

N° d'ordre : 09/2015-D/CH

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE  
HOUARI BOUMEDIENE  
FACULTE DE CHIMIE



## THESE

Présentée pour l'obtention du grade de **DOCTEUR en SCIENCES**

En : **CHIMIE**

Spécialité : **Chimie Organique Appliquée**

Par : **Madame Yasmina HAMMICHE**

### Thème

**Réaction d'oxydation de l'éthanol sur des catalyseurs massiques et supportés à base de métaux de transition**

Soutenue publiquement le 21 Mai 2015 devant le Jury composé de :

M. A. SAADI, Professeur à l'USTHB  
Mme L. MEDDOUR, Maitre de Conférences/A à l'USTHB  
M. M. A. DIDI, Professeur à l'Université A. B. Belkaid, Tlemcen  
M. R. BOUARAB, Professeur à l'ENP El-Harrach  
M. A. SOUALAH, Professeur à l'Université A. Mira, Bejaia  
M. M. CHATER, Professeur à l'USTHB

Président  
Directrice de thèse  
Examineur  
Examineur  
Examineur  
Examineur

بِسْمِ اللّٰهِ الرَّحْمٰنِ الرَّحِیْمِ

"وَإِذْ تَأْذِنُ رَبِّكَ لِنَّ شُكْرَتِهِمْ لِأَزِيدَنَّاكَ"

(من الآية 7 من سورة إبراهيم)

فَللّٰهِمَّ لَكَ الْحَمْدُ وَ الشُّكْرُ حَتَّى تَرْضَىٰ وَلَكَ الْحَمْدُ  
وَالشُّكْرُ إِذَا رَضِيتَ وَلَكَ الْحَمْدُ وَ الشُّكْرُ بَعْدَ  
الرِّضَىٰ وَلَكَ الْحَمْدُ وَ الشُّكْرُ مَلَأَ السَّمَوَاتِ  
وَ الْأَرْضِ وَ مَا بَيْنَهُمَا وَ مَا شئتَ بَعْدَ ذَلِكَ

بِسْمِ اللّٰهِ الرَّحْمٰنِ الرَّحِیْمِ

"وَ مَا أُوتِيتُمْ مِنَ الْعِلْمِ إِلَّا قَلِيلًا"

(من الآية 85 من سورة الإسراء)

فَللّٰهِمَّ أَسْأَلُكَ أَنْ تَعَلِّمَنَا مَا يَنْفَعُنَا وَ تَنْفَعَنَا بِمَا عَلَّمْتَنَا  
اللّٰهُمَّ زِدْنَا عِلْمًا

Ce travail a été réalisé, sous la direction de Madame L. Meddour-Boukhobza, au laboratoire des matériaux catalytiques et catalyse en chimie organique (LMCCCO) de la faculté de chimie de l'USTHB, dirigé par Madame A. Barama. Je remercie la Directrice du LMCCCO pour son accueil au laboratoire.

J'exprime ma sincère gratitude à Madame L. Meddour-Boukhobza, Maître de conférences à l'USTHB, pour m'avoir accueillie dans son équipe de recherche. Elle a été, non seulement ma Directrice de thèse, mais aussi une amie. Je la remercie profondément pour sa disponibilité, ses grands efforts, ses conseils précieux, sa confiance en moi et la liberté qu'elle m'a donnée pour réaliser ce travail. Ses qualités humaines exceptionnelles et son soutien m'ont été d'un grand appui dans les moments les plus difficiles, qu'elle trouve ici l'expression de ma reconnaissance.

Je remercie énormément Monsieur A. Saadi, Professeur à l'USTHB, pour m'avoir soutenue par son aide pour la finalisation des tests catalytiques, au sein du laboratoire de chimie de gaz naturel de la faculté de chimie de l'USTHB. Je lui suis gré pour le temps qu'il m'a accordé, pour ses conseils et ses encouragements constants. Aussi, c'est un grand honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury de cette thèse.

J'adresse mes remerciements respectueux à Messieurs M.A. Didi, Professeur à l'Université de Tlemcen, R. Bouarab, Professeur à l'ENP El-Harrach, A. Soualah, Professeur à l'Université de Bejaia et M. Chater, Professeur à l'USTHB, pour avoir accepté de juger ce travail et faire partie de mon jury de thèse.

Je tiens à remercier et à exprimer ma reconnaissance à toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à la concrétisation de ce travail :

Madame A. Benadda-Kordjani, Professeur à la faculté de chimie de l'USTHB et Directeur de Recherche au LMCCCO, qui m'a initiée à la catalyse et m'a aidée à aborder ce domaine et à travailler avec un grand plaisir. Je la remercie pour sa disponibilité, ses orientations et ses remarques fructueuses. Merci Amel, j'ai eu la chance de profiter de ton expérience.

