrographie du catalyseur FZA (70/30) .....</b>	<b>43</b>

<b>Figure 16 : Micrographie du catalyseur FZA (10/90) .....</b>	<b>44</b>
<b>Figure 17 : Micrographie du catalyseur FZA (90/10) .....</b>	<b>44</b>
<b>Figure 18 : Micrographie de l'alumine <math>\gamma</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> .....</b>	<b>44</b>
<b>Figure 19 : Spectres infrarouge des différents catalyseurs .....</b>	<b>45</b>
<b>Figure 20 : Spectres infrarouge des différents .....</b>	<b>46</b>
<b>Figure 21 : Conversions du CO<sub>2</sub> en fonction du temps de réaction pour FZA (50/50) et FZA (70/30) .....</b>	<b>47</b>
<b>Figure 22 : Rendements en hydrocarbures en fonction de la conversion du CO<sub>2</sub> pour FZA (50/50) .....</b>	<b>49</b>
<b>Figure 23: Rendements en hydrocarbures en fonction de la conversion du CO<sub>2</sub> pour FZA (70/30) .....</b>	<b>49</b>
<b>Figure 24 : Rendements en méthanol et en CO en fonction de la conversion du CO<sub>2</sub> pour FZA (50/50) .....</b>	<b>50</b>
<b>Figure 25 : Rendements en méthanol et en CO en fonction de la conversion du CO<sub>2</sub> pour FZA (70/30) .....</b>	<b>51</b>
<b>Figure 26 : Distribution massique des produits pour FZA (50/50) et FZA (70/30) .....</b>	<b>53</b>
<b>Figure 27 : Distribution massique des produits pour FZA (50/50), FZA (70/30) et FZA (70/30) + HZSM-5 .....</b>	<b>55</b>
<b>Figure 28 : Probabilité de croissance des chaines de C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub> pour FZA (50/50) .....</b>	<b>57</b>
<b>Figure 29 : Probabilité de croissance des chaines de C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub> pour FZA (70/30) .....</b>	<b>58</b>

**Figure 30 : Probabilité de croissance des chaines de C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub> pour FZA (70/30)  
+HZSM-5 .....58**

## **LISTE DES TABLEAUX**

<b>Tableau 1 : Masses des sels pour différentes compositions .....</b>	<b>22</b>
<b>Tableau 2 : Masses d'oxydes et d'alumine pour différents pourcentages .....</b>	<b>23</b>
<b>Tableau 3 : Analyse et conditions chromatographiques .....</b>	<b>34</b>
<b>Tableau 4 : Nomenclature des catalyseurs .....</b>	<b>34</b>
<b>Tableau 5 : Composition des catalyseurs oxydes métalliques .....</b>	<b>38</b>
<b>Tableau 6 : Volumes poreux et surfaces externes des catalyseurs.....</b>	<b>41</b>
<b>Tableau 7 : Rendements des produits pour FZA (50/50) et FZA (70/30) .....</b>	<b>52</b>
<b>Tableau 8 : Rendements des produits pour FZA (70/30) et FZA (70/30) + HZSM-5 .....</b>	<b>54</b>
<b>Tableau 9 : Valeurs des coefficients de probabilité de croissance des chaines de carbone .....</b>	<b>59</b>
<b>Tableau 10 : Taux de carbone et d'hydrogène et le rapport (H/C) dans différents catalyseurs.....</b>	<b>59</b>



# Introduction

## Introduction

Le 20<sup>ème</sup> siècle a été caractérisé par une croissance de la consommation d'énergie, chargée d'alimenter la production industrielle et la croissance économique mondiale. Cette consommation énergétique s'est appuyée en grande partie sur les combustibles fossiles : le charbon, le pétrole et le gaz. Cependant, les réactions de combustion s'accompagnent entre autres de dégagement de gaz carbonique CO<sub>2</sub>. Ce rejet est estimé annuellement à environ 20 milliards de tonnes dans l'air, provoquant ainsi une augmentation rapide et inquiétante de sa concentration dans l'atmosphère. En conséquence, les risques de remontée du niveau marin, de raréfaction des ressources en eau, de la désertification, de la sécheresse sont probables [1].

Le traitement de ce rejet fait appel à une chaîne d'étapes spécifiques : production, séparation/enrichissement, condensation, transport et stockage ou valorisation. Les émissions produites sont un mélange complexe de gaz carbonique mais aussi de vapeur d'eau, d'azote, d'oxygène... qu'il convient, dans un premier temps, d'enrichir ou, mieux encore, de séparer. Afin de minimiser les volumes et les coûts de transport, il est nécessaire de compresser le gaz [2,3].

Le captage et le stockage de ce gaz dans des anciens gisements de gaz ou de pétrole est une des voies envisageables. Toutefois, après avoir stocké, ce CO<sub>2</sub>, il serait intéressant de pouvoir le transformer en produits valorisables tels que les carburants et/ou des produits de base pour la pétrochimie.

Certaines études ont montré que la réaction de transformation du CO<sub>2</sub> en hydrocarbures était possible sur des catalyseurs bifonctionnels hybrides oxydes/zéolithes [4,5]. Cette conversion peut être réalisée par une réaction apparentée au Fisher Tropsch :



Les produits intéressants sont l'éthylène (oligomérisation, synthèse de polystyrène), le propène (fabrication de plastiques, cumène, phénol et acétone), les butènes (synthèse du méthyl-tert-butyl-éther (MTBE), oligomérisation, alkylation pour produire des iC<sub>8</sub> pour l'essence) et les composés plus lourds C<sub>5</sub><sup>+</sup> qui pourraient après séparation être directement introduits dans les carburants.

Certaines études ont montré que la réaction directe d'hydrogénation du CO<sub>2</sub> en hydrocarbures était possible sur des catalyseurs hybrides qui possèdent une fonction catalyse

pour la transformation du CO<sub>2</sub> en méthanol (ou diméthyléther DME) et une fonction acide représentée par une zéolithe permettant de transformer le méthanol en hydrocarbures.

La synthèse du méthanol peut être réalisée sur des oxydes tels que : Cu-Zn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu-Zn/ZrO<sub>2</sub>, Fe-Zn/ZrO<sub>2</sub> dans des conditions de température de 200-300°C et une pression de 50 bar [6-9].

La transformation du méthanol en hydrocarbures peut être réalisée sur zéolithes (souvent HZSM-5) selon les procédés MTG (Methanol to Gasoline) pour la production d'essences à haut indice d'octane et le procédé MTO (Methanol to Olefins) pour celles d'oléfines légères C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> [6]. Fougerit et al. [10] de L'équipe « zéolithes et solides apparentés » du Laboratoire de Catalyse en Chimie Organique (LACCO, Poitiers) a notamment travaillé de nombreuses années sur le procédé MTG avec des zéolithes HZSM-5 comme catalyseurs.

En combinant les deux fonctions (métal-acide), on pourra transformer le CO<sub>2</sub> en hydrocarbures en une seule étape et par conséquent les catalyseurs hybrides oxydes/zéolithes nous semblent tout à fait appropriés.

C'est dans cet objectif que nous avons fixé notre étude relative à la préparation et la caractérisation de catalyseurs à base d'oxydes : Fe-Zn-Al mélangés avec des zéolithes de type ZSM-5. Ces catalyseurs sont appliqués à la conversion du CO<sub>2</sub> en hydrocarbures.

Notre étude est subdivisée essentiellement en trois chapitres :

Le chapitre I est consacré à des généralités portant sur la synthèse du méthanol et des hydrocarbures via l'hydrogénation du CO<sub>2</sub>, mécanismes réactionnels sur catalyseurs oxydes et l'effet des paramètres opératoires.

Dans le chapitre II, sont présentés le protocole expérimental de préparation des catalyseurs, les méthodes de caractérisation et la description des tests catalytiques.

Et enfin, le chapitre III est consacré à la présentation des résultats obtenus et leur discussion.

# Chapitre I

Etude bibliographique

## CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

### I. Contexte

Le réchauffement de l'atmosphère et des océans implique de fortes conséquences pour les humains et pour l'environnement à moyen et à long terme. On peut citer la désertification de certaines régions, la fonte des glaces polaires, l'intensification des cyclones tropicaux, la montée des eaux, le ralentissement et la modification des courants océaniques, l'acidification des océans.

La question de ce réchauffement planétaire et du risque climatique devient progressivement un paramètre incontournable de la politique énergétique mondiale. La convention des Nations unies sur le changement climatique, signée en 1992, puis la conférence de Kyoto en 1997 et celle de Copenhague en 2009, marquent un premier pas vers une volonté internationale de limiter les rejets anthropiques de gaz à effet de serre en l'occurrence le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>).

Les émissions de CO<sub>2</sub> proviennent très largement de la combustion de matières fossiles. Les décharges massives de ce gaz ne dégradent pas seulement les ressources, mais également, elles polluent l'environnement, cependant, son utilisation a reçu un intérêt considérable dans les années récentes. La croissance de la concentration de ce gaz influe fortement sur les conditions climatiques environnementales de la planète où des efforts intensifs sont fournis pour explorer les moyens possibles pour la réduction de l'émission du CO<sub>2</sub> et de son recyclage.

Pour réduire ces émissions, il est possible d'agir en amont par des procédés produisant cette molécule et c'est le principal levier d'action employé jusqu'à présent. Ainsi, des politiques visant à mieux maîtriser la consommation énergétique peuvent être mises en place où l'efficacité énergétique des procédés, des appareils et des moteurs existants peut être améliorée.

Ou bien agir en aval, et dans ce cas soit capter le CO<sub>2</sub> pour le stocker, soit le valoriser chimiquement en molécules de valeur.

## II. Valorisation du CO<sub>2</sub> en hydrocarbures

La réaction entre le CO<sub>2</sub> et l'hydrogène H<sub>2</sub> est d'intérêt théorique et pratique parce qu'elle suggère l'implication d'une molécule stable dans des réactions chimiques visées à produire des composés valorisés [11]. Cette réaction catalytique du CO<sub>2</sub> est une réaction très complexe, elle peut être utilisée soit pour la synthèse du méthanol, des hydrocarbures, des produits oxygénés mais aussi dans les synthèses organiques comme la synthèse de l'urée et des ses dérivées, la production des carbonates organiques et de l'acide salicylique.

Cette molécule peut être impliquée pour la production de l'acide carbonique selon l'équation (1) :



Pour la production d'hydrogène par reformage à sec du méthane selon l'équation (2) :



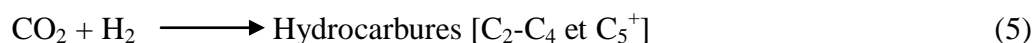
Pour la production du CO, soit par sa décomposition suivant l'équation (3) :



Soit par réaction avec l'hydrogène H<sub>2</sub> selon la réaction (4) :



Pour la production des hydrocarbures selon l'équation (5) :



Souvent, pour la synthèse des hydrocarbures à partir du CO<sub>2</sub>, des catalyseurs hybrides sont utilisés. Ils sont obtenus à partir des catalyseurs oxydes métalliques supportés ou pas et une fonction acide responsable par une zéolithe.

La valorisation de ce gaz peut s'effectuer soit par voie indirecte (production des sous-produits comme le méthanol ou le monoxyde de carbone), soit par voie directe et cela dépend des catalyseurs utilisés lors de la réaction.

## II.1. Valorisation par voie indirecte

Les hydrocarbures peuvent être produits par voie indirecte, en produisant des sous produits tels que le méthanol ou le CO suivi des réactions MTG (Methanol To Gasoil) et la réaction de Fischer-Tropsch respectivement.

### II.1.1. Valorisation du CO<sub>2</sub> via la production du méthanol

Le méthanol est l'un des produits les plus importants dans le domaine industriel, sa production a pris de l'ampleur durant ces dernières années afin de faire face à une crise énergétique des ressources pétrolières. Avant d'être synthétisé par hydrogénation du CO<sub>2</sub>, il était produit par d'autres procédés dont nous pouvons citer :

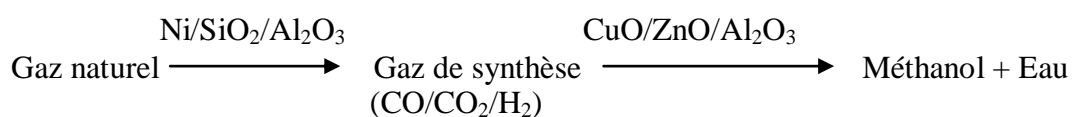
Le procédé B.A.S.F mis au point en 1923 (Badische Anilin and Soda Fabrick) qui permet de convertir un gaz de synthèse (un mélange d'oxydes de carbone (monoxyde et dioxyde) et d'hydrogène) en méthanol. Cette méthode utilise le chromate de zinc (ZnO/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) comme catalyseur, et exige des conditions de pression extrêmes allant de 30 à 100 MPa et des températures très élevées de l'ordre de 400 °C. La production moderne du méthanol a été rendue plus efficace grâce à l'utilisation de catalyseurs (en général à base de cuivre) capables d'agir à basse pression [12].

Le procédé I.C.I (Imperial chemical industrie) développé en 1967 qui a proposé un catalyseur actif de type CuO-ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, qui est actuellement le plus répandu dans l'industrie permet d'opérer à une pression comprise entre 5 et 10 bars, et à une température voisine de 240-270°C [13].

Le procédé LURGI, utilise comme réacteur de synthèse une chaudière à température constante produisant de la vapeur à 25 bars [14].

### II.1.2. Catalyseurs de synthèse du méthanol à base de cuivre

Au début, La production du méthanol s'effectue par reformage catalytique d'hydrocarbures en deux étapes :



Le méthanol est produit à partir de gaz de synthèse et en présence de faibles quantités de CO<sub>2</sub>, en faisant intervenir deux réactions :



Soit de façon globale:



Les deux réactions sont favorisées, thermodynamiquement, par une pression élevée et une faible température. Cependant, cette dernière ne doit pas être trop réduite, afin de maintenir des conditions cinétiques favorables. Les catalyseurs les plus performants, à base de cuivre, permettent d'opérer à une pression comprise entre 5 et 10 bars, et à une température voisine de 240-270°C.

Ainsi le dioxyde de carbone peut être hydrogéné en méthanol par la réaction (9):



Et comme le méthanol peut également se déshydrater en diméthyléther (DME) suivant la réaction (10) :



Ce dernier a remplacé les chlorofluocarbures (CFC) comme propulseur d'aérosols et il sert de composé de base à la production d'éthylène ou d'acétate de méthyle. De plus, il est présenté comme un alternatif plus propre au diesel. En effet, il ne contient pas de soufre et sa combustion n'émet presque pas de suies à l'inverse du diesel, peu de CO et peu d'oxydes d'azote (NO<sub>x</sub>).

Sa production industrielle s'effectue à des températures de l'ordre de 220-230°C et sous haute pression (50-100 bar), en faisant réagir un mélange issu de reformage de gaz naturel ou de charbon, constitué de 5% de CO<sub>2</sub>, et 5% de CO et d'hydrogène, sur un système catalytique de type Cu-ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [15]. Dans ces conditions, le méthanol serait majoritairement formé à partir de CO<sub>2</sub> via une espèce intermédiaire de type formiate. Le monoxyde de carbone favoriserait la réaction de conversion du gaz à l'eau (WGS) et agirait comme un récupérateur d'atomes d'oxygène à la surface du catalyseur. Certains controverses



subsistent quant au mécanisme et à la cinétique de la réaction, qui ne sont par conséquent pas encore clairement établis.

Le système catalytique Cu-ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> n'est pas optimisé pour l'hydrogénation de CO<sub>2</sub> pur en méthanol, et requiert une amélioration de sa réactivité à basse température et de sa résistance à l'eau formée. Par exemple, des matériaux à base d'oxydes de cuivre et de zinc contenant divers dopants en plus de l'alumine, tels que les oxydes ZrO<sub>2</sub>, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ou SiO<sub>2</sub>, ont permis une augmentation des performances catalytiques [16]. Ces dopants ont démontré un impact positif sur l'activité spécifique, la dispersion, et la stabilité face à la désactivation.

Plusieurs travaux ont été réalisés sur ce type de conversion catalytique du CO<sub>2</sub> en méthanol, et beaucoup de catalyseurs à base d'oxydes métalliques ont été mis en œuvre. Toyir et al. [17] ont travaillé sur des catalyseurs à base de cuivre dopés avec du gallium et supportés sur de la silice et oxyde de zinc. Leurs résultats révèlent que les catalyseurs supportés sur la silice avec des températures entre 523 et 543 K sont fortement sélectifs et stables. La sélectivité en méthanol est autour de 99% et la conversion en CO est très faible et que des quantités négligeables en hydrocarbures sont formées. Zhang et al. [18] ont étudié cette réaction avec des catalyseurs à base de cuivre supporté sur  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modifié avec la zircone. Les résultats indiquent qu'à température basse, une grande vitesse spatiale et un rapport H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> approprié sont avantageux pour la synthèse du méthanol et que l'addition de la zircone est bénéfique dans l'augmentation de la dispersion de l'espèce active créant une forte interaction entre le CuO et ZrO<sub>2</sub>, qui est responsable sur la performance du catalyseur.

Fan et al. [19] ont développé un autre type de catalyseur à base de palladium supporté sur de l'oxyde de cérium (Pd/CeO<sub>2</sub>) réduit à 500°C pour l'étude de l'hydrogénation du CO<sub>2</sub> en méthanol réalisée dans un réacteur à lit fixe sous une pression de 30 bars, une température entre 220 et 240°C, et un rapport molaire H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>=3. Ce catalyseur s'est avéré excellent pour cette réaction, avec une conversion de CO<sub>2</sub> de 3% et une sélectivité en méthanol de 90%, tandis que pour le même catalyseur mais réduit à des températures plus basses, le taux de conversion ne change pas mais une diminution de la sélectivité en méthanol jusqu'à 18% est observée. Entre autre, pour le catalyseur réduit à 500°C, en variant la température de la réaction de 200°C à 260°C, une augmentation de la conversion du CO<sub>2</sub> de 2,1% à 5,2% est observée accompagnée d'une diminution de la sélectivité en méthanol de 92,9% à 84,7%.

Arena et al. [20] ont focalisé leurs études sur des catalyseurs Cu-ZnO/ZrO<sub>2</sub> avec (Zn<sub>at</sub>/Cu<sub>at</sub>, 0-3 ; ZrO<sub>2</sub>, 42-44 wt%) et d'une surface S<sub>BET</sub> entre 120- 180 m<sup>2</sup>/g pour l'hydrogénation du

CO<sub>2</sub> en méthanol sous une température entre 433 et 533 K et une pression entre 10 et 30 bars. Leurs résultats ont révélé qu'à des basses pressions, les systèmes présentent des comportements catalytiques similaires avec une augmentation de la conversion du CO<sub>2</sub> de 4% à 14% et une diminution de la sélectivité en méthanol de 63 à 17%, alors que pour une pression égale à 30 bars, la conversion du CO<sub>2</sub> augmentait de 6% à 18 % impliquant une diminution moins importante de la sélectivité en méthanol de 73% à 45% , les travaux de Jia et al. [21] ont été portés sur des catalyseurs pré-réduits de formule LaCr<sub>0,5</sub>Cu<sub>0,5</sub>O<sub>3</sub> pour la production du méthanol à partir du CO<sub>2</sub> dans un réacteur à lit fixe sous une pression de 20 bars, une température entre 250 et 300°C, un rapport molaire H<sub>2</sub> / CO<sub>2</sub> =3 et une vitesse spatiale GHSV = 9000 ml/h.g. Leurs résultats montrent que le produit majoritaire est le méthanol et une production minimale des sous-produits : le méthane et le CO.

Les recherches dans ce contexte ne s'arrêtent pas là, Sahibzada et al. [22] ont étudié l'effet de palladium sur des catalyseurs à base Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour la synthèse du méthanol via la réaction CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>. Les tests catalytiques sur les catalyseurs imprégnés ou mélangés physiquement sont réalisés dans un réacteur à recyclage interne sous une pression P= 50 bars, une température T= 250°C et un rapport molaire H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 4. Il s'est avéré que l'addition de palladium par mélange physique au catalyseur à base de cuivre augmente la conversion du CO<sub>2</sub>, qu'à des hauts débits, la sélectivité en méthanol varie de 58% dans le cas du Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à 65% dans le cas de Pd-Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Les catalyseurs à base de cuivre ont été l'objet d'énormes travaux dont nous pouvons citer : les catalyseurs binaires CuO/ZnO et CuO/ZrO<sub>2</sub> et ternaires ; obtenus par ajout d'un troisième composant (nitrates de zinc, nitrates de zircon, alumine, silice, oxyde de titane, silice-alumine et graphite), étudiés par Amenomiya et al. [23], pour la réaction catalytique sous une pression de 50 bars, une température de 240°C. Les résultats révèlent que le catalyseur Cu/ZrO<sub>2</sub> particulièrement celui avec 40% wt en CuO montre les plus fortes conversions de CO<sub>2</sub> et sélectivité en méthanol. En ce qui concerne les catalyseurs ternaires obtenus par addition de l'un des composants cités auparavant au catalyseur CuO/ZrO<sub>2</sub> (40/ 60), tous les ajouts diminuent la sélectivité en méthanol sauf le graphite qui n'a pas d'effet promotionnel sur l'activité, et que l'alumine augmente la conversion du CO<sub>2</sub>.

Les résultats obtenus pour des catalyseurs de type Cu/ZnO préparés par co-précipitation en variant les conditions opératoires, où les précurseurs présentant différentes structures, sont obtenus à des ratios différents de Cu/Zn allant de 30/70 à 70/30, sont exposés à travers les travaux de Fujita et al. [24]. L'hydrogénation du CO<sub>2</sub> est réalisée dans un réacteur à écoulement sous la pression atmosphérique et un rapport molaire CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> = 1/9. Il s'est avéré que le catalyseur obtenu à partir du précurseur aurichalcite présente une forte activité et sélectivité en méthanol (> 55%) à différents ratios de Cu/Zn et une meilleure performance vis-à-vis la réaction.

Le catalyseur classique Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> préparé par une nouvelle méthode de co-précipitation a été l'objet de recherche de Hong et al.[25], dans un micro réacteur tubulaire à lit fixe sous une pression de 20 bars, une température entre 180 et 300°C, un rapport molaire H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>= 3 et une vitesse spatiale de 3600 ou 7200 h<sup>-1</sup>. Les résultats obtenus pour des basses vitesses de gaz montrent les plus hautes conversions du CO<sub>2</sub> mais une faible sélectivité en méthanol, et également, que les catalyseurs préparés par cette nouvelle méthode présentent une meilleure sélectivité en méthanol (32%) comparé aux catalyseurs conventionnels (19%), et que leurs performances catalytiques augmentent avec l'augmentation de la concentration de la gélatine dans les solides, tandis que Barrault et al. [26] ont étudié L'hydrogénation du dioxyde de carbone en méthanol en présence de catalyseurs à base de molybdène supportés ou massiques préparés par imprégnation ou coprécipitation Cu/Mo, Cu/Mo/Zn et Cu/Zn pour comparaison, dans un réacteur isotherme à lit fixe sous une pression totale de 40 bars, un rapport molaire H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>= 3, un débit total de réactifs de 13 L.h<sup>-1</sup> et une température comprise entre 220 et 320°C. Les résultats révèlent que le système Mo/ZnO est plus actif et plus sélectif et que l'augmentation de la température de réduction a un effet important sur la sélectivité en méthanol (varie de 5 à 15 %), et que l'optimisation de la méthode de préparation a montré que les systèmes Mo/Zn avaient une activité significative, alors que les catalyseurs Cu/Zn, moins actifs, étaient plus sélectifs. L'étude du catalyseur ternaire Cu/Mo/Zn, au contact duquel le mélange CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> peut être transformé très sélectivement en méthanol.

Melian-Cabrera et al. [27], ont étudié l'hydrogénation du CO<sub>2</sub> sur des catalyseurs Cu-ZnO(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (Cu : Zn : Al=55 :30 :1), préparé par co-précipitation et calciné à 623K dopés avec du palladium à 5 et 10%. La réaction catalytique réalisée dans un réacteur continu à lit fixe sous une pression P=40 bars, une gamme de température variant entre 433-473K, un rapport molaire H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>= 3 et un temps de contact W/F=0,2 g h/mol, produit essentiellement du méthanol et de l'eau avec du CO seulement à des températures supérieures à 453°C, et

aussi l'incorporation du Pd augmente la conversion du CO<sub>2</sub> en méthanol à toutes les températures étudiées.

Bourzutschky et al. [28], ont étudié l'hydrogénation du CO<sub>2</sub> sur des catalyseurs Cu/SiO<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cu/SiO<sub>2</sub>, Cu/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu/MnO<sub>2</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et NaOx/Cu. La réaction est effectuée dans un micro-réacteur continu. Le mélange gazeux (H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>=3) est d'abord pré-réduit avec de l'hydrogène à 523K pendant 6h, puis mis en réaction à T= 473-573K et P=9-17 bars pour 4 heures. Les majeurs produits sont le méthanol et le méthane, et l'ajout de La à Cu/SiO<sub>2</sub> croit la formation du méthanol mais pas celle des autres produits.

Baiker et al. [29] ont clairement démontré que les métaux suivants Cu, Ag et Au supportés sur du ZrO<sub>2</sub> sont catalytiquement actifs pour la synthèse du méthanol à partir du CO<sub>2</sub>, conduisant à des sélectivités appréciables et cela dépendant de la nature du support.

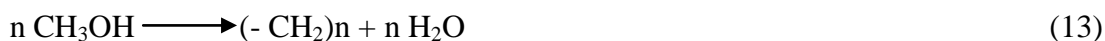
Les hydrocarbures sont ensuite produits à partir de la réaction MTG (Methanol To Gasoline) ou MTO (Methanol To Olefins).

### II.1.3. Production des hydrocarbures par MTG (Methanol to Gasoline)

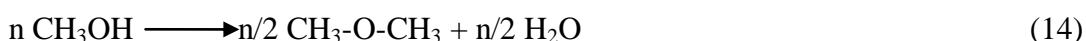
Le dioxyde de carbone peut être hydrogéné en hydrocarbures en combinant la réaction de synthèse du méthanol, qui est exothermique, et la réaction MTG (Methanol to gasoline) [8, 30], souvent sur des catalyseurs hybrides, mis au point et développé par la société Mobil.



La réaction (8) peut être écrite de façon générale :



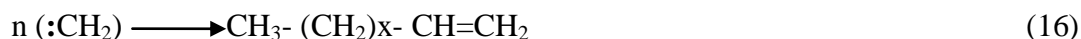
La conversion fait intervenir une première réaction équilibrée de déshydratation du méthanol en diméthyléther.



Le diméthyléther est ensuite transformé en biradical :CH<sub>2</sub> sur un catalyseur de type zéolite



:CH<sub>2</sub> donnerait naissance alors à des oléfines et à des mélanges d'hydrocarbures de toutes familles

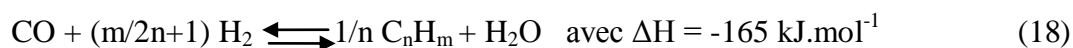
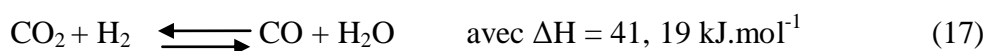


Bien qu'une transformation directe du CO<sub>2</sub> soit possible, il est généralement réduit en CO dans une première étape via la réaction inverse de la conversion du gaz à l'eau (RWGS), avant d'être hydrogéné en hydrocarbures via la réaction de Fischer-Tropsch [31].

#### II.1.4. Valorisation du CO<sub>2</sub> via la production du CO

Plusieurs études ont reporté que l'hydrogénation du CO<sub>2</sub> en hydrocarbures sur les métaux du groupe VIII procède en deux étapes ; la réduction partielle du CO<sub>2</sub> avec le H<sub>2</sub> en CO par la RWGS (Reverse Water Gaz Shift) suivie de la réaction de Fischer Tropsch ou bien l'hydrogénation du CO.

Les réactions qui mettent en évidence ce phénomène sont citées ci-après



Pour la première réaction de la RWGS (Reverse Water Gaz Shift), la formation de l'eau comme un sous produit est inévitable, qui a un effet inhibiteur sur le métal actif durant la réaction [32, 33].

La synthèse Fischer Tropsch est une importante technologie dans la production des carburants liquides propres, produits chimiques précieux, mélanges d'hydrocarbures ramifiés ou linéaires et des produits oxygénés à partir de la gazéification du charbon ou de la biomasse et la rénovation de gaz naturel ou d'autres composés contenant du carbone [34-36] et elle offre une possibilité de conversion d'un mélange d'hydrogène et du monoxyde de carbone en hydrocarbures propres sans soufre en un unique mécanisme [37- 39].

## II.2. Valorisation par voie directe

La production des hydrocarbures via le CO<sub>2</sub> par voie directe est un grand challenge, elle permet d'obtenir des fractions essences ou gasoil en une seule étape, d'où plusieurs recherches ont été élaborées et réalisées afin de trouver le bon catalyseur pour ce type de réaction :

### II.2.1. Catalyseurs à base de fer

Ando et al. [40], ont étudié les catalyseurs Fe-Cu préparés par co-précipitation pour l'hydrogénation catalytique du CO<sub>2</sub> effectuée dans un réacteur continu à lit fixe en acier pré-réduits avec un gaz (1% vol de H<sub>2</sub> dans N<sub>2</sub>) à 250°C sous pression atmosphérique pendant 12h. Après introduction d'un mélange de gaz (25 vol% de CO<sub>2</sub> dans H<sub>2</sub>) à 250°C, la pression est augmentée jusqu'à 50 bars, ensuite la température est graduellement augmentée jusqu'à 400°C. Le dioxyde de carbone est hydrogéné en monoxyde de carbone et hydrocarbures à 400°C sur Fe-Cu et le méthanol est également produit mais avec un rendement infime. Lorsque le fer pur et l'oxyde de cuivre sont utilisés sous ces conditions, ils présentent une faible activité comparée à celle obtenue à partir de Fe-Cu et le produit principal est le méthane. La conversion du CO<sub>2</sub> est aux alentours de 40% pour tous les catalyseurs. Quand le ratio Cu /Fe ≤ 0,11, les oléfines sont formées lors de la réaction.. Les hydrocarbures et l'oxyde de carbone sont produits à partir du CO<sub>2</sub> à 400°C sur des catalyseurs Fe-Cu contenant du sodium. Les majeures espèces de la surface du catalyseur sont Fe/O et/ou FeCO<sub>3</sub> quoi que le carbure de fer soit suggéré comme phase active pour la synthèse des hydrocarbures à partir du CO et la quantité des oléfines en produits est sensé être reliée à la basicité de la surface.

Nam et al. [41], ont étudié l'hydrogénation du dioxyde de carbone sur des catalyseurs à base de fer ; préparés par co- précipitation, calcinés à 773 K pendant 20 h et dopés par Zn, V, Cr et Mn, dans un réacteur continu à lit fixe sous une pression P=10 bars, une température T=573K, d'un rapport H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>=3 . Les travaux ont montré que le Mn et le Cr améliorent la conversion du CO<sub>2</sub> et croient la sélectivité des alcènes C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, alors que le Zn montre exceptionnellement une grande sélectivité pour les alcènes C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>. L'ajout de 10% de V décroît la conversion du CO<sub>2</sub> tandis qu'une quantité pareille de Zn, Mn et Cr augmente celle-ci ainsi que la sélectivité des alcènes. De plus, le Zn augmente significativement la sélectivité des oléfines C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>. Dans cette étude, le catalyseur (Fe/Zn : 90/10) montre la plus haute conversion du CO<sub>2</sub> et une grande sélectivité pour la formation des oléfines. Cependant, pour

un rapport  $Fe/Zn < 1$ , la conversion du  $CO_2$  et la sélectivité des oléfines sont réduites et l'inverse est vrai.

Gurram et al. [42], La conversion catalytique du  $CO_2$  sur des catalyseurs  $Fe-K/Al_2O_3-MgO$  préparés par co-précipitation et calcinés à 773K pendant 8h est étudiée dans un réacteur continu à lit fixe. Le mélange de gaz ( $H_2/CO_2=3$ ) est pré-réduit avec du  $H_2$  à 723K pendant 24h puis la réaction est réalisée sous une pression  $P=10$  bars, une température  $T=573K$  pendant 24 h. Les résultats obtenus indiquent que la sélectivité pour les oléfines  $C_2-C_5$  croit avec l'augmentation de  $MgO$  jusqu'à 20% de masse et diminue au-delà de cette valeur.

Dry et al. [43], ont reporté qu'une diminution de la sélectivité du méthane avec une amélioration de la chimisorption est observée sur des catalyseurs à base de fer dopés par des métaux alcalins supportés sur  $SiO_2$  pour une réaction catalytique réalisée à  $T= 573^\circ C$ ,  $P=10$  bars. Également, pour tous les échantillons, la formation des oléfines  $C_3$  et  $C_4$  est dominante comparée aux paraffines correspondantes. Cependant, la quantité l'oléfine  $C_2$  est minime comparé à sa paraffine.

Fujiwara et al. [44], ont étudié la conversion catalytique du  $CO_2$  par des catalyseurs  $Cu-Zn-Cr$ -zéolithe, préparés suivant la méthode d'Adkins, sous les conditions suivantes  $P=50$  bars,  $T=400^\circ C$ ,  $(H_2/CO_2)=3$ . La réaction est effectuée dans un réacteur continu à lit fixe où le mélange gazeux est d'abord pré-réduit avec du  $H_2$  à  $400^\circ C$  pendant 12h et ensuite injecté dans le réacteur pour une durée d'une heure. Le produit prédominant est le monoxyde de carbone, le meilleur rendement en méthanol est obtenu à  $300^\circ C$  sur le  $Cu-Zn-Cr$  et celui des hydrocarbures à  $400^\circ C$  sur le  $Cu-Zn-Cr$ -zéolithe. L'addition de 1% de  $Cu$  à  $Cu-Zn-Cr$  croit le rendement en hydrocarbure et la sélectivité d'éthylène tandis qu'un surplus diminue ces derniers.

### **II.2.2.Catalyseurs hybrides : oxydes métalliques-zéolithes**

L'hydrogénation du  $CO_2$  en hydrocarbures par l'intermédiaire du méthanol a été également étudiée par Inui et al. [5], sur des catalyseurs  $Pd-Na$  modifié  $Cu-Cr-Zn/H-ZSM-5$  préparés par précipitation testés dans un réacteur continu sous les conditions suivantes : un rapport molaire  $H_2/CO_2=2,7$ , un intervalle de température entre 220 et  $320^\circ C$  et une pression variant entre 20 et 50 bars. Après réaction, un rendement en hydrocarbures est de 71,8% pour les  $C_2-C_7$  et de 28,2% pour le méthane.



Dorner et al. [45], ont étudié la conversion du  $\text{CO}_2$  sur des catalyseurs  $\text{Fe/Mn-Al}_2\text{O}_3$  préparés par imprégnation humide dopés par Cérium dans un réacteur agité fermé où le catalyseur est d'abord pré-réduit par  $\text{CO}$  à 563K pendant 48h. Un mélange gazeux ( $\text{H}_2/\text{CO}_2=3$ ) est introduit dans le réacteur sous une pression  $P=14$  bars,  $T=563\text{K}$ . Il est remarqué que l'addition de  $\text{Ce}$  au catalyseur mène à une amélioration marginale de la conversion du  $\text{CO}_2$  et la sélectivité des produits pour un pourcentage de 2% massique en  $\text{Ce}$ , au-delà de cette valeur, une perte de 14% sur le rendement des produits  $\text{C}_2\text{-C}_5$  est observée. L'ajout du  $\text{Ce}$  aux catalyseurs à base de fer n'a pas de grand effet sur la conversion du  $\text{CO}_2$  en hydrocarbures [46].

Nam et al. [47], ont étudié la performance des catalyseurs  $\text{Fe/MY-zéolite}$  ( $M= \text{Li, K, Rb, H, Na}$ ) préparés par imprégnation et calcinés à  $753^\circ\text{C}$  pour la conversion du  $\text{CO}_2$  dans un réacteur continu à lit fixe sous une pression  $P=10$  bars, une température  $T=573\text{K}$ , et un rapport molaire  $\text{H}_2/\text{CO}_2 =3$  pendant 24h. Les résultats indiquent que le catalyseur  $\text{Fe/HY}$  ( $\text{Fe}$  17% massique) convertit en majorité le  $\text{CO}_2$  en méthane et en minorité en paraffines et que la teneur oléfinique dans les hydrocarbures change suivant l'ordre :  $\text{H}<\text{Li}<\text{Na}>\text{K}>\text{Rb}$  et que la majeure partie des oléfines est constituée de  $\text{C}_3$ , alors que la formation des  $\text{C}_{5+}$  augmente légèrement dans le sens :  $\text{Li}<\text{Na}<\text{K}<\text{Rb}$  et le rapport [oléfine/hydrocarbures( $\text{C}_2\text{-C}_4$ )] croit de 60,01% vers 79,57% pour ce même ordre.

Les travaux de Rongxian et al. [48], ont été focalisés sur l'étude de l'hydrogénation du dioxyde de carbone et la formation des iso-alcanes sur des catalyseurs  $\text{Fe-Zn-M/zéolite}$  ( $M=\text{Cr, Mn, Al, Zr, La}$ ) préparés par co-précipitation et calcinés à  $400^\circ\text{C}$ . La réaction catalytique est réalisée dans un réacteur ouvert à lit fixe sous une pression de 50 bars, un rapport molaire ( $\text{H}_2/\text{CO}_2$ )=3, une température  $T=340^\circ\text{C}$  pendant 2 heures. Les résultats révèlent que l'addition d'un promoteur au catalyseur améliore la conversion du  $\text{CO}_2$ , ainsi, le catalyseur contenant  $\text{La}$  présente une sélectivité pour les iso-alcanes de 25,5% tandis qu'elle est plus de 50% pour les autres catalyseurs. Spécialement, pour le cas de  $\text{Zr}$ , la sélectivité pour les iso-alcanes et  $\text{C}_{4+}$  atteint 55,3 et 48% respectivement. L'ajout de  $\text{Cr}$  au catalyseur affecte remarquablement la conversion du  $\text{CO}_2$  et la distribution des hydrocarbures et cela en améliorant la réduction du fer qui favorise l'hydrogénation des alcènes en alcanes. Entre temps, la zéolite utilisée influe sur les sélectivités : dans le cas de  $\text{HY}$ , une haute sélectivité pour les  $\text{C}_4$  est observée (48%), tandis qu'avec les  $\text{H-ZSM-5}$  et  $\text{HM}$  les grandes sélectivités sont attribuées à  $\text{C}_3$  (47,3%) et  $\text{C}_2$  (41,7%) respectivement alors que celles des iso-alcanes diminuent.



L'étude de l'hydrogénation du  $\text{CO}_2$  réalisée par Yan et al. [49], qui repose sur l'utilisation des catalyseurs Fe-Cu-Al-(Si)-K pré-réduits dans un réacteur fermé agité sous une pression  $P=12,7$  bars, une température  $T=265^\circ\text{C}$ , un rapport molaire  $(\text{H}_2/\text{CO}_2)=3$  et  $W/F=10\text{gcat.h/mol}(\text{CO}_2+\text{H}_2)$ . Il est observé que l'addition de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  par co-précipitation à Fe-Cu-K favorise la conversion du  $\text{CO}_2$  (de 10,8 jusqu'à 15,6%) et décroît la sélectivité du CO (de 39,3 jusqu'à 22,8%), entre temps, l'addition de la silice augmente la sélectivité du méthane (21,1%) et diminue remarquablement le ratio (oléfine/paraffine) jusqu'à 0,03%. Le catalyseur Fe-Cu-Al étudié présente une bonne conversion du  $\text{CO}_2$ , des sélectivités pour CO et  $\text{CH}_4$  supérieures à 60%, et pour les hydrocarbures  $\text{C}_1\text{-C}_4$  (paraffines principalement), supérieure à 85%. L'ajout de K décroît les sélectivités pour le CO et  $\text{CH}_4$  et améliore celles pour les hydrocarbures lourds et les oléfines.

Fojimoto et al. [50], ont étudié les performances des catalyseurs Cu-Zn/DAY et Zn-Cr/DAY (DAY : zéolithe de rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=11$ ) obtenus par mélange physique pour l'hydrogénation du  $\text{CO}_2$  réalisée dans un réacteur ouvert à lit fixe. La réaction est réalisée sous une pression  $P=21$ bars, une température  $T=320^\circ\text{C}$ , un rapport molaire  $\text{H}_2/\text{CO}_2=2$ . Les résultats révèlent que le rendement en hydrocarbures pour Zn-Cr/DAY (11,2%) est trois fois supérieur à celui obtenu avec Cu-Zn/DAY (4,1%) mais une grande quantité de méthane est produite en faisant diminuer le rendement des hydrocarbures  $\text{C}_2\text{-C}_5$  au-dessous de 50%.

La conversion catalytique du  $\text{CO}_2$  a été également traitée par Dorner et al. [51], qui ont utilisé des catalyseurs Fe-Mn-K/Ce-Al dans un réacteur agité fermé sous les conditions suivantes :  $P=15$  bars,  $T=290^\circ\text{C}$ , et un rapport  $\text{H}_2/\text{CO}_2=3$ . Après réaction, les conversions du  $\text{CO}_2$  obtenues pour Fe-Mn-K/Al et Fe-Mn-K/Ce-Al sont 41,4% et 50,4% respectivement. Entre temps, la sélectivité pour le méthane diminue de 26% jusqu'à 22,9% pour les mêmes catalyseurs cités auparavant et le ratio (oléfine/paraffine) reste constant (une valeur de 4,2%)

Choi et al. [52], ont étudié la conversion du  $\text{CO}_2$  dans un lit fixe en utilisant des catalyseurs Fe-K. Ainsi, les résultats obtenus indiquent que la conversion du  $\text{CO}_2$  et le rendement en hydrocarbures augmentent avec l'accroissement de la température  $T= [250\text{-}325^\circ\text{C}]$ , la pression  $P= [5\text{-}25$  bars] et un rapport molaire  $\text{H}_2/\text{CO}_2= [2\text{-}5]$ . Cependant, ils diminuent avec l'augmentation de la vitesse spatiale, alors que les sélectivités des produits augmentent avec la pression et décroissent si les autres paramètres sont augmentés. Encore, la conversion du  $\text{CO}_2$  et le rendement des hydrocarbures augmentent avec l'augmentation de la température mais le rendement de CO décroît qui peut être expliqué par le déroulement de la

réaction FT au lieu de la RWGS. Ainsi, les optimums pour cette réaction sont :  $T=315^{\circ}\text{C}$ ,  $P=15$  bars et  $\text{H}_2/\text{CO}_2=3$ .

Souma et al. [53], ont étudié l'hydrogénation du  $\text{CO}_2$  en hydrocarbures en utilisant des terres rares, des catalyseurs hybrides et des Fe-Cu. La réaction catalytique est effectuée dans un réacteur ouvert à lit fixe sous une température  $T$  entre 200 et  $400^{\circ}\text{C}$ , une pression  $P$  entre 1 et 50 bars et un rapport molaire ( $\text{H}_2/\text{CO}_2=3$  ou 4).

L'hydrogénation catalytique sur les terres rares LaNi, LaCo, CeNi, et LaNi,X produit principalement du méthane avec une sélectivité de 95 à 99% suivant la réaction :

$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ , sur les catalyseurs hybrides Cu-Zn-Cr avec et sans zéolithe HY produit principalement du méthanol converti au diméthyléther à  $250\text{-}300^{\circ}\text{C}$  et des hydrocarbures ( $\text{C}_1\text{-C}_5$ ) avec un rendement de 16% à  $400^{\circ}\text{C}$  via méthanol, et des hydrocarbures ( $\text{C}_1\text{-C}_9$ ) sur des Fe-Cu avec un rendement de 45% à  $400^{\circ}\text{C}$ .

Fujiwara et al. [54], ont utilisé des catalyseurs composites obtenus par un mélange physique de Fe-ZnO (4 :1 molaire) et des zéolithes HY, NaY et  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  pour l'étude de l'hydrogénation du  $\text{CO}_2$  dans un réacteur continu à lit fixe de diamètre interne de 9 mm sous une température de  $350^{\circ}\text{C}$ , une pression  $P= 50$  bars, un rapport molaire  $\text{H}_2/\text{CO}_2=3$  où le catalyseur est d'abord activé sous un flux de gaz (1%  $\text{H}_2$  dans  $\text{N}_2$ ) à  $250^{\circ}\text{C}$  pendant 12 heures. Les résultats révèlent que le Fe-ZnO réagit comme un catalyseur pour la F-T et que la grande sélectivité pour les hydrocarbures avec un rapport (iso  $\text{C}_4/\text{n C}_4=5$ ) est observé pour les catalyseurs composites. Aussi, le Fe/HY produit exclusivement du monoxyde de carbone, le Fe/NaY et Fe/ $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  produisent essentiellement du méthanol et du diméthylether 3% et 5,1% respectivement avec un rendement faible en hydrocarbures.

Dans le cas où Fe-ZnO et HY sont placés dans deux réacteurs séparés, la plus grande sélectivité est obtenue pour le méthane 2,1 C-mol%.

Ando et al. [55], ont également étudié l'hydrogénation du  $\text{CO}_2$  en méthane principalement sur les catalyseurs  $\text{LaNi}_5$  et  $\text{Ni}_5\text{LaO}_x$  dans un réacteur continu à lit fixe de diamètre interne 10mm sous une température entre 250 et  $350^{\circ}\text{C}$ , une pression de 50 bars, un rapport de 20% mol  $\text{CO}_2$  pour 80% mol de  $\text{H}_2$  et un débit de 3 l/h. Les résultats obtenus montrent que la conversion du  $\text{CO}_2$  à  $250^{\circ}\text{C}$  croît graduellement avec le temps de séjour jusqu'à atteindre quasiment les 94% en 5 heures et l'activité devient stable. Des traces du CO et d'éthane sont formées comme sous produits mais aucune apparition des  $\text{C}_{3+}$ . Alors que pour

la réaction à 350°C, l'activité catalytique augmente en 2 heures pour atteindre la valeur de 92%.