Monsieur A. Djadoun, Maître de conférences à la faculté des sciences de la terre de l'USTHB, pour avoir réalisé l'analyse DRX de mes nombreux échantillons

Merci Monsieur Djadoun pour votre contribution, sans laquelle je n'aurais pu réaliser ce travail.

Mes remerciements vont aussi à mon collègue du LMCCCO, Monsieur R. Benrabaa, qui a collaboré à la réalisation de quelques analyses RTP et BET. Merci Rafik pour ton aide et ton soutien constant.

Madame S. Djennane, Professeur à la faculté de chimie de l'USTHB, qui a contribué à la correction de mon français. Merci Mme Djennane, j'ai beaucoup appris de vous dans mes études de graduation et j'ai eu la chance de faire partie d'une génération que vous avez formé.

Messieurs M. Moali et O. Haouas, Responsables à l'Observatoire National de l'Environnement et de Développement Durable (ONEDD) de Benaknoun. Je tiens à les remercier pour m'avoir accueillie au sein de leur établissement et avoir mis à ma disposition les moyens matériels du laboratoire. Merci aussi à Madame S. Azouani pour le temps qu'elle m'a consacrée.

Le personnel du Centre de Recherche Nucléaire de Draria, pour les analyses ATG et BET, particulièrement Monsieur A. Aknoun, Monsieur F. Mernache et Madame S. Ouattas. Vos efforts m'ont été d'un grand appui quant à la réalisation de ce travail de thèse, je vous remercie infiniment.

Madame N. Henda et Monsieur A.E. Hassaine du centre de recherche CREDEC (Sonelgaz Ouled-Fayet) pour les observations MEB. Veuillez accepter mes sincères remerciements.

Madame Aline Auroux, Directeur de Recherche au CNRS, pour l'aide précieuse qu'elle m'a apportée en analyse RTP. Un grand merci à elle et à l'équipe responsable de l'appareillage à l'Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon.

Madame Marie-Hélène Berger du Centre des Matériaux Mines de Paris, pour ses images MET impeccables et ses interprétations si claires, merci beaucoup à elle et à ses collaborateurs Messieurs A. Meddour et M. Sennour.

Il n'y a pas de travail sans plaisir ; la bonne humeur et l'humour sont des atouts qui contribuent au bon déroulement d'une thèse. Je tiens à saluer amicalement mes collègues du LMCCCO avec lesquelles j'ai partagé de bons moments.

Cette thèse m'a été, avant tout, une expérience humaine et un terrain où j'ai beaucoup appris à être patiente. Je remercie ALLAH de m'avoir guidée dans le bon chemin, de m'avoir aidée à surmonter toutes les situations auxquelles j'ai été confrontée et de m'avoir donnée le courage et la santé pour mener à terme ce modeste travail.

الحمد لله الذي بنعمته تتم

الصّالحات

*A mes chers parents*

*A mon mari*

*A mes trois roses Ryma, Amira et Wiam*

*A Wassila*

*A tous ceux qui me sont chers*

# Sommaire

## Introduction générale

### CHAPITRE I : Mise au point bibliographique

<b>I.1. Introduction</b> .....	<b>5</b>
<b>I.2. Les oxydes mixtes</b> .....	<b>5</b>
I.2.1. Généralités .....	5
I.2.2. Les ferrites de structure spinelle .....	6
I.2.3. La structure spinelle $\text{Co}_x\text{Fe}_{(3-x)}\text{O}_4$ .....	7
<b>I.3. La catalyse hétérogène</b> .....	<b>9</b>
I.3.1. Aperçu général .....	9
I.3.2. Classification des catalyseurs solides .....	10
I.3.3. Performance d'un catalyseur .....	11
I.3.4. L'acte catalytique .....	12
I.3.5. Principe de la catalyse hétérogène .....	14
<b>I.4. L'oxydation catalytique des COV</b> .....	<b>15</b>
I.4.1. Généralités .....	15
I.4.2. Une molécule modèle de COV : L'éthanol .....	18
I.4.3. La combustion catalytique .....	19
<b>Références bibliographiques</b> .....	<b>21</b>

### CHAPITRE II: Techniques expérimentales

<b>II.1. Introduction</b> .....	<b>24</b>
<b>II.2. Procédés de synthèse des catalyseurs</b> .....	<b>24</b>
II.2.1. Préparation des catalyseurs massiques .....	24
II.2.2. Préparation des catalyseurs supportés .....	27
<b>II.3. Techniques de caractérisation physico-chimique des catalyseurs</b> .....	<b>29</b>
II.3.1. Diffraction des rayons X (DRX) .....	29
II.3.2. Spectroscopie par infrarouge à transformation de Fourier (FTIR) .....	30
II.3.3. Analyse chimique .....	31
II.3.4. Analyse thermique (ATG/ATD) .....	31
II.3.5. Analyse texturale .....	32
II.3.6. Analyse morphologique .....	33
II.3.7. Etude de la réductibilité par RTP .....	35