Dans le cas des  $Ni_5LaO_x$ , l'activité croît durant la réaction à 250°C pendant 10 heures, mais la conversion atteinte est seulement 8%. Cependant, aucun changement n'est observé sur l'activité des catalyseurs Ni en poudre avec une production de 86% de méthane pour la réaction à 350°C.

D'après Fujimoto et al. [56] qui ont étudié des catalyseurs hybrides contenant un catalyseur pour la synthèse du méthanol et une zéolithe, ont déduit que l'hydrogénation du  $CO_2$  se fait en combinant la réaction de synthèse du méthanol et la réaction de MTG, et encore la distribution des hydrocarbures dépend du type de la zéolithe utilisée.

Durant le parcours d'hydrogénation du  $CO_2$ , le  $CO_2$  acide favorise les propriétés de la surface des catalyseurs dans l'ordre de chimisorber, qui est une étape essentielle pour la formation des hydrocarbures [41].

Le catalyseur fortement efficace est la clé pour la synthèse soit du méthanol ou des hydrocarbures via l'hydrogénation du  $CO_2$ . Jusqu'à présent, l'exploitation du catalyseur n'est toujours pas entièrement satisfaisante pour l'application industrielle due au manque de la connaissance nécessaire pour son design pour le contrôle des propriétés catalytiques et la compréhension du mécanisme de l'hydrogénation du  $CO_2$ .

En raison de sa haute activité pour la réaction water gas shift, le fer est le choix préféré et un candidat potentiel pour la réaction d'hydrogénation avec synthèse des gaz produits par la gazéification du charbon ou du  $CO_2$  du gaz naturel [57]. Les conditions de prétraitements du catalyseur à base de fer ont souvent un effet significatif sur l'activité, la stabilité et la durée de vie de ce dernier [58, 59] qui elles aussi sont influencées par sa composition chimique et structurale.

Dans le développement du catalyseur à base de fer, plusieurs paramètres de préparation tels que la composition de constituant actif, la nature du précurseur métallique actif, la quantité et les caractéristiques des promoteurs, la nature des composé acide, le pH et température de la précipitation et la température de calcination des solides finis afin d'optimiser la production. Généralement, la procédure de préparation des catalyseurs comme l'imprégnation, l'échange ionique, la déposition-précipitation et la co-précipitation peut influencer sur le comportement catalytique.

# Chapitre II

Partie expérimentale

## CHAPITRE II : PARTIE EXPERIMENTALE

La méthode de préparation des catalyseurs influe sur les propriétés chimiques et physiques du catalyseur. Afin de préparer un catalyseur performant, il est indispensable de définir une méthode de préparation permettant de tirer le meilleur parti possible des agents actifs sélectionnés.

Parmi les catalyseurs appropriés pour la réaction de conversion de  $\text{CO}_2/\text{H}_2$ , le catalyseur à base de fer semble être un candidat possible pour la formation des hydrocarbures, d'où notre choix pour ce métal.

### I. Matériels et réactifs

#### I.1. Matériels

- **pH-mètre** : Le pH est mesuré à l'aide d'un pH-mètre à affichage numérique de marque HANNA pH211, munit d'une électrode au calomel.
- **Balance** : toutes les pesées ont été réalisées sur une balance analytique de marque SCALTEC SBC32, de précision  $\pm 0,001\text{mg}$ .
- **Chauffe ballon avec agitation** : Le chauffage et l'agitation des solutions dans le tricol ont été assurés à l'aide d'un chauffe ballon avec agitation de type « Electromantle MA : solid state stirrer ».

#### I.2. Réactifs

- **Nitrates de fer**  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  de pureté 98% et  $M_1 = 404 \text{ g/mol}$  ;
- **Nitrates de zinc**  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  de pureté 98,5% et  $M_2 = 297,46 \text{ g/mol}$  ;
- **Carbonates de sodium**  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  de pureté 99% et  $M_3 = 286,14 \text{ g/mol}$  ;
- **Alumine**  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  de pureté 99,7%.
- **Zéolithe ZSM-5** (Si/Al= 40) fournie par Zeolite International

## II. Préparation des catalyseurs hybrides : Fe-ZnO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + HZSM-5

Nous avons réalisé des mélanges mécaniques de FeO-ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et de zéolithe afin de contrôler exactement la quantité d'oxyde dans le catalyseur (catalyseur mélange). Avant de préparer ce dernier, nous avons supporté l'alumine par le métal (FeO-ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Une masse de 1 g du catalyseur oxyde est mélangé mécaniquement avec une masse de 1g de la zéolithe.

Avant de réaliser ce mélange mécanique, nous avons déposé l'oxyde métallique sur l'alumine par la méthode de co-précipitation.

### II.1. Catalyseurs oxydes métalliques supportés (Fe-ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

L'alumine utilisée est une alumine  $\gamma$  (GFS) de surface spécifique 210 m<sup>2</sup>/g et de volume poreux 0,6 cm<sup>3</sup>/g.

La préparation des catalyseurs Fe/ZnO est basée sur la co-précipitation de nitrates de Fe et de Zn par le carbonate de sodium. C'est un enchainement très complexe d'étapes unitaires qui conditionnent les caractéristiques du solide et les performances du catalyseur final [60].

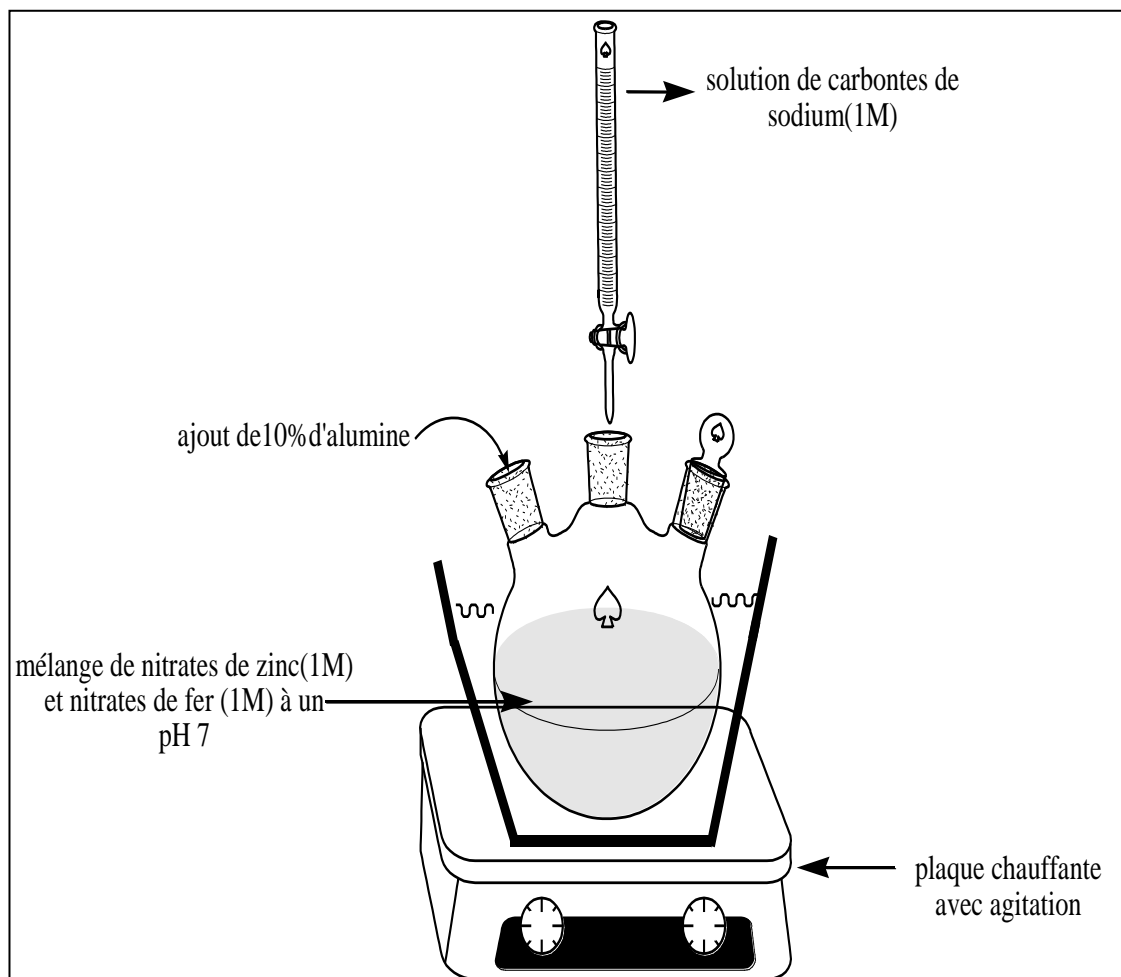
La série des catalyseurs étudiés à base de fer (FeO-ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) a été préparée selon la méthode d'HERMAN et KLIER par co-précipitation [61].

Un mélange de deux solutions molaires de nitrate de fer (Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. 9H<sub>2</sub>O) et de zinc (Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. 6H<sub>2</sub>O) chauffé jusqu'à une température 80°C et maintenu sous une agitation constante, est co-précipité ensuite à l'aide d'une solution molaire de carbonate de sodium goutte à goutte jusqu'à l'ajustement du pH à une valeur 7. Enfin, une masse de 10% d'alumine, par rapport à la masse totale d'oxydes métalliques, est introduite dans ce mélange.

Dans un tricol, les deux solutions de nitrates de zinc et de nitrates de fer sont mises en contact en faisant varier les pourcentages massiques correspondants : 10/90, 30/70, 50/50, 70/30 et 90/10% et maintenue sous une agitation continue.

Le mélange est chauffé jusqu'à une température de 80°C. Dès que cette température est atteinte le pH de la solution est ajusté à une valeur de 7 avec la solution de carbonates de sodium préalablement mise dans une burette tout en maintenant la température constante tout au long de la réaction (le pH de la solution initiale est aux alentours de 1). Une fois que le pH est ajusté, la masse nécessaire en alumine est introduite dans le mélange en maintenant

toujours l'agitation mais sans chauffage. La réaction finale dure environ 15 minutes afin de maximiser le rendement du produit.



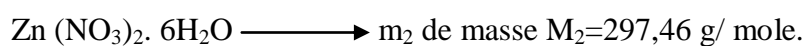
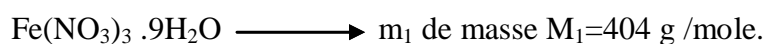
**Figure 1 : Dispositif expérimental pour la préparation des catalyseurs**

La figure ci-dessus illustre l'installation générale pour la préparation des catalyseurs dans le laboratoire.

## II.2. Détermination des masses des réactifs utilisées

### a) Masses de nitrates de fer et de zinc

Les masses de nitrates de fer et de zinc sont notées  $m_1$  et  $m_2$  respectivement.



La masse d'un réactif  $i$  est donnée par :

$$m_i = \frac{V_i * M_i}{1000} \quad (19)$$

$M_i$  : masse molaire (g/mol).

$V_i$  : volume de la solution prélevée (cm<sup>3</sup>).

**b) Masses correspondantes aux différentes compositions en Fe-ZnO**

$$m_1 = \frac{V_1 * M_1}{1000}$$

$$m_1 = 0,404 V_1$$

$$m_2 = \frac{V_2 * M_2}{1000}$$

$$m_2 = 0,2975 V_2$$

Le tableau suivant récapitule les masses calculées  $m_1$  et  $m_2$  pour les différentes compositions en FeO/ZnO.

**Tableau 1 : Masses des sels pour différentes compositions**

FeO/ZnO	10/90	30/70	50/50	70/30	90/10
$m_1$ (g)	4,04	12,12	20,2	28,28	36,36
$m_2$ (g)	26,775	20,825	14,875	8,925	2,975

**c) Masse de l'agent co-précipitant**

Une solution de carbonates de sodium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) de 1 M est préparée avec une masse  $m_3$ .

$$m_3 = \frac{V_3 * M_3}{1000}$$

$$m_3 = 0,28614 V_3$$

$$M_3 = 286,14 \text{ g / mole.}$$



**d) Masse su support Alumine à 10%**

Pour chaque masse d'oxyde de fer et de zinc aux différents pourcentages, correspond une masse d'alumine à 10%, car la limite de solubilité des ions Fe dans l'alumine est égale à 10% massique, si on dépasse cette valeur, on obtient un matériau très hétérogène avec des zones riches en fer sur la surface [62]:

$$m_{\text{FeO}} = \frac{M_{\text{FeO}} \times m_1}{M_1} \quad \text{avec} \quad M_{\text{FeO}} = 72 \text{ g/mole.}$$

$$M_1 = 404 \text{ g/mole.}$$

$$m_{\text{FeO}} = 0,178 m_1$$

$$m_{\text{ZnO}} = \frac{M_{\text{ZnO}} \times m_2}{M_2} \quad \text{avec} \quad M_{\text{ZnO}} = 81,37 \text{ g/mole.}$$

$$M_2 = 297,46 \text{ g/mole.}$$

$$m_{\text{ZnO}} = 0,273 m_2$$

La masse du mélange est :

$$m_{\text{mél}} = m_{\text{ZnO}} + m_{\text{FeO}}$$

La masse de l'alumine à 10% correspondante est:

$$m_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0,1 * m_{\text{mél}}$$

Les masses des oxydes de fer, de zinc et d'alumine correspondantes aux différents pourcentages pour 100 ml de solution sont portées sur le tableau ci-après.

**Tableau 2 : Masses d'oxydes et d'alumine pour différents pourcentages**

FeO/ZnO	(10/90)	(30/70)	(50/50)	(70/30)	(90/10)
<b>m<sub>FeO</sub> (g)</b>	0,719	2,157	3,595	5,034	6,472
<b>m<sub>ZnO</sub> (g)</b>	7,309	5,685	4,061	2,436	0,812
<b>m<sub>mél</sub> (g)</b>	8,028	7,842	7,656	7,47	7,284
<b>m<sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub>(g)</b>	0,8028	0,7842	0,7656	0,747	0,7284

Une fois que les précipités sont obtenus, leurs mises en forme est une étape indispensable pour leur utilisation et l'étude de leurs performances principales.

Les échantillons sont d'abord lavés, séchés, calcinés, broyés et tamisés pour ensuite être activés.

### **II.3. Traitement des catalyseurs**

#### **❖ Lavage**

C'est une opération où le précipité est lavé à plusieurs reprises avec de l'eau distillée afin d'éliminer les nitrates présents dans la solution et filtré sur bûchner.

#### **❖ Séchage**

Réalisé dans l'étuve à des températures allant de 100 à 150°C. Cette opération consiste à éliminer l'eau ou le solvant piégé dans les pores du solide, sans provoquer de modifications structurales.

#### **❖ Calcination**

Le précipité est porté à de très hautes températures afin d'éliminer les carbonates présents dans le solide. Elle permet d'obtenir une structure bien déterminée du support et des phases actives éventuellement déposées soit par cristallisation ou encore décomposition de l'agent précurseur des phases actives. Elle provoque aussi un ajustement des propriétés texturales permettant d'obtenir une bonne résistance mécanique.

Les catalyseurs préparés sont calcinés à 350°C pendant 3 heures avec une vitesse de chauffage de 5°C.

#### **❖ Activation**

L'activation des catalyseurs est souvent réalisée par injection de l'hydrogène dans le catalyseur, qui permet de réduire la phase oxyde FeO à la phase active qui est la phase métallique.

Cette opération peut être également réalisée avec le monoxyde de carbone (CO), qui lui active le catalyseur en produisant des carbures métalliques.

### III. Caractérisation physico-chimiques des catalyseurs

Afin de connaître au mieux les propriétés physico-chimiques des catalyseurs mis en œuvre, nous avons fait appel à diverses techniques d'analyses. D'une part, nous cherchons à caractériser la fonction métallique et notamment à connaître la quantité de métal déposé ainsi que sa réductibilité. D'autre part, des paramètres tels que la phase cristalline, les volumes microporeux et éventuellement mésoporeux ou encore la taille des cristallites a été déterminée. Certaines techniques, comme les analyses élémentaires par ICP (Induced coupled Plasma), peuvent d'ailleurs être appliquées à la caractérisation à la fois de la phase acide et de la phase métallique.

#### II.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une méthode universelle d'identification des phases cristallines. Elle donne des informations sur la pureté, la cristallinité et la valeur des paramètres cristallographiques, et elle permet également d'identifier les différentes phases cristallines qui peuvent être présentes dans un échantillon donné pour obtenir son identité minéralogique.

L'identification des phases présentes dans un échantillon se fait par comparaison de son spectre (positions et intensités des raies diffractées) avec des spectres de phases connues

L'espacement basal est déterminé sur le spectre de diffraction à partir de la loi de Bragg.

$$2d \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (20)$$

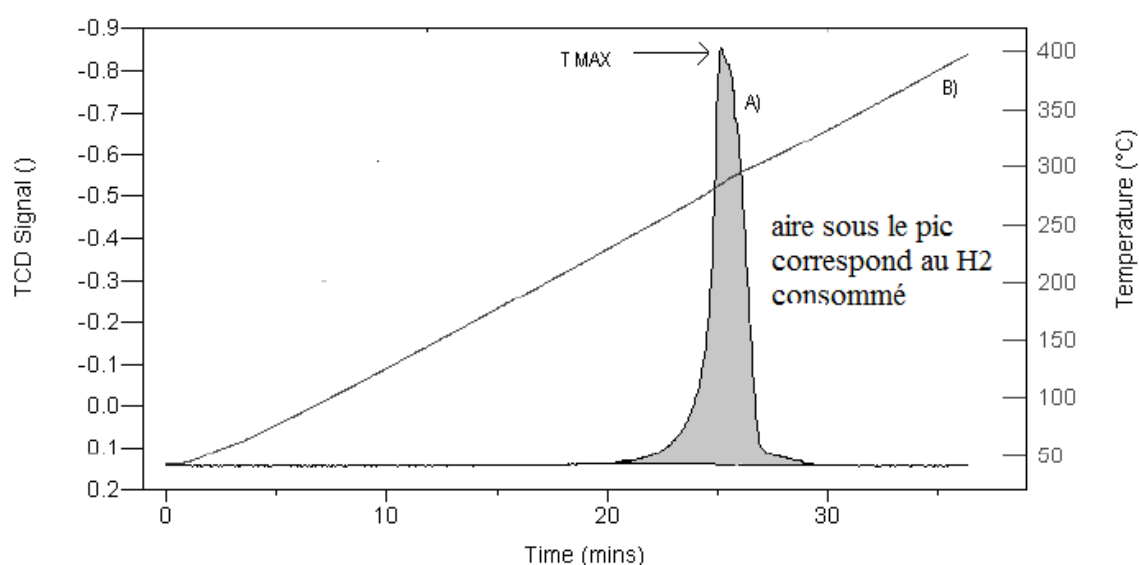
Les analyses de diffraction des rayons X ont été effectuées sur un appareil de type X Pert Pro Panalytical en utilisant la raie  $K_{\alpha 1}$  du cuivre de longueur d'onde  $\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$ . Les diffractogrammes ont été enregistrés de  $0^\circ$  à  $80^\circ$  ( $2\theta$ ) avec un pas de  $0,01^\circ$ .

#### III.2. Analyse par réduction à température programmée (RTP)

La RTP est une méthode établie pour l'analyse cinétique des réactions [63]. Cette méthode rapporte des informations quantitatives sur la réductibilité de la surface des oxydes, et aussi bien sur l'hétérogénéité de la surface réductible, et elle est généralement un outil

utilisé pour la caractérisation des oxydes de métaux, oxydes de métaux mélangés et des oxydes de métaux dispersés sur un support.

Cette technique permet de déterminer la température de réduction de la phase active de nos catalyseurs et d'évaluer leur état d'oxydation à l'aide de la quantité d'hydrogène consommée. Une masse de 100 mg du catalyseur est réduite sous un flux gazeux constitué d'un mélange 10% Hydrogène/Argon avec un débit de 30 mL/min. La montée en température s'effectue de 20°C à 600°C avec une pente de 10°C/min. La consommation de l'hydrogène est suivie par un TCD.



**Figure 2 : Profil de TPR pour un oxyde métallique**

### III.3. Analyse par spectrométrie basée sur les plasmas couplés par induction

#### (Induced Coupled Plasma-optical emission spectrometry: ICP-OES)

Les sources de plasma couplées par induction (sources ICP) peuvent être associées soit à un spectromètre d'émission atomique (ICP-AES : Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry), soit avec un spectromètre de masse (ICP-MS : Inductively Coupled Plasma- Mass Spectrometry) et soit avec un spectromètre d'émission optique (ICP-OES : Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry).

L'ICP-OES est une méthode analytique utilisée pour la détermination des composés dans la substance dans l'ordre de ppm. La source dans l'ICP dissocie l'échantillon en atomes

ou ions et elle les excite alors ces derniers émettent une lumière d'une longueur d'onde caractéristique.

L'ICP est utilisée pour la détermination de la teneur en métal dans chaque catalyseur. Les mesures sont effectuées avec un Perkin-Elmer OPTIMA 2000 DV et l'échantillon a été dissous dans un mélange acide de HCl et HNO<sub>3</sub> avant les mesures.

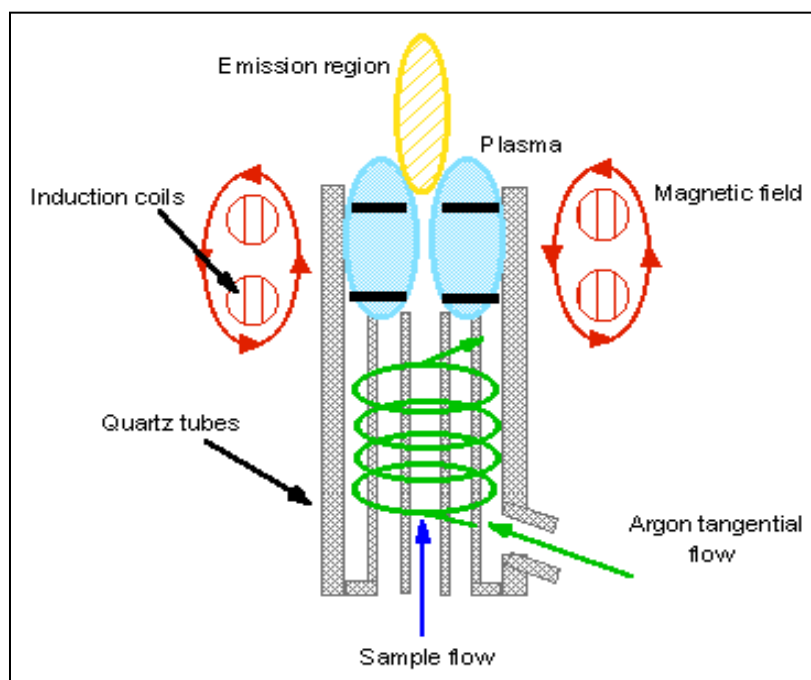


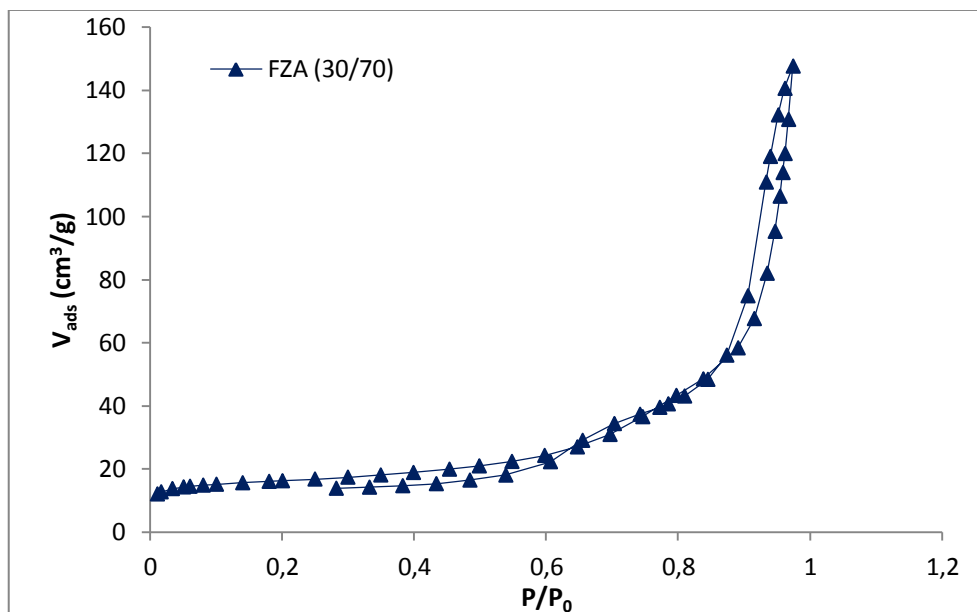
Figure 3 : Dispositif du fonctionnement de l'ICP

#### III.4. Caractérisation Texturale : Adsorption-désorption de l'azote

Cette méthode permet de nous informer sur plusieurs propriétés texturales des solides en exploitant des méthodes numériques et graphiques telles que : la surface spécifique, la distribution moyenne de la taille des pores, le volume poreux total, le volume microporeux ainsi que la mésoporosité.

Les mesures de la surface BET des catalyseurs oxydes sont réalisées sur deux appareillages, Micromeritics : ASAP 2010 et Tristar respectivement. Pour la mesure de la surface BET et du volume poreux des catalyseurs, les échantillons sont tout d'abord prétraités sous vide ( $2 \cdot 10^{-3}$  torr) avec une montée en température de l'ambient à 90°C (pendant 1 h) puis à 250°C. Après dégazage, les échantillons sont ensuite pesés pour

déterminer leur perte en eau avant d'entamer l'analyse. La surface BET et le volume poreux sont déterminés par adsorption de l'azote à  $-196^{\circ}\text{C}$ .



**Figure 4 : Isotherme d'adsorption du catalyseur FZA (30/70)**

L'exploitation des isothermes pour la détermination des propriétés texturales des solides est réalisée en faisant appel à des différentes méthodes dont :

#### III.4.1. La méthode BET

Brunauer, Emmett, and Teller (BET) ont développé une théorie pour l'adsorption multi-couche qui est largement utilisée et développée dans la fin des années 1930. Des valeurs de superficie peuvent être aisément calculées à partir de l'application des équations de BET aux données d'isotherme d'adsorption.

L'équation de PARI a été dérivée après égalisation du taux de condensation et le taux d'évaporation pour une couche donnée, et son équation est représenté ci-dessous :

$$\frac{P}{V_{\text{ads}}(P_0 - P)} = \frac{1}{C V_m} + \frac{C-1}{C V_m} \frac{P}{P_0} \quad (21)$$

$V_m$  : volume correspondant à la saturation de la surface par une monocouche ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) ;

$C$  : constante de l'équation BET.

La surface spécifique par la méthode BET est déterminée en reportant sur un graphe les valeurs du premier membre de l'équation BET  $\frac{P}{V_{ads}(P_0-P)}$  en fonction de  $\frac{P}{P_0}$ .

La droite obtenue de pente  $a$  ( $a = \frac{C-1}{C V_m}$ ) et d'ordonnée à l'origine  $b$  ( $b = \frac{1}{C V_m}$ ) permettent de déterminer les constantes  $V_m$  et  $C$ , et donc la surface spécifique grâce à la relation suivante :

$$S_{BET} = n_m N_a \sigma \quad (22)$$

Avec :

$S_{BET}$  : surface spécifique BET ( $m^2/g$ )

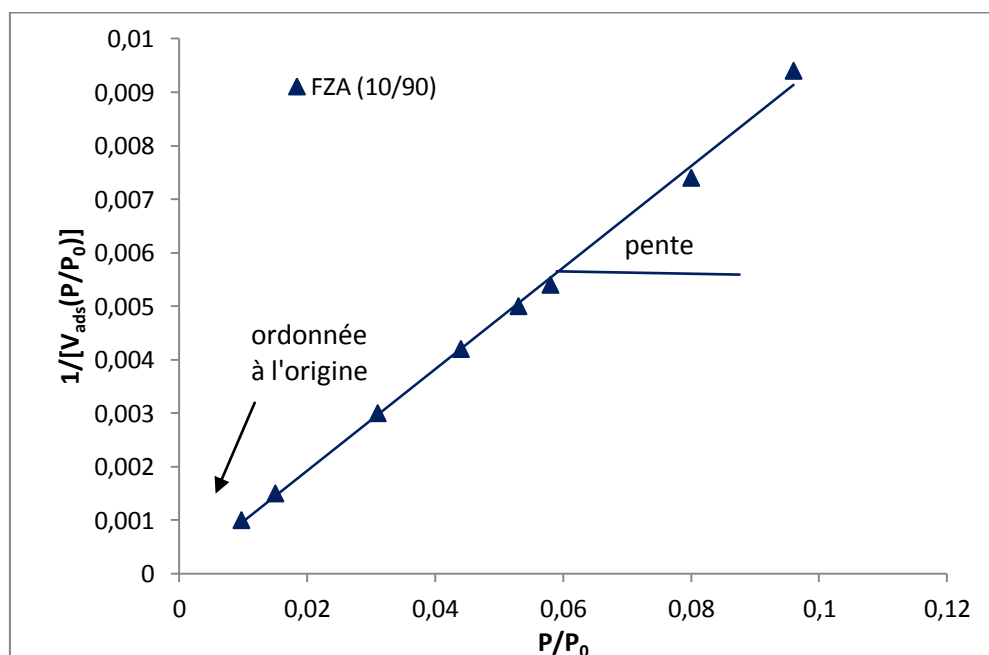
$N_a$  : nombre d'Avogadro ;

$\sigma$  : Surface occupée par une molécule de vapeur (pour  $N_2$   $\sigma = 16,2 \text{ \AA}^2$ )

$n_m$  : nombre de moles nécessaire à la formation d'une monocouche ( $mol/g$ )

$$n_m = V_m / 22400 \quad (23)$$

Un exemple pour le catalyseur FZA (10/90) est illustré dans la figure II.5 ci-après, où il est représenté  $\frac{1}{[V_{ads}(\frac{P}{P_0}-1)]}$  en fonction de  $(\frac{P}{P_0})$  pour le catalyseur FZA (10/90).



**Figure 5 : Transformée linéaire BET du catalyseur FZA (10/90)****III.4.2. La méthode t-plot pour la détermination du volume poreux et la surface externe**

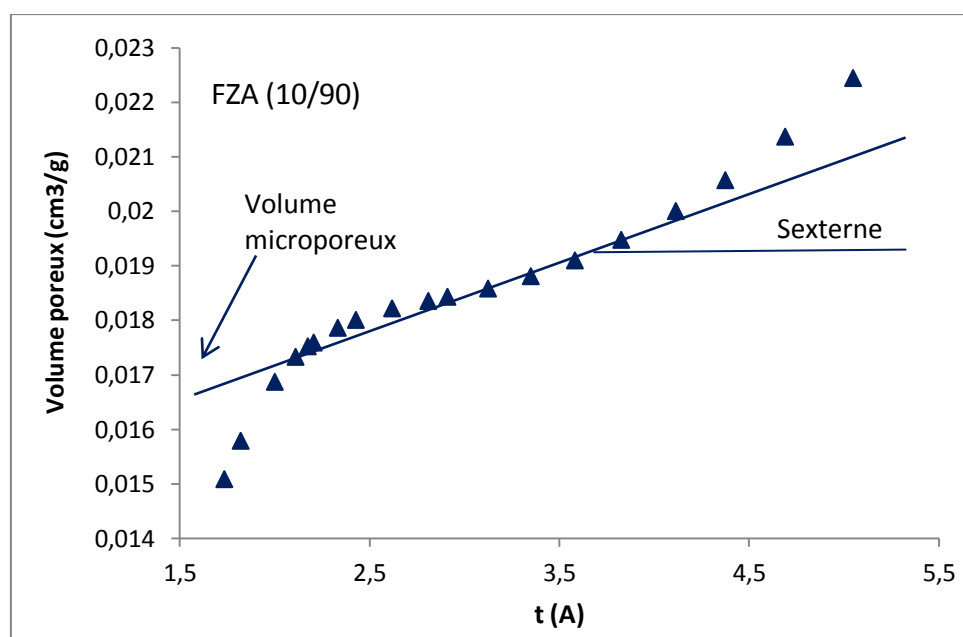
La méthode t-plot, développée par Lippens et De Boer permet de déterminer le volume microporeux et la surface externe des matériaux microporeux des solides. Cette méthode est basée sur le concept introduit par Frenkel-Halsay-Hill, qui stipule qu'il est possible de calculer l'épaisseur statistique de la couche adsorbée  $t$ , cette dernière est assimilée à un film liquide qui adhère à la surface du solide. Différentes équations ont été proposées pour le calcul de  $t$  (épaisseur statistique de la couche adsorbée).

La relation utilisée pour cette méthode est la suivante :

$$t = \sqrt{\frac{13,99}{0,034 - \ln\left(\frac{P}{P_0}\right)}} \text{ (\AA)} \quad (24)$$

En traçant le volume poreux en fonction de  $t$ , l'extrapolation à  $t = 0$  de la partie linéaire du t-plot donnera la valeur du volume microporeux du solide, tandis que la pente permettra de déterminer la valeur de la surface externe.

Un exemple est illustré dans la figure 6 pour FZA (10/90).

**Figure 6 : Courbe t-plot du FZA (10/90)**



### III.4.3. La méthode Dubinin-Raduskevich (D-R)

L'une aussi des méthodes de calcul du volume microporeux est l'équation de Dubinin-Raduskevich, qui suppose la variation linéaire de  $\log(V_p)$  en fonction de  $(\ln P_0/P)^2$  sur l'intervalle  $0,04 < P/P_0 < 0,06$ . L'extrapolation à  $(\ln P_0/P)^2 = 0$  permet de déduire le volume microporeux total du solide.

La relation est :

$$\ln(V_p) = \ln(V_{D-R}) + D \left( \ln \frac{P}{P_0} \right)^2 \quad (25)$$

Où

$V_p$  : représente le volume poreux total pour  $P/P_0$  donné par ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ), et qui est donné par l'équation suivante :

$$V_p = \frac{V_{\text{ads}} M}{V_M \rho} \quad (26)$$

Ou bien, 
$$V_p = 1,55 * 10^{-3} V_{\text{ads}} \quad (27)$$

$V_{\text{ads}}$  : Volume du gaz adsorbé pour  $P/P_0$  donné ;

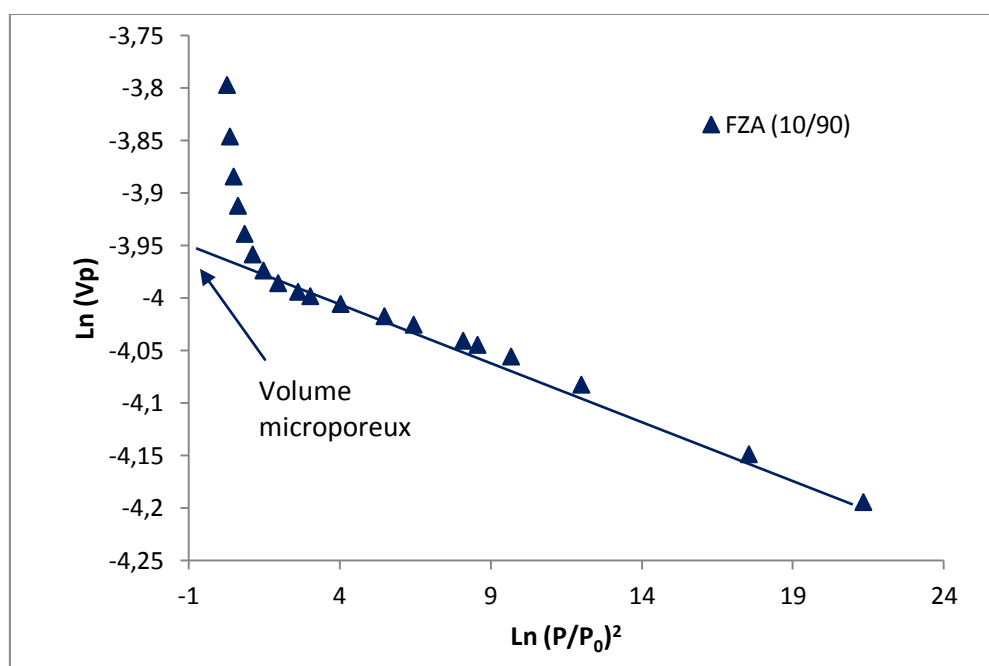
$M$  : Masse molaire de l'azote (28,0134 g/mol) ;

$V_M$  : Volume molaire (22414  $\text{cm}^3/\text{mol}$ ) ;

$\rho$  : Masse volumique de l'azote (0,808  $\text{g}/\text{cm}^3$ ) ;

$V_{D-R}$  : Volume microporeux total en  $\text{cm}^3/\text{g}$  (ramené aux conditions normales) ;

$D$  : Facteur dépendant de la température et du système gaz-solide étudié.



**Figure 7 : Représentation D-R du catalyseur FZA (10/90)**

La différence entre le volume poreux total et le volume microporeux nous indique d'en déduire le volume mésoporeux du système.

### III.5. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

La morphologie des solides peut être observée par microscopie électronique à balayage [64]. L'image est fournie de façon séquentielle en traitant les informations fournies par l'interaction d'un faisceau d'électrons qui balaye l'objet. Sa plus grande importance est donnée au système de formation des images, grâce à un faisceau d'électrons plus fin, un dispositif de balayage complet et des électrons variés.

La microscopie des solides a été réalisée grâce au microscope à balayage de type QUANTA 200.

### III.6. Analyse par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge est une méthode d'identification basée sur l'absorption ou la réflexion, par l'échantillon, des radiations électromagnétiques. Cette technique peut donner des renseignements sur des particularités des structures et les groupements fonctionnels.

Les spectres IRTF des différents échantillons ont été collectés à l'aide d'un spectrophotomètre Shimadzu modèle IR Affinity, sur une gamme de 400 à 4000  $\text{cm}^{-1}$  avec une résolution de 4  $\text{cm}^{-1}$ . Les analyses ont été réalisées sur des échantillons sous forme de pastilles, préparés après broyage et mélangés à une poudre de bromure de potassium (KBr).

#### IV. Conversion du $\text{CO}_2$ en hydrocarbures

L'hydrogénation catalytique du  $\text{CO}_2$  est réalisée dans un réacteur à lit fixe de longueur  $L = 400 \text{ mm}$  et de diamètre intérieur  $\varnothing_{\text{int}} = 12,5 \text{ mm}$ , fait d'acier réfractaire (TP 310 Z15CNS25), où trois de nos catalyseurs FZA (50/50), FZA (70/30) et FZA (70/30) + HZSM-5 (avec un rapport Si/Al = 40) sont testés pour cette réaction.

L'extrémité inférieure du réacteur est équipée d'un puit thermométrique permettant de plonger le thermocouple au centre du lit catalytique afin de mesurer la température au sein du catalyseur. Le chauffage est assuré par un four à température contrôlée à 3 zones.

L'alimentation en gaz ( $\text{H}_2$  et  $\text{CO}_2$ ) est assurée par deux débitmètres massiques (5850TR Brooks) équipés de filtres Nupro 7  $\mu\text{m}$  et de clapets anti-retour Nupro. Le système mis en place permet l'introduction des gaz dans le système pour des pressions comprises entre 1 bar et 40 bars.

Un condenseur est placé en sortie du premier système d'analyse (analyse gaz condensable) afin de piéger les réactifs et produits condensables. La température au sein du condenseur est réglée par un cryostat (Huber) et fixée à  $0^\circ\text{C}$ . Un compteur à gaz (Ritter), situé après le condenseur, permet de mesurer le débit des gaz secs toutes les secondes.

Le lit catalytique est composé du catalyseur (0,125 à 5 g) dilué par du carborundum ( $\text{SiC}$ ,  $d=1,9\text{mm}$ ) afin d'avoir une bonne répartition radiale de la température dans le réacteur. La masse du lit catalytique reste fixée à 5 g pour tous les tests.

Avant chaque réaction, les catalyseurs utilisés sont réduits "in situ" sous flux d'hydrogène ( $D_{\text{H}_2} = 30 \text{ ml/min}$ ) à  $350^\circ\text{C}$  pendant 4 heures ( $5^\circ\text{C/min}$ ) à pression atmosphérique. Une fois la réduction terminée, une montée en pression jusqu'à 30 bar est réalisée en envoyant le flux réactionnel ( $\text{H}_2+\text{CO}_2$ ) avec un rapport molaire ( $\text{H}_2/\text{CO}_2 : 3/1$ ) dans le réacteur. Les analyses sont ensuite déclenchées à une pression de 30 bar et à une température de  $250^\circ\text{C}$  pour les oxydes et à une température de  $350^\circ\text{C}$  pour l'hybride.

Le débit volumique total est de 2,73 L/h (  $D_{H_2} = 2,0475$  L/h et  $D_{CO_2} = 0,6825$  L/h) et une  $VVH = 2,73$  L/h/g<sub>catalyseur</sub>.

Les produits de la réaction sont analysés en ligne par chromatographie en phase gazeuse (varian) munie de 4 détecteurs (micro-GC, TCD et 2 FID) :

**Tableau 3 : Analyse et conditions chromatographiques**

Produits analysés	Appareil	Détecteur	Colonne	Programmes	
				P(Psi)	TC, I, D (°C)
H <sub>2</sub>	Varian	μ-GC	Carbosieve SII Supelco	14	80, 110, 110
CO, CO <sub>2</sub>	Varian	TCD	Porapak Q	22	40, 250, 300
CH <sub>3</sub> OH, CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	Varian	FID	AT-aquawax	12	50, 150, 180
C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub>	Varian	FID	HP PLOT Q	8	50-250, 250, 250

Afin de faciliter la lecture, nous avons dénommé chacun de ces catalyseurs comme suit :

**Tableau 4 : Nomenclature des catalyseurs**

Catalyseurs	Nomenclature
Fe-ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (10/90)	FZA (10/90)
Fe-ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (30/70)	FZA (30/70)
Fe-ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (50/50)	FZA (50/50)
Fe-ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (70/30)	FZA (70/30)
Fe-ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (90/10)	FZA (90/10)
Fe-ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (70/30) + zéolithe	FZA (70/30) + HZSM-5

# Chapitre III

Résultats et discussion

## CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

## I. Caractérisation des catalyseurs

## 1.1. Analyse par diffraction des rayons X

Les diffractogrammes de l'analyse par diffraction des rayons X pour les échantillons sont représentés sur cette figure.

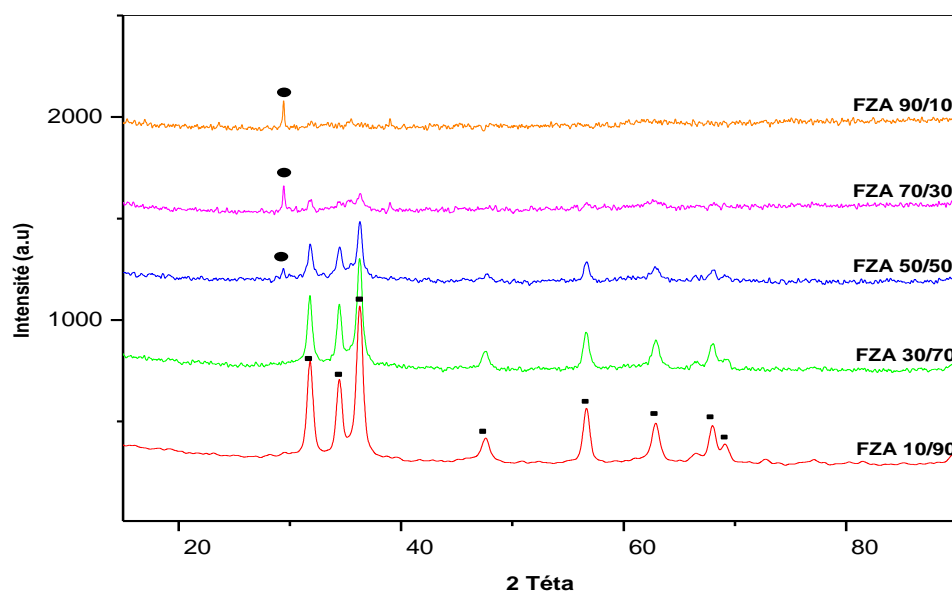


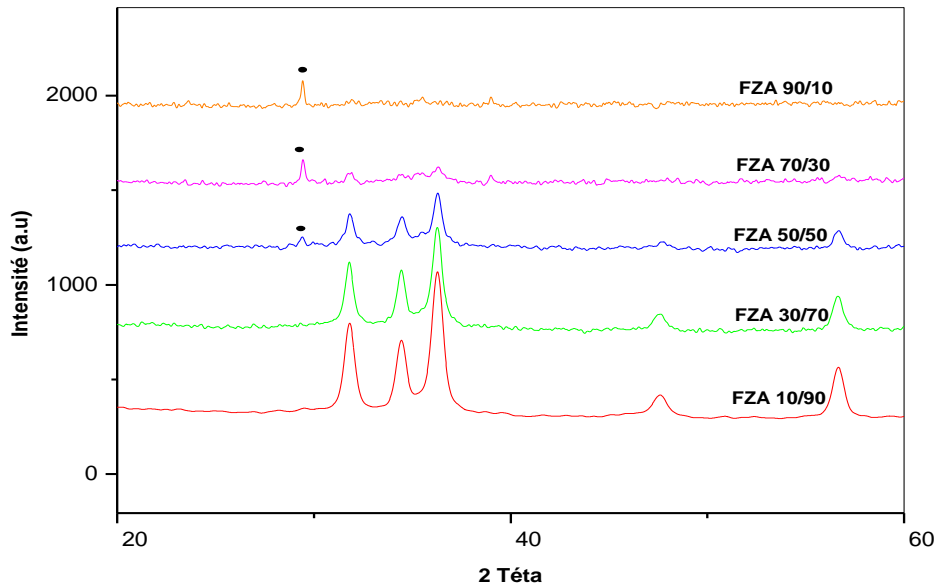
Figure 8 : Diffractogrammes des différents catalyseurs ( ■ZnO, ●Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)

Les spectres de diffraction des rayons X révèlent que la phase majoritaire cristalline dans les catalyseurs ayant des rapports  $(\text{Fe}/\text{Zn}) \leq 1$  (FZA (10/90), FZA (30/70) et FZA (50/50)) est la phase ZnO pour  $2\theta$  entre  $30$  et  $70^\circ$ .

Nous constatons également que l'intensité de ces pics diminue pour des rapports  $\text{Fe}/\text{Zn} > 1$ . Cette évolution est due à l'augmentation de la concentration en zinc dans ces solides.

La présence de la phase oxyde de zinc conduit à l'apparition d'un grand nombre de sites actifs exposés à la réaction [65], et elle favorise la formation des précurseurs appropriés durant la préparation des catalyseurs qui mène à une forte dispersion [66].

En revanche, la magnétite est la phase la plus active pour la réaction de conversion du gaz à l'eau (Water Gas Shift WGS).



**Figure 9 : Diffractogrammes des différents catalyseurs (  $\blacksquare$  ZnO,  $\bullet$  Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)**

#### Après agrandissement

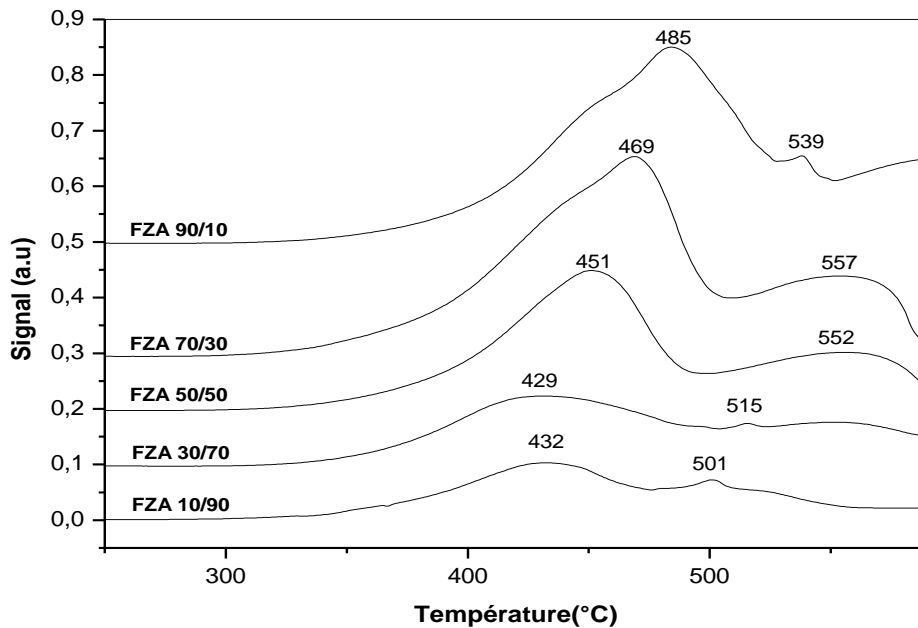
L'agrandissement d'une partie des diffractogrammes pour des valeurs de  $2\theta$  variant entre  $22^\circ$  et  $58^\circ$  (figure 9), indique qu'il y a apparition d'un nouveau pic à  $2\theta = 29,4^\circ$  pour FZA (90/10), FZA (70/30) et FZA (50/50) correspondant à la phase Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (magnétite) qui s'intensifie lorsque les rapports (Fe/Zn) augmentent dans les échantillons. Cependant, la phase alumine n'a été détectée dans l'ensemble des catalyseurs.

D'après Huang et al. [67], l'activité maximale du catalyseur est obtenue quand la majeure partie de sa surface est Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

#### I.2. Réduction en température programmée (RTP)

L'analyse par réduction en température programmée est une méthode qui permet de déterminer la température où les phases se réduisent.

Les profils TPR des catalyseurs oxydes sont représentés sur la figure 10.



**Figure 10 : Profils TPR des catalyseurs**

Les profils TPR des catalyseurs préparés, révèlent l'apparition de deux pics de réduction principaux pour tous les catalyseurs :

Le pic observé vers les basses températures entre 370-500 °C est attribué à la réduction de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  en  $\text{FeO}$ , alors que celui observé vers les hautes températures à 500°C est assigné à la réduction de  $\text{FeO}$  en  $\text{Fe}$  [68].

L'intensité du premier pic de la première réduction croît avec l'augmentation de la teneur en fer dans les solides qui peut être traduit par la grande consommation de  $\text{H}_2$ .

Nous remarquons également que les pics de réduction se décalent vers les hautes températures lorsque la teneur en fer augmente, ceci peut être expliqué par la présence d'un grand nombre de molécules d'oxyde de fer dans les catalyseurs et qu'il faut une température plus importante pour la réduction totale de cette phase.



### I.3. Analyse par spectrométrie plasma à couplage inductif (ICP)

Cette méthode nous permet de déterminer les pourcentages massiques des éléments (Na, Al, Zn et Fe) présents dans les catalyseurs. Les résultats obtenus sont rapportés dans le tableau suivant :

**Tableau 5 : Composition des catalyseurs oxydes métalliques**

Catalyseurs	Eléments présents (% massique)			
	Na	Al	Zn	Fe
<b>FZA (10/90)</b>	1,345	4,806	60,1	7,963
<b>FZA (30/70)</b>	1,106	3,538	49,96	15,34
<b>FZA (50/50)</b>	3,37	2,997	32,02	23,95
<b>FZA (70/30)</b>	5,929	2,646	15,36	32,8
<b>FZA (90/10)</b>	6,371	1,871	4,868	41,01

Les valeurs obtenues par l'analyse ICP confirme que la composition des catalyseurs est quasiment proche de celle théorique malgré quelques différences qui sont dues probablement à des erreurs de mesures ou des impuretés.

Ces résultats ICP révèlent que les concentrations massiques en Na dans les catalyseurs sont assez élevées surtout pour le FZA (90/10) qui possède une concentration de 6,371 mg/g qui est relativement élevée. Cette concentration élevée peut être attribuée à l'étape lavage, où les cations Na de l'agent co-précipitant (carbonates de sodium) ne sont pas totalement éliminés lors de cette procédure, d'où leur présence en concentration assez importante.

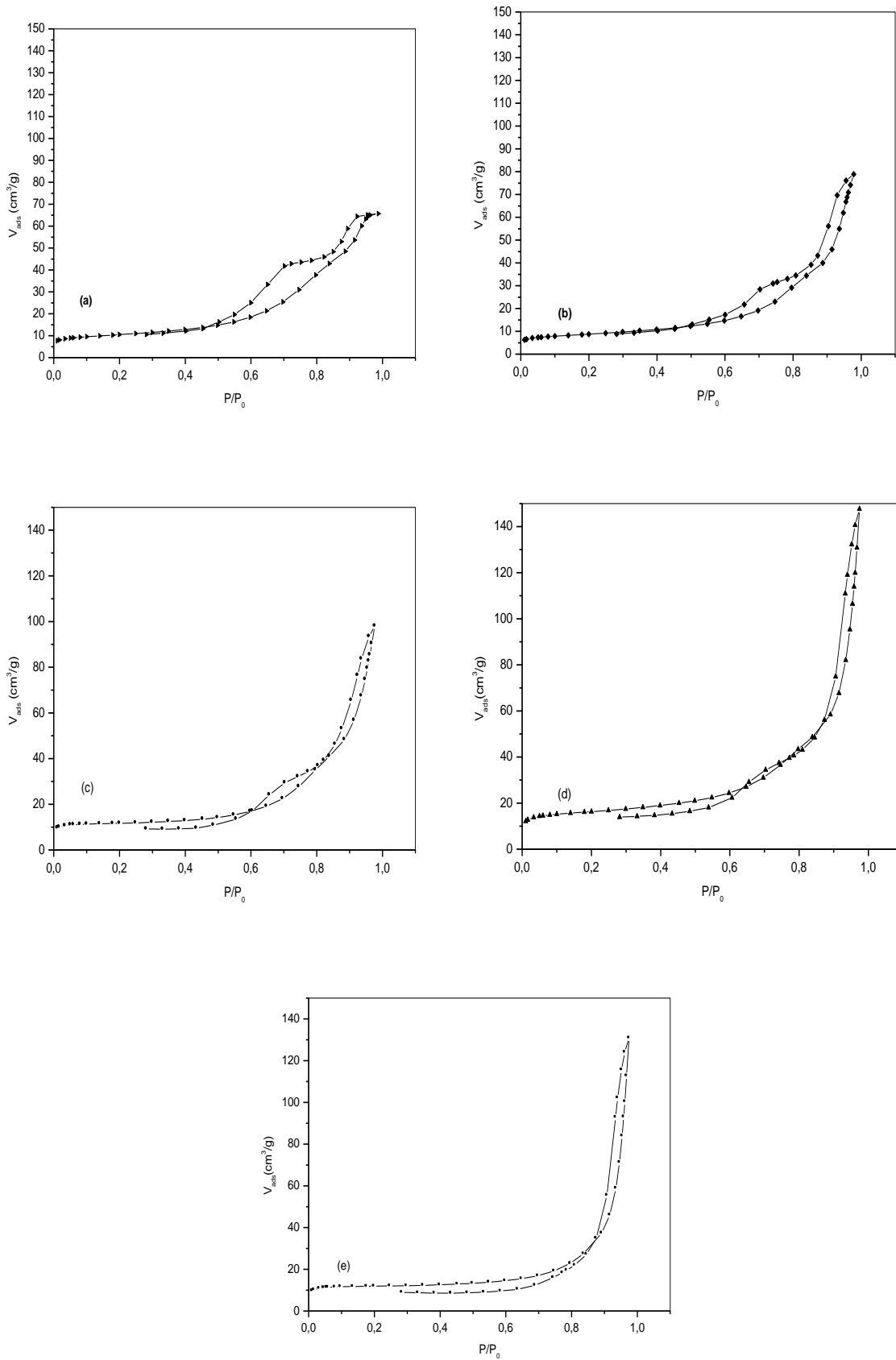
Les performances catalytiques durant la réaction d'hydrogénation sont généralement influencées par les caractéristiques telles que les propriétés texturales, l'ampleur de la formation des espèces actives et les sites acides.

## 1.4. Caractérisation par adsorption-désorption de l'azote

### 1.4.1. Surfaces externes et volumes poreux

Les surfaces externes et les volumes poreux des solides sont déduits à partir des tracés d'isothermes correspondantes qui sont représentées sur la figure (11).

Les isothermes  $V_{\text{adsorbé}}$  en fonction de  $P/P_0$  présentent toutes une boucle d'hystérésis qui indique à la présence des mésopores dans la structure des solides. Nous avons également observé l'apparition de deux boucles d'hystérésis pour les catalyseurs FZA (50/50) et FZA (70/30). La première boucle existante pour tous les catalyseurs signifie que les solides sont des agrégats non rigides de particules en feuillets, alors que la seconde boucle juste pour les deux catalyseurs FZA (50/50) et FZA (70/30) est attribuée aux solides ayant des pores sous formes de fentes [111].



**Figure 11 : Isothermes des différents catalyseurs : (a) : FZA (10/90), (b) : FZA (30/70), (c) : FZA (50/50), (d) : FZA (70/30), (e) : FZA (90/10)**

Les calculs pour les surfaces BET, externes des solides, les volumes poreux et les volumes microporeux sont effectués par la méthode BET, t-plot et D-R, sont illustrées dans le tableau suivant :

**Tableau 6 : Volumes poreux et surfaces externes des catalyseurs**

Catalyseurs	Volume poreux (cm <sup>3</sup> /g)				Surface (m <sup>2</sup> /g)	
	V <sub>p</sub> total	V <sub>p</sub> (t-plot)	V <sub>p</sub> (D-R)	V <sub>p</sub>	S <sub>BET</sub>	S <sub>ext</sub>
		ultra micropores	micropores totaux	mésopores		
<b>FZA (10/90)</b>	0,2024	0,0165	0,019	0,1834	46	15
<b>FZA (30/70)</b>	0,2283	0,0117	0,026	0,2023	60	47
<b>FZA (50/50)</b>	0,1516	0,0129	0,0464	0,1052	45	21
<b>FZA (70/30)</b>	0,1147	0,0042	0,0134	0,1013	32	30
<b>FZA (90/10)</b>	0,1016	0,006	0,0158	0,0858	38	35

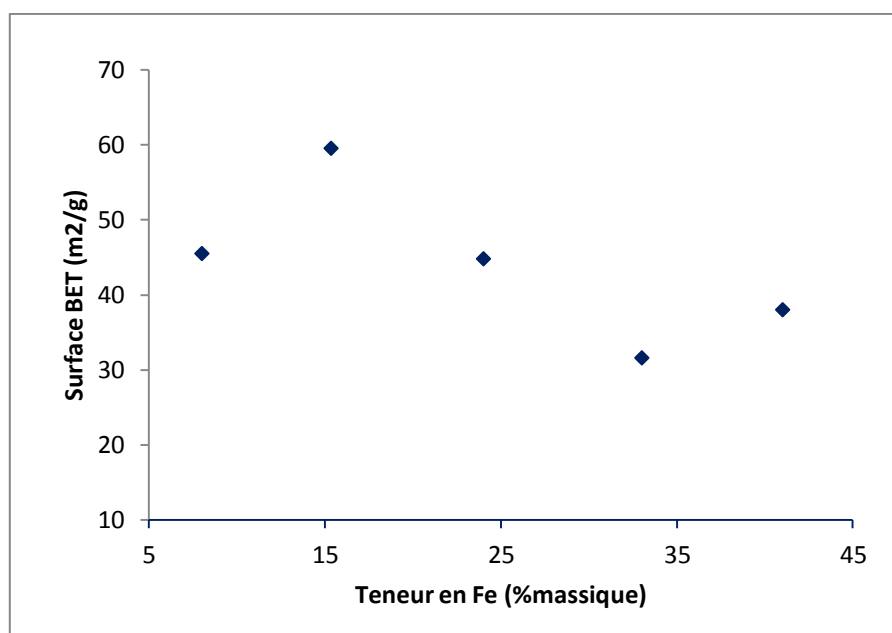
Nous pouvons déjà observer à partir de ces résultats que les valeurs des surfaces BET des catalyseurs sont dans un intervalle de 30 à 60 m<sup>2</sup>/g, et la plus grande surface de 60m<sup>2</sup>/g est observée pour FZA (30/70), et que la surface externe est importante pour FZA (30/70), FZA (70/30) et FZA (90/10). D'après les résultats, la quasi-totalité des surfaces des solides présentent des surfaces externes.

Nous pouvons ainsi remarquer d'après ce tableau que les volumes des mésopores pour tous les catalyseurs synthétisés sont nettement supérieurs aux volumes des micro-pores, ce qui est représenté par les valeurs obtenus.

#### **I.4.2. Variation de la surface BET en fonction de la teneur en Fe**

La figure 12 présente la variation de la surface BET en fonction de la teneur en fer dans les catalyseurs. Nous remarquons les surfaces BET varient d'une manière aléatoire quand la teneur du fer augmente dans les catalyseurs.

Cela peut être traduit par une bonne dispersion ou la non dispersion du fer sur la surface du support.



**Figure 12 : Variation de la surface BET en fonction de la teneur en Fe**

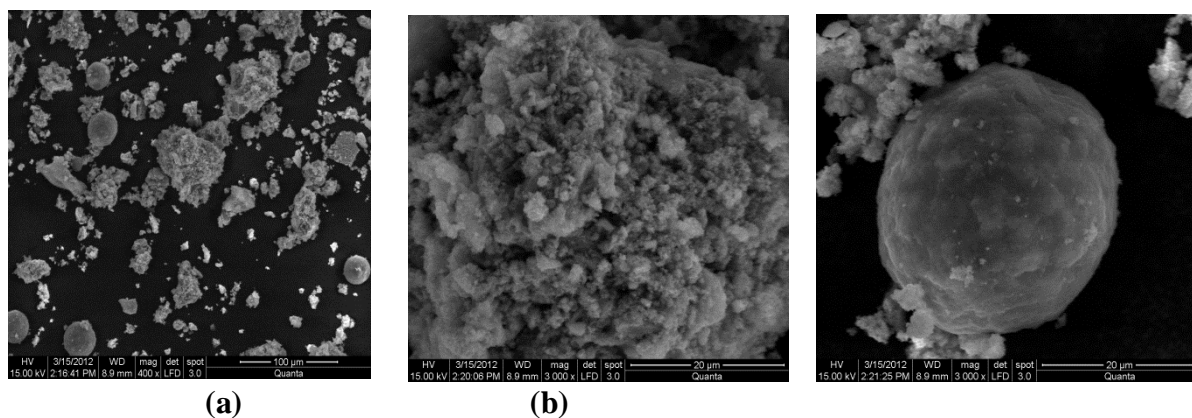
### **I.5. Analyse par microscopie électronique à balayage**

L'analyse par microscopie à balayage a été réalisée afin de déterminer la morphologie de nos catalyseurs qui est l'une des propriétés fondamentales pour définir la porosité des solides ainsi que leur capacité d'adsorption.

Les images obtenues par le microscope sont représentées sur les figures 13, 14, 15, 16 et 17.

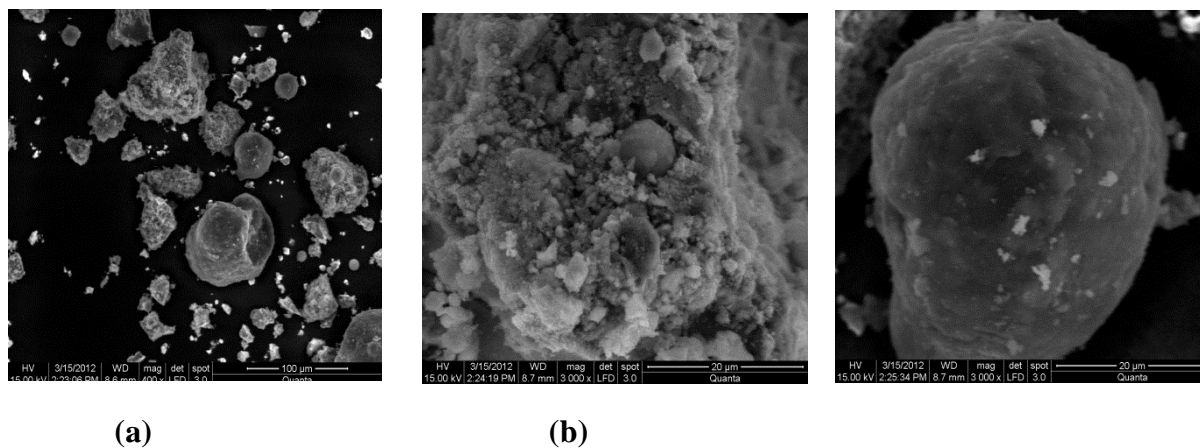
D'après les images microscopiques obtenues pour ces catalyseurs, nous pouvons remarquer que les catalyseurs sont constitués des grains ayant des tailles différentes. On y trouve des grains assez petits et d'autres de taille beaucoup plus importante, cela peut être expliqué par l'agglomération des particules lors de la préparation.

Ces images révèlent également l'existence des grains sous formes sphériques.



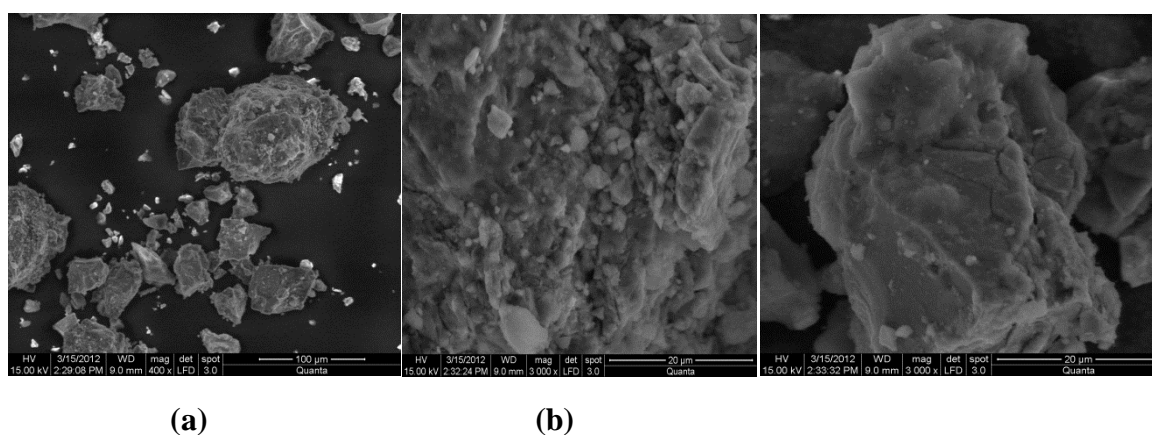
**Figure 13 : Micrographie du catalyseur FZA (30/70)**

**(a) Echelle de 100 μm, (b) Echelle de 20 μm**



**Figure 14 : Micrographie du catalyseur FZA (50/50)**

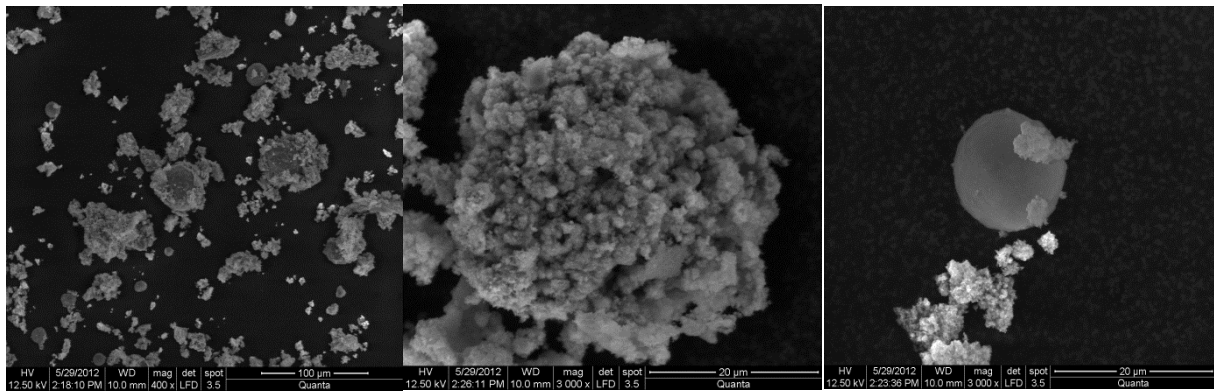
**(a) Echelle de 100 μm, (b) Echelle de 20 μm**



**Figure 15 : Micrographie du catalyseur FZA (70/30)**

**(a) Echelle de 100 μm, (b) Echelle de 20 μm**



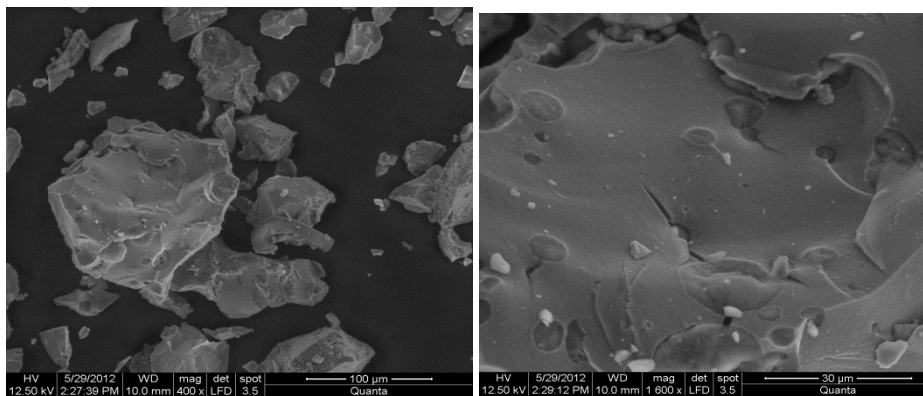


(a)

(b)

**Figure 16 : Micrographie du catalyseur FZA (10/90)**

**(a) Echelle de 100 µm, (b) Echelle de 20 µm**

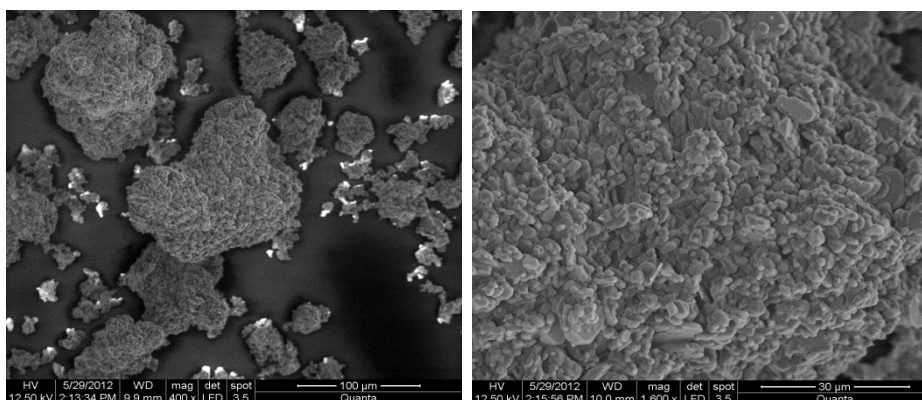


(a)

(b)

**Figure 17 : Micrographie du catalyseur FZA (90/10)**

**(a) Echelle de 100 µm, (b) Echelle de 30 µm**



(a)

(b)

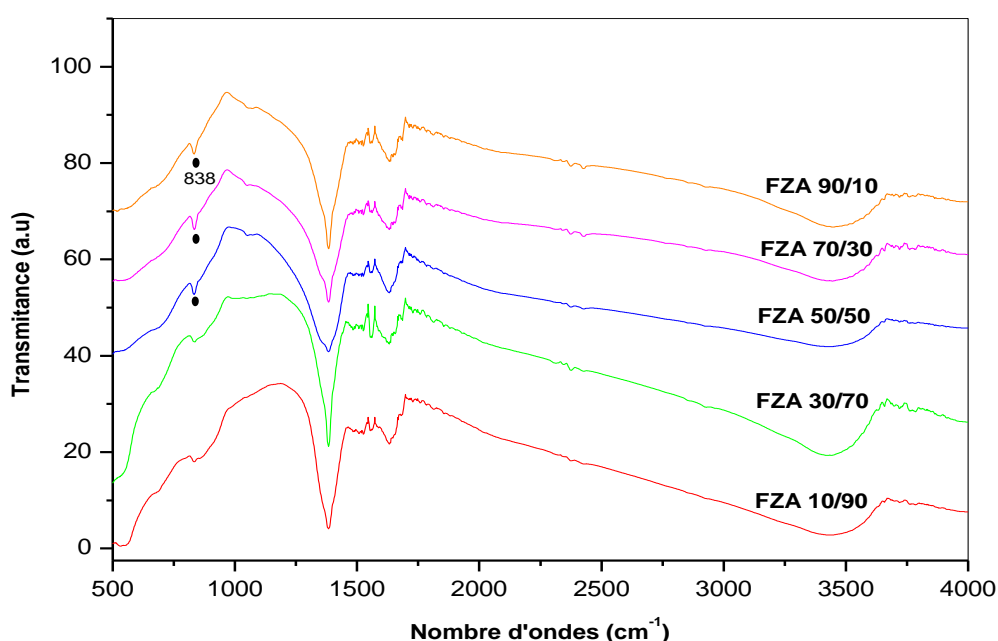
**Figure 18 : Micrographie de l'alumine  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$**

**(a) Echelle de 100 µm, (b) Echelle de 30 µm**

### I.6. Analyse par Infra rouge à transformée de fourrier

Pour soutenir les résultats précédents, des analyses infra rouge à transformée de fourrier ont été réalisés sur l'ensemble des catalyseurs et les spectres sont regroupés sur la figure (19) qui illustre la transmittance des catalyseurs oxydes en fonction du nombre d'ondes (entre 500 et 4000  $\text{cm}^{-1}$ ).

Il est évident à partir des spectres IRTF, que tous les catalyseurs aient les mêmes bandes de transmittance sauf dans le cas des solides FZA (50/50), FZA (70/30) et FZA (90/10) dans lesquels on observe l'apparition d'une nouvelle bande à 838  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figure 19 : Spectres infrarouge des catalyseurs**

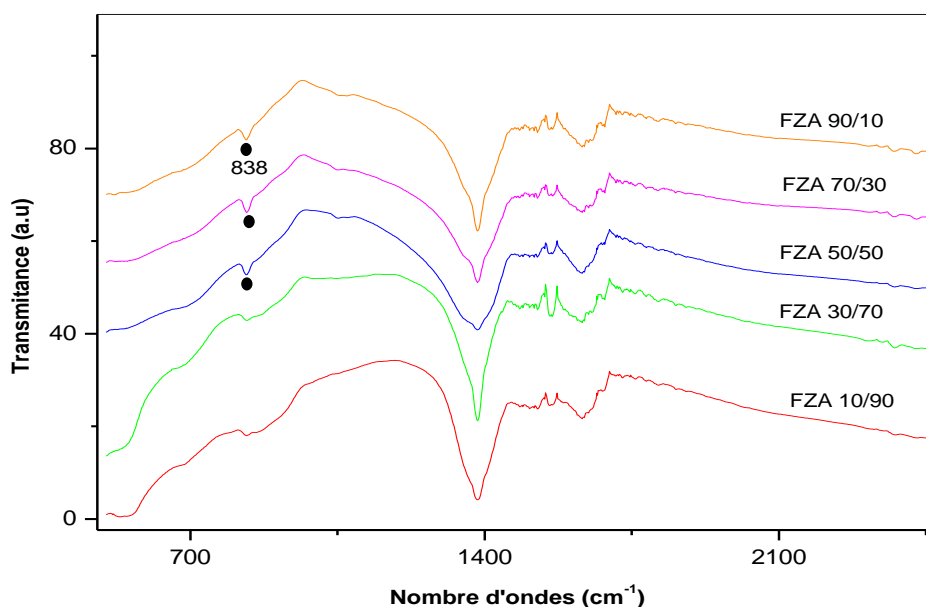
Les spectres IR des différents catalyseurs montrent l'existence d'une large bande entre 3300 et 3600  $\text{cm}^{-1}$  liée aux liaisons O-H d'élongation de l'eau de constitution, et une bande aux alentours de 1600  $\text{cm}^{-1}$  liée aux liaisons O-H de déformation.

Une autre bande aux environs à 1400  $\text{cm}^{-1}$  attribuée aux traces carbonates métalliques.

L'apparition d'un épaulement entre 500 et 600  $\text{cm}^{-1}$ , qui nous renseigne sur la présence de la phase métallique dans les catalyseurs.



Alors qu'un nouveau pic apparaît à  $838\text{ cm}^{-1}$  pour les trois catalyseurs ayant un rapport  $\text{Fe}/\text{Zn} \geq 1$  correspondant à l'oxyde de fer et présenté sur la figure suivante, et ceci confirme les résultats obtenus par DRX et TPR.



**Figure 20 : Spectres infrarouge des catalyseurs**

## II. Réaction catalytique : Conversion du $\text{CO}_2$ en hydrocarbures

Dans cette seconde partie du travail, nous nous sommes consacré à l'étude de la réaction d'hydrogénation pour les deux catalyseurs FZA (50/50) et le FZA (70/30), à la détermination des propriétés essentielles d'un catalyseur : stabilité, sélectivité et activité, ainsi qu'évaluation de l'effet de l'ajout de la zéolithe sur les performances catalytiques.

D'après des études antérieures, il s'est avéré que le catalyseur ayant un rapport  $(\text{Fe}/\text{Zn})$  de (70/30) présentait une meilleure activité catalytique lors de sa mise en réaction, d'où notre choix pour ce premier catalyseur, tandis que pour le FZA (50/50), il a été choisi pour une comparaison ainsi qu'à une étude de ces propriétés catalytiques.

Les tests catalytiques pour les deux matériaux ont été réalisés dans un réacteur continu à lit fixe sous une pression de 30 bars et une température de  $250^\circ\text{C}$  pendant un temps de réaction de 875 minutes avec un rapport molaire des deux flux gazeux  $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 3$  (débit  $\text{H}_2 = 2,0475\text{ l/h}$  et débit de  $\text{CO}_2 = 0,6825\text{ l/h}$ ) et une masse de catalyseur de 1g.

Les catalyseurs sont d'abord pré-réduits sous flux d'hydrogène à 350°C pendant 4h à pression atmosphérique.

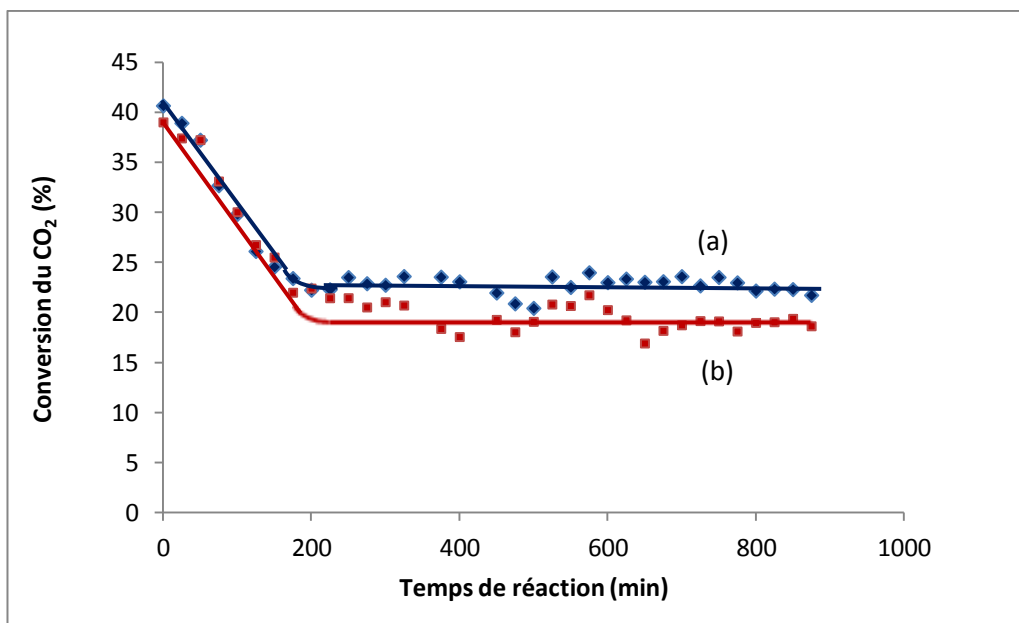
La réaction catalytique sur le catalyseur hybride est réalisée dans le même type de réacteur sous une pression de 30 bars et une température 350 °C, avec une masse de catalyseur 2 g (1 g de catalyseur oxyde + 1g de zéolithe).

### II.1. Stabilité

En premier lieu, nous avons d'abord testé la stabilité des catalyseurs. Cette propriété nous permet d'en déduire s'ils se désactivent rapidement au cours du temps ou non.

#### ➤ Conversion du CO<sub>2</sub> en fonction du temps

La conversion du dioxyde de carbone en fonction du temps pour les deux catalyseurs étudiés est représentée sur la figure 21 :



**Figure 21 : Conversion du CO<sub>2</sub> en fonction du temps de réaction**

**(a) : FZA (70/30) et (b) : FZA (50/50) [T= 250°C, P= 30 bar, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>= 3 et VVH=2730 h<sup>-1</sup>, masse du catalyseur= 1g]**

Les courbes représentées sur la figure ci-dessous, peuvent déjà nous renseigner sur la première caractéristique de notre catalyseur qui est la stabilité, qui détermine sa durée de vie avant régénération.

D'après les graphiques, les taux de conversion du CO<sub>2</sub> dans le cas FZA (70/30) est de 23% et 18% dans le cas FZA (50/50).

Nous pouvons constater que le taux de conversion du CO<sub>2</sub> en fonction du temps de réaction pour les deux catalyseurs utilisés évolue d'une manière assez linéaire ce qui traduit la stabilité des deux catalyseurs pendant les premières heures, puis une légère diminution de la conversion du CO<sub>2</sub> pour des temps plus longs ce qui traduit la désactivation des catalyseurs due à la formation du coke lors de la réaction catalytique .

Les catalyseurs ne sont pas stables au cours du temps inférieur à 200 minutes lors de leurs mises en application, et cela peut être expliqué par le fait qu'il n'y ait pas l'établissement du régime stationnaire de la réaction, car pendant la réaction catalytique les deux flux gazeux d'hydrogène et de CO<sub>2</sub> sont injectés en même temps, c'est-à-dire que les deux gaz réagissent simultanément dans le réacteur avant même qu'il y ait d'abord un contact entre hydrogène et catalyseur avant d'entamer la réaction catalytique. Donc le taux de conversion réel des deux catalyseurs est observé dans la gamme où celui-ci est stable, c'est-à-dire là où il y a apparition du palier.

Ainsi, on peut en déduire dès le premier graphe que nos catalyseurs s'avèrent assez stables dans un intervalle de temps de réaction étudiée.

## II.2. Sélectivité

### II.2.1 Distribution volumique des hydrocarbures en fonction de la conversion du CO<sub>2</sub>

#### a. Pour FZA (50/50)

Il est évident à partir de cette figure que la majeure production en hydrocarbures est constituée du méthane CH<sub>4</sub>, qui atteint sa plus grande valeur de 79% pour la conversion maximale CO<sub>2</sub>, une production infime de C<sub>2</sub> et C<sub>3</sub> (13 et 7 % respectivement) mais des traces de C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub> (< 3 %). Les produits obtenus la plupart du temps par la conversion du dioxyde de carbone est le méthane et le monoxyde de carbone.

Autrement dit, le FZA (50/50) est plus sélectif pour le méthane par rapport aux autres produits C<sub>2+</sub>, cela est dû à l'existence d'une forte concentration en sites acides qui favorise la sélectivité du méthane [54].

Nous observons que lorsque la conversion diminue, la production du méthane diminue également en favorisant la production des C<sub>2+</sub>.

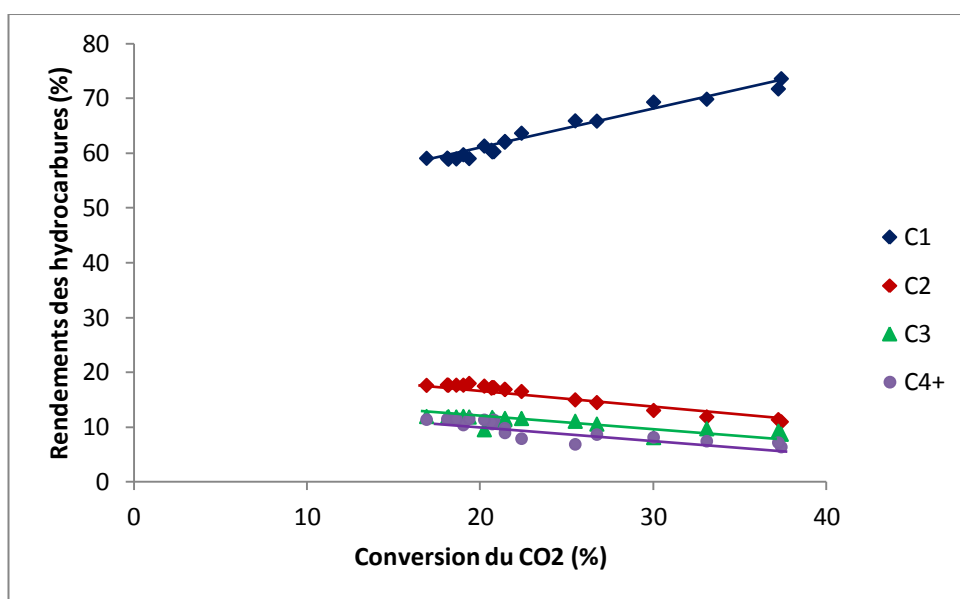


Figure 22 : Rendements des hydrocarbures en fonction de la conversion du CO<sub>2</sub> pour FZA (50/50) [T= 250°C, P= 30 bar, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>= 3 et VVH=2730 h<sup>-1</sup>, masse du catalyseur= 1g]

#### b. Pour FZA (70/30)

La figure 23 présente la distribution volumique des hydrocarbures produits en fonction de la conversion du CO<sub>2</sub>.

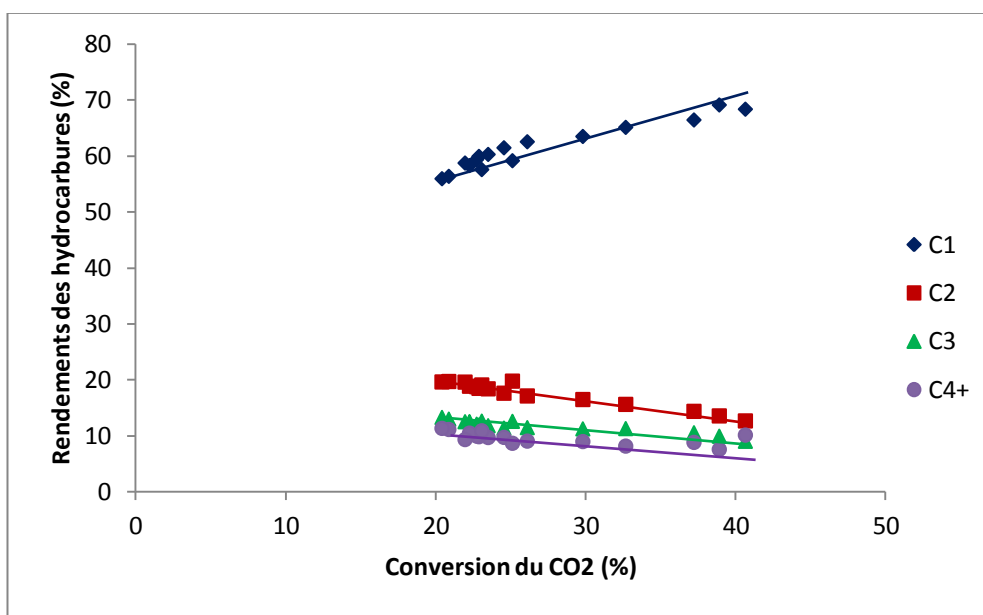


Figure 23: Rendements des hydrocarbures en fonction de la conversion du CO<sub>2</sub> pour FZA (70/30) [T= 250°C, P= 30 bar, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>= 3 et VVH=2730 h<sup>-1</sup>, masse du catalyseur= 1g]

D'après la distribution volumique des produits, nous remarquons que la production du méthane est nettement supérieure comparée aux autres produits hydrocarbures qui est de 58% par rapport à 20% de  $C_2$  et d'environ de 11% pour les  $C_{3+}$ .

### II.2.2. Production du méthanol et du CO

Sachant que plusieurs recherches existantes se focalisent sur la synthèse du méthanol à partir du  $CO_2$  car il représente la matière première pour d'importants produits chimiques [70,71], ceci n'empêche pas la production d'un autre sous produit le CO.

#### a. Pour FZA (50/50)

Les rendements du monoxyde de carbone et du méthanol en fonction de la conversion du  $CO_2$  pour FZA (50/50) sont représentés dans la figure 24.

Les courbes obtenues montrent que la quantité du CO produite est nettement plus grande comparée à celle du méthanol.

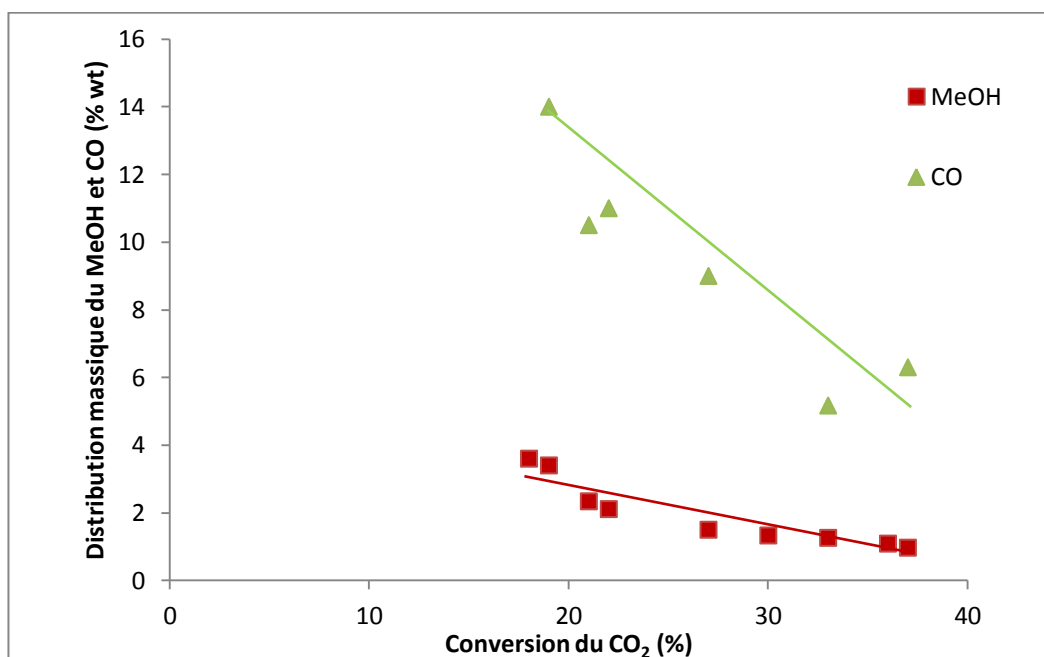
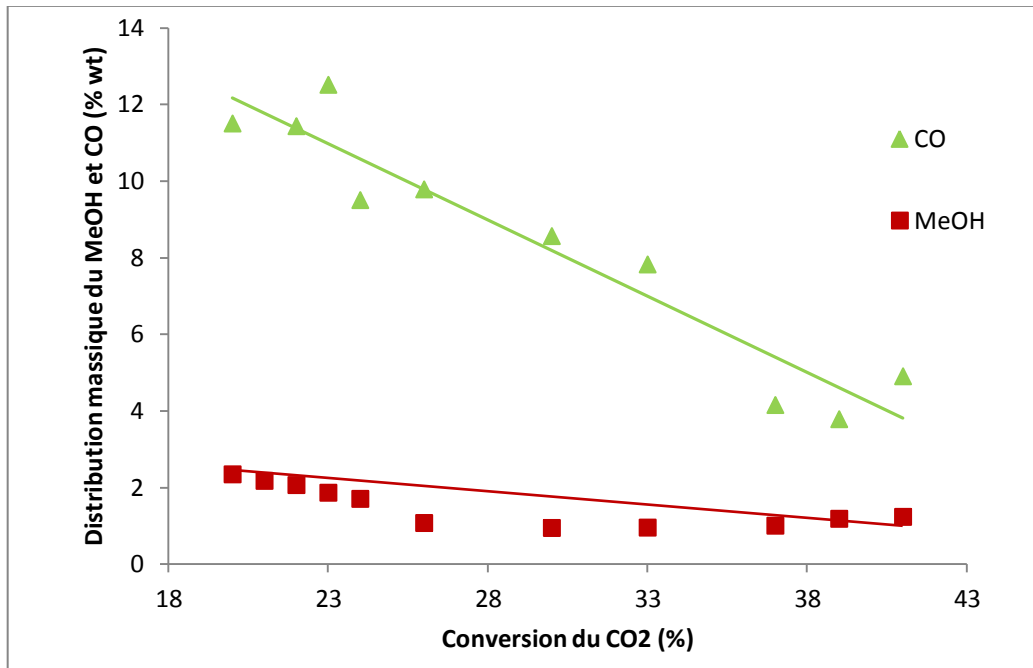


Figure 24 : Rendement du méthanol et du CO en fonction de la conversion du  $CO_2$  pour FZA (50/50) [T= 250°C, P= 30 bar,  $H_2/CO_2= 3$  et  $VVH=2730 h^{-1}$ , masse du catalyseur= 1g]

**b. Pour FZA (70/30)**

D'après la figure 25, la production du monoxyde de carbone sur le catalyseur FZA (50/50) est nettement supérieure à celle du méthanol, cela peut être expliqué par le fait que ce type de catalyseur produit mieux le CO ou bien que le méthanol subit une déshydratation sur les sites acides d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  [72].



**Figure 25 : Rendement du méthanol et du CO en fonction de la conversion du CO<sub>2</sub> pour FZA (70/30) [T= 250°C, P= 30 bar, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>= 3 et VVH=2730 h<sup>-1</sup>, masse du catalyseur= 1g]**

Selon Fujiwara et al. [8], quand la teneur en zinc dans le catalyseur est supérieure à 33% comme le cas de FZA (50/50), le méthanol est obtenu à plus de 3% ce qui implique que ce solide est un catalyseur pour la synthèse du méthanol, alors que celui contenant moins de 33% en zinc ; comme le cas de FZA (70/30) qui produit des bons rendements en hydrocarbures.

### II.3. Activité

#### II.3.1. Rendements des produits pour FZA (50/50) et FZA (70/30)

Le tableau ci-dessous représente les rendements de CO, méthanol et les hydrocarbures lors de la conversion du CO<sub>2</sub> sur les deux catalyseurs testés FZA (50/50) et FZA (70/30) et le rapport oléfine/paraffine (O/P).

##### ➤ Conditions de réaction

Masse du catalyseur : 1g, température de réaction : 250°C, pression : 30 bars, temps de réaction 650 min, ratio molaire (H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>) :3 et VVH= 2730h<sup>-1</sup>.

Le temps de réaction est choisi de telle sorte qu'il soit pris dans l'intervalle de temps où la conversion catalytique du CO<sub>2</sub> est assez stable. Dans notre cas, nous avons opté pour un temps de réaction de 650 minutes.

**Tableau 7 : Rendements des produits pour FZA (50/50) et FZA (70/30)**

catalyseurs	Conversion du CO <sub>2</sub> (%)	Rendements (%)						O/P (%)
		CO	MeOH	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4+</sub>	
FZA (50/50)	17	3	0,62	7,9	2,36	1,6	1,52	1,45
FZA (70/30)	23	2	0,46	11,24	4,13	2,75	2,44	1,89

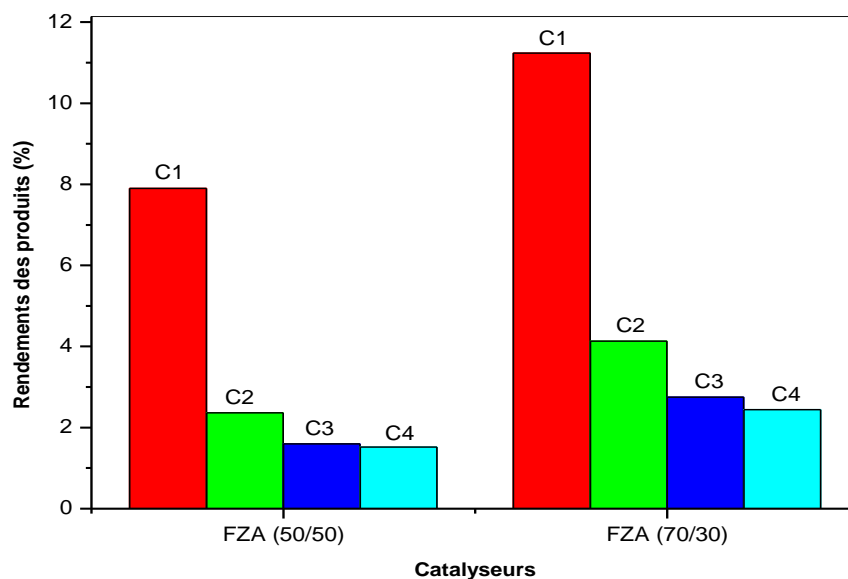
D'après ces résultats portés sur le tableau, nous remarquons que pour les mêmes conditions opératoires le catalyseur FZA (70/30) converti mieux le CO<sub>2</sub> (avec un taux de 23%) comparé à FZA (50/50) qui ne représente que 17% de conversion, ce qui est également observé déjà auparavant dans le tracé du taux de conversion du dioxyde de carbone en fonction du temps de la réaction.

Un grand rendement en hydrocarbures est obtenu pour le C<sub>1</sub> (méthane) dans le cas des deux catalyseurs avec un rendement de 7,9% pour FZA (50/50) et de 11,24% pour le FZA (70/30), ainsi que la production du CO est très importante comparée à celle du méthanol, et des rendements assez raisonnables car l'addition du Zn au catalyseurs à base de fer crée plus de sites basiques sur la surface de catalyseur qui permettent d'augmenter la sélectivité des alcènes C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, spécialement les oléfines légères [73].

La production des hydrocarbures à longue chaîne peut être expliquée par le fait de la présence de Na dans les catalyseurs qui (1) augmente dans le poids moléculaire des hydrocarbures produits, (2) procure une bonne sélectivité en oléfines et en CO, (3) et une meilleure activité pour la réaction inverse de conversion de gaz à l'eau (Reverse Water Gas Shift RWGS) [74], qui peut être du à la présence de la phase magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Le dopage par les métaux alcalins est généralement interprété par l'effet électronique [75] : le métal alcalin donneur d'électron transfère des électrons en la phase métallique, de ce fait il renforce les liaisons entre le métal et les composés accepteurs d'électrons comme le CO ou  $\text{N}_2$  et affaiblit les liaisons entre le métal et élément donneur d'électron comme l'hydrogène.

Nous pouvons également constater que la production importante du  $\text{C}_1$  comparée à celle du méthanol est expliquée par le fait que le méthane est produit à partir du CO non pas du MeOH car le catalyseur Fe-ZnO est très actif pour la dissociation du CO et agit comme un catalyseur typique de la FT qui permet d'obtenir des hydrocarbures avec une grande sélectivité en méthane [8].



**Figure 26 : Rendements des produits pour FZA (50/50) et FZA (70/30)**

[T= 250°C, P= 30 bar,  $\text{H}_2/\text{CO}_2= 3$  et VVH=2730  $\text{h}^{-1}$ , masse du catalyseur= 1g]

A partir de la figure 26, nous pouvons déjà remarquer que le rendement du méthane  $\text{C}_1$  dans le cas de FZA (70/30) qui est de 11,8% est nettement supérieur à celui obtenu dans le cas



de FZA (50/50) qui ne représente que 7,9 %, tandis que pour des chaînes de carbones supérieures à 1, nous constatons que le FZA (70/30) présente une meilleure activité vis-à-vis ces produits, et un rapport oléfine/paraffine meilleur comparé à l'autre catalyseur ( un rapport de 2,04 pour FZA (70/30) comparé à 1,81 pour le FZA (50/50).

Nous pouvons donc en déduire que le FZA (50/50) favorise la production du méthane que d'autres produits à chaîne plus longue, contrairement au FZA (70/30).

### II.3.2 L'effet de l'ajout de la zéolithe

L'effet de l'ajout de la zéolithe HZSM-5 au catalyseur FZA (70/30) est étudié afin d'étudier les performances catalytiques de ce dernier.

Le catalyseur hybride est obtenu par un mélange mécanique de 1g de FZA (70/30) et de 1g de la zéolithe HZSM-5 et la réaction catalytique s'est déroulée sous une température de 350°C et une pression de 30 bars.

Le tableau suivant représente le taux de conversion du CO<sub>2</sub> dans le cas où un catalyseur hybride est utilisé, ainsi que les rendements en hydrocarbures et de CO.

**Tableau 8: Rendements des produits pour FZA (70/30) et FZA (70/30) + HZSM-5**

catalyseurs	Conversion du CO <sub>2</sub> (%)	Rendements (%)					O/P (%)
		CO	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4+</sub>	
<b>FZA (70/30)+HZSM5</b>	43	7	19,02	7,62	4,95	4,14	2,66
<b>FZA (70/30)</b>	23	2	11,24	4,13	2,75	2,44	1,89

#### ➤ Conditions de réaction

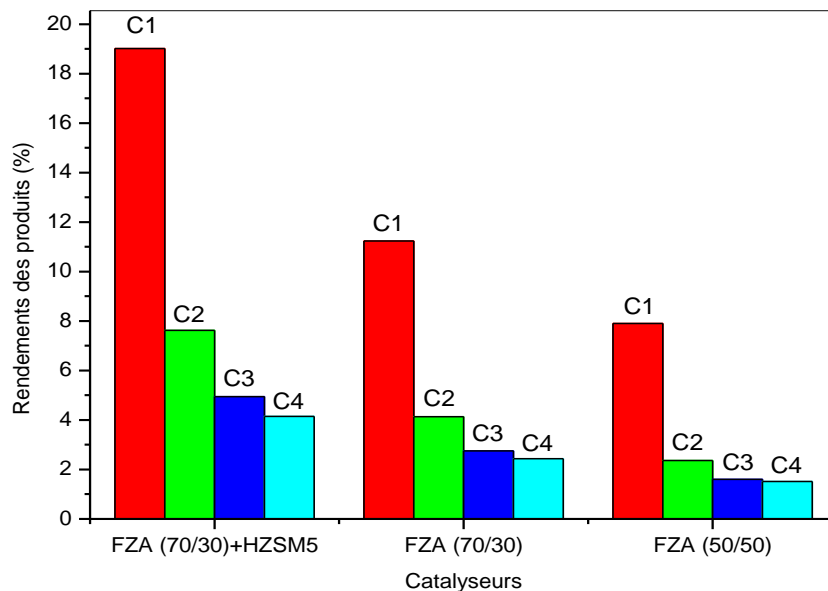
Masse du catalyseur : 2g, température de réaction : 350°C, pression : 30 bars, temps de réaction 650 min, ratio molaire (H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>) :3 et VVH= 1365 h<sup>-1</sup>.

La conversion du CO<sub>2</sub> dans ce type de catalyseur est nettement supérieure à celles obtenues pour les deux autres catalyseurs, elle atteint une valeur de 43%, voire presque le double. Ceci peut être expliqué par l'existence de la structure zéolithique dans le catalyseur qui favorise la conversion du CO<sub>2</sub>.

Ainsi, les rendements en hydrocarbures sont assez élevés comparés à ceux obtenus pour les deux catalyseurs oxydes, où une valeur de 19,02% est obtenue pour le C<sub>1</sub> et même un rendement de 4,14% pour des hydrocarbures plus lourds (C<sub>4+</sub>) qui est du à la présence de la zéolithe comme site acide.

Un rapport oléfine/ paraffine d'une valeur de 2,66 est obtenu pour ce catalyseur, qui se traduit par le fait que les oléfines sont les plus produits sur ce catalyseur.

Tous les rendements pour différentes fractions carbonées obtenues dans le cas du catalyseur hybride sont nettement supérieurs à ceux obtenus dans le cas des catalyseurs oxydes, et cela est probablement du à l'existence de beaucoup plus de sites actifs et une formation minime de coke.



**Figure 27 : Rendements des produits pour FZA (50/50), FZA (70/30) et FZA (70/30) + HZSM-5 [T= 250- 350° C, P= 30 bar, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>= 3 et VVH=2730-1365 h<sup>-1</sup>, masse du catalyseur= 1g-2g]**

Une autre conclusion partielle peut être tirée à partir des résultats obtenus, que la distribution des produits suit la loi d'Anderson-Flory-Schulz (AFS), car les sites de cette réaction exercent leur activité pour produire des hydrocarbures en suivant cette distribution, alors que le méthanol formé est décomposé en CO pour promouvoir la FT.

De même, nous pouvons en conclure que la distribution des produits du catalyseur hybride suit la distribution d'Anderson Flory-Schulz.

### III.2.3.3 La distribution d'Anderson-Flory-Schulz

Anderson est le premier à introduire ce modèle cinétique pour la réaction de FT [76]. Ce modèle est déduit à partir d'un modèle de polymérisation proposé par Schulz et Flory [77]. De nos jours, il est référé comme un mécanisme d'Anderson-Flory-Schulz initialement, le CO et le H<sub>2</sub> sont adsorbés séparément sur la surface du catalyseur, et après recombinaison, des espèces de CH<sub>2</sub> en résultent. En commençant par le C<sub>1</sub>, les blocks de CH<sub>2</sub> peuvent être formés, et éventuellement des espèces de C<sub>n</sub> se forment.

La probabilité de la croissance des chaînes ( $\alpha$ ) pour l'insertion d'un monomère CH<sub>2</sub> dans la chaîne des hydrocarbures est définie comme un ratio entre le taux de propagation (K<sub>p</sub>) et la somme des taux de propagation et de terminaison (K<sub>t</sub>).

$$\alpha = \frac{K_p}{K_p + K_t} \quad (28)$$

Il est empiriquement établi que le  $\alpha$  est généralement indépendant de la taille de la chaîne.

Cependant, pour des chaînes très petites comme le C<sub>1</sub> et C<sub>2</sub>, cette indépendance n'est pas obéie.

La distribution d'Anderson-Flory-Schulz est décrite par l'équation suivante

$$\log\left(\frac{W_n}{n}\right) = 2 \log(\ln(\alpha)) + n \log \alpha \quad (29)$$

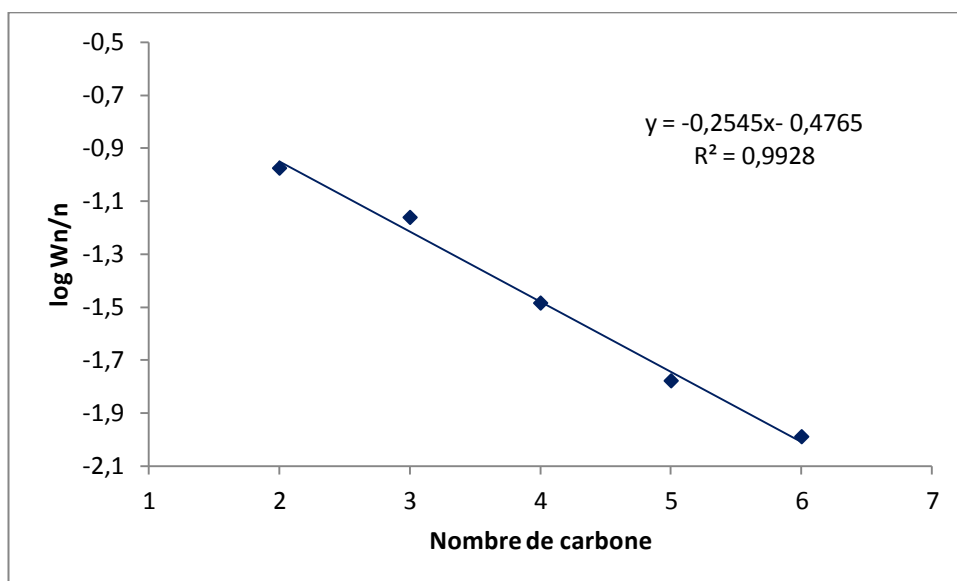
Dans cette formule, W<sub>n</sub> représente la fraction de poids des chaînes avec n carbone et le n représente le nombre de carbone. Quand la fraction relative de poids est tracée en fonction du nombre de carbone, la probabilité peut être déterminée à partir de la pente de la droite obtenue.

### II.3.4. Les probabilités de croissance des chaînes

Comme c'est mentionné avant, le coefficient de probabilité de croissance des chaînes hydrocarbonées est déterminé à partir de la pente de la droite  $\log\left(\frac{W_n}{n}\right)$  en fonction du nombre de carbone n.

**a. Le cas de FZA (50/50)**

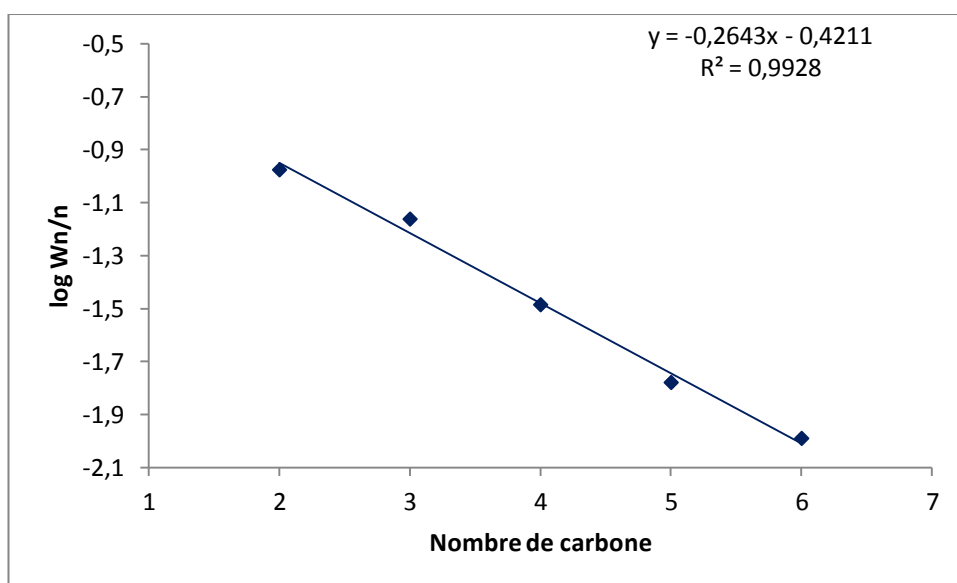
La figure ci-après représente le tracé de  $\log W_n/n$  en fonction du nombre de carbone afin de déterminer le coefficient de probabilité de croissance de chaîne de  $C_1$  à  $C_4$  ( $\alpha_1$ ).



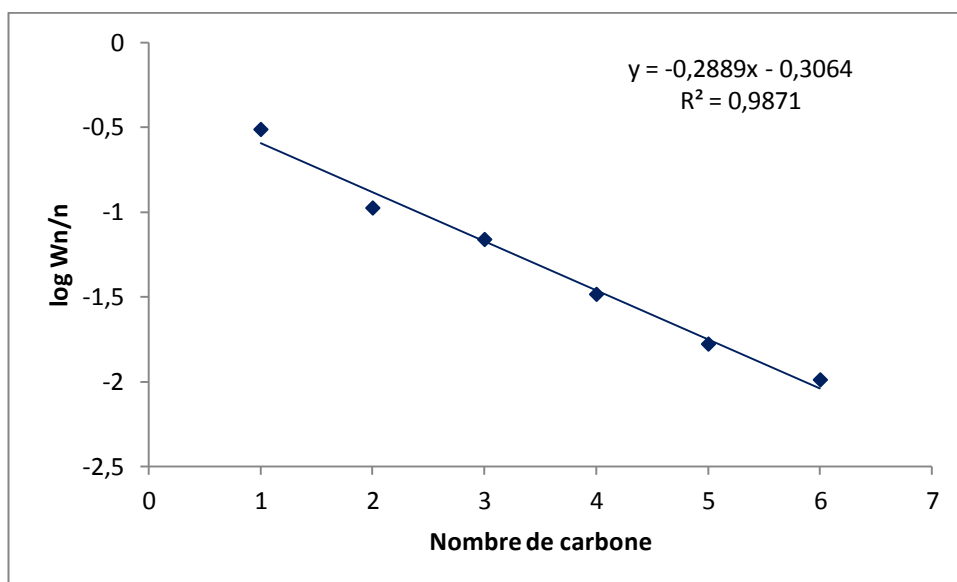
**Figure 28 : Probabilité de croissance des chaînes de  $C_1$  à  $C_6$  pour FZA (50/50)**

D'après ce tracé, et à partir de l'équation linéaire :  $y = -0,2545x - 0,4765$ , le coefficient de probabilité de croissance de chaînes de  $C_1$  à  $C_6$   $\alpha_1 = \exp(-0,2545)$  et qui représente une valeur de 0,775 qui est relativement élevée.

Les coefficients de probabilité de croissance des chaînes carbonées nous permettent d'avoir des informations sur la nature des hydrocarbures produits.

**b. Le cas de FZA (70/30)****Figure 29 : Probabilité de croissance des chaînes de  $C_1$  à  $C_6$  pour FZA (70/30)**

La valeur de coefficient de probabilité de croissance de chaîne de  $C_1$  à  $C_6$   $\alpha_1$  pour ce second solide est de 0,767.

**❖ Le cas de FZA (70/30) + HZSM-5****Figure 30 : Probabilité de croissance des chaînes de  $C_1$  à  $C_6$  pour FZA (70/30) + HZSM-5.**

Le coefficient de probabilité de croissance des chaînes de C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub> est de valeur de 0,742 (d'après la figure 30)

**Tableau 9 : Valeurs des coefficients de probabilité de croissance des chaînes de carbone**

Catalyseurs	$\alpha_1$ (%)
FZA (50/50)	77,5
FZA (70/30)	76,7
FZA (70/30) + HZSM-5	74,2

A partir de ce tableau, nous pouvons remarquer que les deux coefficients de probabilité pour les deux catalyseurs prennent les mêmes valeurs pour les deux cas, soit pour la croissance des chaînes de C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub> ou bien pour la croissance des chaînes de C<sub>4</sub> à C<sub>6</sub>.

### III. Désactivation de catalyseurs

Le dépôt du coke est la principale cause de désactivation des catalyseurs. Au cours du temps, nos catalyseurs se désactivent et perdent leur activité.

Les taux de carbone et d'hydrogène dans les catalyseurs sont illustrés dans le tableau 10.

**Tableau 10: Taux de carbone et d'hydrogène et le rapport (H/C) dans différents catalyseurs**

Catalyseurs	Carbone (C) (%wt)	Hydrogène (H) (%wt)	H/C
FZA (50/50)	5,96	1,07	0,18
FZA (70/30)	4,22	1,11	0,26
FZA (70/30) + HZSM-5	1,7	1,38	0,81

A partir du tableau, nous pouvons en déduire que le taux de carbone est élevé pour le catalyseur FZA (70/30) qui représente une valeur de 5,96 % wt comparé à 4,22% wt dans le cas de FZA (50/50) et de 1,7% wt pour le catalyseur hybride FZA (70/30) + HZSM-5.

Cette désactivation peut être traduite soit par couverture des sites actifs par les molécules du coke, soit par blocage des pores qui empêche l'accessibilité des sites actifs par les molécules des réactifs qui sont en compétition avec celles du coke pour l'occupation des pores.

Le paramètre H/C est très important car sa valeur nous renseigne sur le degré d'aromaticité du coke (plus le rapport H/C est petit plus le coke est poly aromatique). D'après les valeurs obtenues de H/C pour les différents catalyseurs, nous pouvons en déduire que le coke formé dans le cas de FZA (50/50) est poly aromatique et insaturé vu que la valeur de ce paramètre est assez petite (0,18) comparée à celle obtenue dans le cas de FZA (70/30) qui est de 0,26 et celle du FZA (70/30) + HZSM-5 qui est de 0,82 et qui représente une valeur élevée ce qui signifie que le coke formé sur le catalyseur hybride est aliphatique et saturé.

# Conclusion



## CONCLUSION

Notre travail a porté sur la réaction  $\text{CO}_2/\text{H}_2$  sous pression ( $P=30$  bar) sur des catalyseurs Fe-Zn-Al mélangés à une zéolithe de type ZSM-5 avec un rapport Si/Al de 40.

Nous avons préparé deux types de catalyseurs l'un avec une série d'oxyde Fe-ZnO- $\text{Al}_2\text{O}_3$  avec différentes teneurs massiques (10/90), (30/70), (50/50), (70/30) et (90/10) et un autre hybride obtenu par mélange mécanique de la phase oxyde Fe-ZnO- $\text{Al}_2\text{O}_3$  et zéolithe ZSM-5.

Ces catalyseurs ont été caractérisés par différentes techniques d'analyses et testés en réaction de conversion de  $\text{CO}_2$  dans les conditions standards :  $T=250, 350^\circ\text{C}$  et  $P=30$  bar.

Les résultats obtenus révèlent que :

- La phase majoritaire cristalline, détectée par DRX, présente dans les catalyseurs est le ZnO, et l'apparition d'un nouveau pic correspondant à la phase magnétite pour des catalyseurs ayant un rapport Fe/Zn  $\geq 1$  avec intensification de celui-ci plus la teneur en Fe augmente dans le catalyseur,
- Les valeurs ICP indiquent que les catalyseurs ont assez bien leurs teneurs massiques en éléments essentiels (Fe et Zn) mais également des teneurs relativement importantes en sodium, dû probablement à l'opération de lavage, qui influe sur l'activité des solides, étant donné que le sodium est un métal alcalin et leur dopage dans les catalyseurs favorise la production de chaînes plus longues en hydrocarbures,
- Les spectres IR, révèlent que les catalyseurs possèdent les mêmes groupements fonctionnels, mais l'apparition d'un nouveau pic à  $838\text{ cm}^{-1}$ , peut être attribuée à la liaison entre le fer et l'oxygène pour la formation de la phase magnétite,
- Les surfaces BET calculées des catalyseurs présentent des valeurs entre 30 et  $60\text{ m}^2/\text{g}$ , et qu'elles constituent principalement des mésopores et des micropores,
- La microscopie électronique à balayage appuie les résultats obtenus par BET, les surfaces des catalyseurs présentent des micropores et des mésopores et une phase quasiment non-poreuse.

Les résultats catalytiques obtenus ont révélé que :

- Pour les catalyseurs oxydes : Le FZA (70/30) présente une meilleure conversion comparé à FZA (50/50) ( $X= 17\%$  pour FZA (50/50),  $X= 23 \%$  pour FZA (70/30)).

- Avec le catalyseur hybride, l'activité est beaucoup plus meilleure par rapport aux deux catalyseurs oxydes avec une valeur de  $X= 43\%$ . Cependant, la production en méthanol, précurseur des hydrocarbures, n'est pas assez importante comparé à celle du CO pour nos catalyseurs oxydes.

La distribution des produits suit la loi d'AFS pour les trois catalyseurs et le produit majoritaire est le méthane.

### **PERSPECTIVES**

Comme perspectives pour la réaction d'hydrogénation du  $\text{CO}_2$  par des catalyseurs à base d'oxydes métalliques :

-Le dopage des catalyseurs par des métaux alcalins afin de favoriser la production de longues chaînes de carbone et des oléfines,

-Le dopage des catalyseurs par d'autres oxydes tels que  $\text{MgO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ... améliorent ainsi les performances catalytiques.

-L'utilisation de la zéolithe comme un support afin de favoriser les sites actifs des catalyseurs durant la réaction d'hydrogénation

# Références bibliographiques

## Références bibliographiques

- [1] P. J. Baptiste, R. Ducroux, *Comptes Rendus Géoscience*, 335 (2003) 611.
- [2] P. Le Cloirec, Editions techniques d'ingénieurs, G 1 815.
- [3] R. Steeneveldt, B. Berger, T. A. Torp, *CO<sub>2</sub> Capture and Storage: Closing the Knowing-Doing Gap*, *Chemical Engineering Research and Design*, 84 (2006) 739-763.
- [4] B. Rongxian, T. Yisheng, H. Yizhuo, Study on the carbon dioxide hydrogenation to iso-alkanes over Fe-Zn-M/zeolite composite catalysts, *Fuel Processing Technology*, 86 (2004) 293-301.
- [5] T. Inui, K. Kitagawa, T. Takeguchi, T. Hagiwara, Y. Makino, Hydrogenation of carbon dioxide to C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub> via methanol on composite catalysts, *Applied Catalysis A*, 94 (1993) 31-44.
- [6] D. Mignard, C. Pritchard, Process for the synthesis of liquid fuels from CO<sub>2</sub> and marine energy, *Chemical Engineering Research and Design*, 84 (2006) 828-836.
- [7] M. Sahibzada, I. S. Metcalfe, D. Chadwick, Methanol synthesis from CO/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> over Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at differential and finite conversions, *Journal of catalysis*, 174 (1998) 111-118.
- [8] M. Fujiwara, R. Kieffer, H. Ando, Q. Xu, Y. Souma, Change of catalytic properties of Fe-ZnO/zeolite composite catalyst in the hydrogenation of carbon dioxide, *Applied catalysis A*, 154 (1997) 87-101.
- [9] C. Marcilly, *Catalyse acido-basique*, Editions Technip, 2 (2003) 589
- [10] J.M. Fougerit, N.S. Gnep, M. Guisnet, *Microporous and Mesoporous Materials*, 29 (1999) 79
- [11] T. Inoue, T. Iizuka, K. Tanabe, Hydrogenation of carbon dioxide and carbon monoxide over supported rhodium catalysts under 10 bar pressure, *Applied catalysis*, 46 (1989) 1-9.
- [12] C.D.L.Schilling, methanol prospects for the long term demand manufacture from coal, 13<sup>th</sup> congress of the world energy conference, cannes, 1986.
- [13] C. Yang, Z. Ma, N. Zhao, W. Wei, T. Hu, Y. Sun, Methanol synthesis from CO<sub>2</sub>-rich syngas over a ZrO<sub>2</sub> doped CuZnO catalyst, *Catalysis Today*, 115 (2006) 222-227.
- [14] H. Ouarda, oxydation ménagée du méthane sur les hétéropolycomposés, thèse de doctorat, Algérie.
- [15] J.C.J. Bart, R.P.A. Sneed, Copper-zinc oxide-alumina methanol catalysts revisited, *catalysis today*, 2 (1987) 1-124.

- [16] J.K. Jeon, K.E. Jeong, Y.K. Park, S.K.Ihm, Selective synthesis of C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> hydrocarbons through carbon dioxide hydrogenation on hybrid catalysts composed of a methanol synthesis catalyst and SAPO, *Applied Catalysis A*, 124 (1995) 91-106.
- [17] J. Toyir, P.R.de la Piscina, J.L.G. Fierro, N. Homs, Highly effective conversion of CO<sub>2</sub> to methanol over supported and promoted copper-based catalysts : influence of support and promoter, *Applied catalysis*, 29 (2001) 207-215.
- [18] Y. Zhang, J. Fei, Y. Yu, X. Zheng, methanol synthesis from CO<sub>2</sub> hydrogenation over Cu catalyst supported on zirconia modified  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Energy conversion and management*, 47 (2000) 3360-3367.
- [19] L. Fan, K. Fujimoto, Development of an active and stable ceria-supported palladium catalyst for hydrogenation of carbon dioxide to methanol, *Applied Catalysis A*, 106 (1993) L1-L7.
- [20] F. Arena, K. Barbera, G. Italiano, G. Bonura, L. Spadaro, F. Frusteri, synthesis, characterization and activity pattern of Cu-ZnO/ZrO<sub>2</sub> catalysts in the hydrogenation of carbon dioxide to methanol , *journal of catalysis*, 249 (2007) 185-194.
- [21] L. Jia, J. Gao, W. Fang, Q. Li, carbon dioxide hydrogenation to methanol over the pre-reduced LaCr<sub>0,5</sub>Cu<sub>0,5</sub>O<sub>3</sub> catalyst, *catalysis communications*, 10 (2009) 2000-2003.
- [22] M. Sahibzada, D. Chadwick, I.S. Metcalfe, Hydrogenation of carbon dioxide to methanol over palladium-promoted Cu/Zn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts, *catalysis today*, 29 (1996) 367-372.
- [23] A. Amenomiya, Methanol synthesis from CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>, copper based binary and ternary catalysts, *applied catalysis*, 30 (1987) 57-68.
- [24] S.I. Fujita, S. Moribe, Y. Kanamori, M. Kakudate, N. Takezawa, Preparation of a coprecipitated Cu/ZnO catalyst for the methanol synthesis from CO<sub>2</sub>-effects of the calcination and reduction conditions on the catalytic performance, *Applied catalysis A*, 207 (2001)121-128.
- [25] Z.S. Hong, Y. Cao, J. Deng, K. Fan, CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol over Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared by a novel gel-network-coprecipitation method, *catalysis letters*, 82 (2002) 37-44.
- [26] J. Barrault, J. Urresta, Hydrogénation du dioxyde de carbone en méthanol en présence de catalyseurs à base de molybdène, *surface chemistry and catalysis*, 2 (1999) 167-174.
- [27] I. Melian-Cabrera, M.L. Granados, P. Terreros, J.L.G. Fierro, CO<sub>2</sub> hydrogenation over Pd-modified methanol synthesis catalysts, *Catalysis today*, 45 (1998) 251-256.
- [28] J.A.B. Bourzutschky, N. Homs, A.T. Bell, Hydrogenation of CO<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>/CO mixtures over copper-containing catalysts, *Journal of catalysis*, 124 (1990) 73-85.

- [29] A. Baiker, M. Kilo, M. Maciejewski, S. Menzi, A. Wokaun, *Studies in Surface Science and catalysis*, 75 (1993) 1257-1272.
- [30] C.D. Chang, *Hydrocarbons from methanol*, *Catalysis review: Science Engineering*, 25 (1983) 1-118.
- [31] G.J. Hutchings, D.F. Lee, M. Lynch, *Methanol conversion to hydrocarbons over zeolite H-ZSM-5: Comments on the formation of C<sub>4</sub> hydrocarbons at low reaction temperatures*, *Applied catalysis*, 106 (1993)115-123.
- [32] J.F. Lee, W.S. Chern, M.D. Lee, *Hydrogenation of carbon dioxide on iron catalysts doubly promoted with manganese and potassium*, *The Canadian journal of chemical engineering*, 70 (1992) 511.
- [33] K. Fujimoto, Y. Yu, *spillover effect on the stabilization of Cu-Zn catalyst for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol*, *Second International conference*, (1993) 393-396.
- [34] M.E. Dry, J.R. Anderson, M. Boudart, *Catalysis science and technology*, volume 1, springer, 1981.
- [35] A.Y. Khodakov, W. Chu, P. Fongarland, *Advances in the development of novel cobalt Fischer-Tropsch catalysts for synthesis of long chain hydrocarbons and clean fuels*, *Chemical reviews*, 107 (2007) 1692–1744.
- [36] B.H. Davis, *Fischer–Tropsch synthesis: Overview of reactor development and future potentialities*, *Topic in Catalysis*, 32 (2005) 143–168.
- [37] R.B. Anderson, *The Fischer–Tropsch synthesis*, FL: Academic Press, Orlando, 1984.
- [38] M.E.Dry, *The Fischer–Tropsch synthesis*, editon *Catalysis: science and technology*, volume 1, 1981.
- [39] C.H. Bartholomew, *Recent developments in Fischer–Tropsch catalysis, new trends in CO activation*, *Studies in surface science and catalysis*, volume 64, Amsterdam, Elsevier, 1991.
- [40] H. Ando, Q. Xu, M. Fujiwara , Y. Matsumura, M. Tanaka, Y. Souma, *Hydrocarbons synthesis from CO<sub>2</sub> over Fe-Cu catalysts*, *Catalysis today*, 45 (1998) 229-234.
- [41] S.S. Nam, S.J. Lee, H. Kim, K.W. Jun, M.J. Choi, K.W. Lee, *catalytic conversion on carbon dioxide into hydrocarbons over zinc promoted iron catalysts*, *Elsevier science*, 38 (1997) 397-402.
- [42] G. Kishan, M.W. Lee, S.S. Nam, M.J. Choi, K.W. Lee, *The catalytic conversion of CO<sub>2</sub> to hydrocarbons over Fe-K supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO mixed oxides*, *Catalysis today*, 56 (1998) 215-219.
- [43] M.E. Dry, G.J. Oosthuizen, *The Correlation between Catalyst Surface Basicity and Hydrocarbon Selectivity in the Fischer-Tropsch Synthesis*, *Journal of catalysis*, 11 (1968) 18-24.

- [44] M. Fujiwara, H. Ando, M. Tanaka, Y. Souma, Hydrogenation of carbon dioxide over Cu-Zn-Chromate/zeolite composite catalyst: the effects of reaction behavior of alkenes or hydrocarbon synthesis, *Applied catalysis A*, 130 (1995) 105-116.
- [45] K.W. Dorner, D.R. Hardy, F.W. Williams, H.D. Willauer, Effects of Ceria-doping on a CO<sub>2</sub> hydrogenation iron-manganese catalyst, *Catalysis communications*, 11 (2010) 816-819.
- [46] F.J. Perz-Alonso, M. Ojeda, T. Herranz, S. Rojas, J.M. Gonzales-Carbelol, P. Terreros, Carbon dioxide hydrogenation over Fe-Ce catalysts, *Catalysis communications*, 9 (2008) 1945-1948.
- [47] S.S. Nam, H. Kim, G. Kishan, M.J. Choi, K.W. Lee, Catalytic conversion of carbon dioxide into hydrocarbons over iron supported on alkali ion-exchanged Y-zeolite catalysts, *Applied catalysis A*, 179 (1999) 155-163.
- [48] B.Rongxian, T.Yisheng, H.Yizhuo, Study of the carbon dioxide hydrogenation to iso-alkanes over Fe-Zn-M/zeolite composite catalysts, *Fuel processing technology*, 86 (2004) 293-301.
- [49] S.R. Yan, K.W. Jun, J.S. Hong, M.J. Choi, K.W. Lee, Promotion effect of Fe-Cu catalyst for the hydrogenation of CO<sub>2</sub> and application to slurry reactor, *Applied catalysis A*, 194 (2000) 63-70.
- [50] K. Fujimoto, T. Shikada, Selective synthesis of C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> hydrocarbons from carbon dioxide utilizing a hybrid catalyst composed of a methanol synthesis catalyst and zeolite, *Applied catalysis*, 31 (1987) 13-23.
- [51] R.W. Dorner, D.R. Hardy, F.W. Williams, H.D. Willauer, C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> olefin from production from CO<sub>2</sub> hydrogenation using Ceria modified Fe/Mn/K catalysts, *Catalysis communications*, 15 (2011) 88-92.
- [52] M.J. Choi, J.S. Kim, H.K. Kim, S.B. Lee, Y. Kang, K.W. Lee, Hydrogenation of CO<sub>2</sub> over Fe-K based catalysts in a fixed bed reactor at elevated pressure, *Korean journal chemical engineering*, 18 (2001) 646-651.
- [53] Y. Souma, H. Ando, M. Fujiwara, R. Kieffer, Catalytic hydrogenation of carbon dioxide to hydrocarbons, *energy conversion management*, 36 (1995) 593-596.
- [54] M. Fujiwara, R. Kieffer, H. Ando, Q. Xu, Y. Souma, change of catalytic properties of Fe-ZnO/zeolite composite catalyst in the hydrogenation of carbon dioxide, *applied catalysis A*, 154 (1997) 87-101.

- [55] H. Ando, M. Fujiwara, Y. Matsumura, M. Tanaka, Y. Souma, catalytic hydrogenation of carbon dioxide over  $\text{LaNi}_5$  activated during the reaction, *Molecular catalysis A*, 144 (1999) 117-122.
- [56] K. Fujimoto, Y. Kudo, H. Tominaga, Synthesis gas conversion utilizing mixed catalyst composed of CO reducing catalyst and solid acid: II. Direct synthesis of aromatic hydrocarbons from synthesis gas, *Journal of catalysis*, 87 (1984) 136-143.
- [57] D.B. Bukur, Attrition studies with catalysts and supported for slurry phase Fischer-Tropsch synthesis, *Catalysis today*, 106 (2005) 275-281.
- [58] D.B. Bukur, X. Lang, J.A. Rossin, W.H. Zimmerman, M.P. Rosynek, E.B. Yeh, C. Li, Activation studies with a promoted precipitated iron Fischer-Tropsch catalyst, *Industrial engineering chemical resources*, 28 (1989) 1130-1140.
- [59] D.B. Bukur, M. Koranne, X. Lang, K.R.P.M. Rao, G.P. Huffman, Pretreatment effect studies with a precipitated iron Fischer-Tropsch catalyst, *Applied catalysis*, 126 (1995) 85-113.
- [60] R. Brahim, C. Kappenstein, J. Cernak, D. Duprez, A. Sadel, Catalyseurs cuivre-zinc, comparaison de quelques méthodes de préparation : co-précipitation, précipitations successives ou précurseurs bimétalliques, *Journal chimie physique*, 96 (1999) 487-497.
- [61] A.G. Herman, K. Klier, G.W. Simmons, B.P. Finn, J.B. Bulko et T.P. Kobylinski, catalytic synthesis of methanol from  $\text{CO}/\text{H}_2$ , I. Phase composition, electronic properties, and activities of the  $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{M}_2\text{O}_3$  catalysts, *Journal of catalysis*, 56 (1979) 407-429.
- [62] L. Barthe, Synthèse et dépôt de nanoparticules métalliques dans un support poreux par imprégnation en voie sèche dans un lit fluidisé: Elaboration de catalyseurs supports, thèse de doctorat, Toulouse, 2007.
- [63] P. Heidebrecht, V. Galvita, K. Sundmachera, An alternative method for parameter identification from temperature programmed reduction (TPR) data, *Chemical Engineering Science*, 63 (2008) 4776 – 4788.
- [64] J.P. Eberhart, Analyse structurale et chimique des matériaux, Edition Dunod, Paris, 1997.
- [65] R.T. Figueiredo, A. Martinez-Arias, M. L. Granados, et J. L. G. Fierro, Spectroscopic evidence of Cu–Al interactions in Cu–Zn–Al mixed oxide catalysts used in CO hydrogenation, *Journal of catalysis*, 178 (1998) 146–152.
- [66] J. Toyir, P.R. de la Piscina, J.L.G. Fierro, N. Homs, Highly effective conversion of  $\text{CO}_2$  to methanol over supported and promoted copper-based catalysts: influence of support and promoter, *Applied Catalysis B*, 29 (2001) 207–215.



- [67] C.S. Huang, B. Ganguly, G.P. Huffman, E.E. Huggins and B.H. Davis, "Fischer-Tropsch Synthesis: Mossbauer Studies of pretreated Ultra-Fine Iron Oxide Catalysts, Fuel Science and Technology International, 11 (1993) 1289-1312.
- [68] S.H. Kang, J.W. Baeb, J.Y. Cheonb, Y.J. Leeb, K.S. Hab, K.W. Junb, D.H. Leec, B.W. Kimc, Catalytic performance on iron-based Fischer–Tropsch catalyst in fixed-bed and bubbling fluidized-bed reactor, Applied Catalysis B, 103 (2011) 169-180.
- [69] M. Thommes, Studies in Surface Science and Catalysis, volume 168, Elsevier, 2007.
- [70] G.A. Olah, After oil and gas: methanol economy, catalysis letter, 93 (2004) 1-2.
- [112] R. Raudaskoski, E. Turpeinen, R. Lenkkeri, E. Pongracz, R.L. Keiski, Catalytic activation of CO<sub>2</sub>: Use of secondary CO<sub>2</sub> for the production of synthesis gas and for methanol synthesis over copper-based zirconia-containing catalysts, Catalysis Today, 144 (2009) 318-323.
- [72] T. Inui, H. Hara, T. Takeguchi, J.B. Kim, Structure and function of Cu-based composite catalysts for highly effective synthesis of methanol by hydrogenation of CO<sub>2</sub> and CO, Catalysis Today, 36 (1997) 25-32.
- [73] M. Fujiwara, H. Ando, M. Matsumoto, Y. Matsumura, M. Tanaka and Y. Souma, Hydrogenation of Carbon Dioxide over Fe-ZnO/Zeolite Composite Catalysts, Chemical Letters, 24 (1995) 839-840.
- [74] Q. Xu, D. He, M. Fujiwara, M. Tanaka, Y. Souma, H. Yamanaka, Hydrogenation of carbon dioxide over Fe–Cu–Na/zeolite composite catalysts: Na migration via solid–solid reaction and its effects on the catalytic activity, Journal of Molecular Catalysis A, 136 (1998) 161–168.
- [75] H. Praliaud, J.A. Dalmon, C. Mirodatos, G.A. Martin, Influence of potassium salt addition on the catalytic properties of silica-supported nickel, Journal of catalysis, 97 (1986) 344-356.
- [76] R.A. Friedel, R.B. Anderson, Composition of synthetic liquid fuels. Distribution and analysis of C<sub>5</sub>–C<sub>8</sub> paraffin from cobalt catalyst, Journal of American Chemical Society, 72 (1950) 2307.
- [77] P.J. Flory, Molecular size distribution in linear condensation polymers, Journal of American Chemical Society, 58 (1936) 1877-1885.