<b>II.4. Mesure de l'activité catalytique</b> .....	<b>36</b>
II.4.1. Calcul de la conversion 'X (%)'	37
II.4.2. Calcul de la sélectivité 'S (%)'	38
II.4.3. Calcul du rendement 'R (%)'	38
II.4.4. Calcul du flux de l'éthanol 'F'	38
II.4.5. Calcul de la vitesse spécifique de réaction 'V'	38
II.4.6. Calcul des énergies d'activation	39
<b>Références bibliographiques</b> .....	<b>39</b>

## **CHAPITRE III : Synthèse, activité catalytique et caractérisation de la ferrite de cobalt $\text{CoFe}_2\text{O}_4$**

<b>III.1. Introduction</b> .....	<b>43</b>
<b>III.2. Etude des catalyseurs préparés par co-précipitation et calcinés</b> .....	<b>43</b>
III.2.1. Synthèse via des précurseurs hydroxydes .....	43
III.2.2. Synthèse via un précurseur oxalate .....	46
III.2.3. Caractérisation des précurseurs .....	48
III.2.4. Activité catalytique et caractérisation des solides calcinés .....	54
<b>III.3. Etude des catalyseurs traités en autoclave</b> .....	<b>75</b>
III.3.1. Effet du temps de synthèse .....	75
III.3.2. Effet de la température du traitement hydrothermal .....	83
<b>III.4. Discussion et conclusion</b> .....	<b>97</b>
<b>Références bibliographiques</b> .....	<b>103</b>

## **CHAPITRE IV : Synthèse, activité catalytique et caractérisation des solides $\text{Co}_x\text{Fe}_{(3-x)}\text{O}_4$ (x=0, 2, 3)**

<b>IV.1. Introduction</b> .....	<b>105</b>
<b>IV.2. Synthèse par co-précipitation</b> .....	<b>105</b>
VI.2.1. La magnétite $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .....	105
VI.2.2. L'oxyde de cobalt $\text{Co}_3\text{O}_4$ .....	106
VI.2.3. la cobaltite de fer $\text{FeCo}_2\text{O}_4$ .....	106
<b>IV.3. Synthèse en autoclave</b> .....	<b>106</b>
<b>IV.4. Etude de l'activité catalytique</b> .....	<b>107</b>
<b>IV.5. Caractérisation des catalyseurs</b> .....	<b>111</b>
<b>IV.6. Discussion et conclusion</b> .....	<b>130</b>
<b>Références bibliographiques</b> .....	<b>133</b>

## **CHAPITRE V : Synthèse, réactivité et caractérisation des catalyseurs supportés**

<b>V.2. Synthèse par imprégnation .....</b>	<b>134</b>
<b>V.3. Synthèse par procédé sol-gel .....</b>	<b>134</b>
<b>V.4. Etude de la performance catalytique .....</b>	<b>137</b>
<b>V.5. Caractérisation des catalyseurs supportés.....</b>	<b>142</b>
<b>V.6. Conclusion.....</b>	<b>147</b>

## **CHAPITRE VI : Etude comparative des catalyseurs massiques et supportés**

<b>VI.1. Introduction .....</b>	<b>151</b>
<b>VI.2. Calcul des vitesses spécifiques .....</b>	<b>151</b>
<b>VI.3. Calcul des énergies d'activation .....</b>	<b>152</b>
<b>VI.4. Tests de vieillissement des catalyseurs.....</b>	<b>156</b>
<b>VI.5. Conclusion .....</b>	<b>158</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>160</b>

## **Conclusion générale**

# **Introduction générale**

La catalyse, notamment la catalyse hétérogène, joue un rôle essentiel dans le monde de l'industrie chimique; environ 90 % des produits chimiques produits par les processus industriels actuels sont dérivés de procédés catalytiques hétérogènes [1]. Outre leur importance dans la production des produits chimiques, les catalyseurs sont également utilisés dans les domaines de l'industrie pharmaceutique et automobile. L'épuisement des ressources non renouvelables (pétrole, charbon, gaz naturel, etc.) et l'effet du réchauffement climatique sur l'environnement, nécessitent des défis pour le développement de nouveaux systèmes catalytiques. La conception de matériaux, à propriétés physico-chimiques adéquates, est la clé pour la plupart des procédés catalytiques [2-4]. Il est également important de rechercher des nouveaux catalyseurs et procédés, afin de réduire l'utilisation de métaux précieux et minimiser la production de sous-produits nocifs, sans faire appel à des matières premières toxiques [5].

Parmi les matériaux recherchés, nous retrouvons les oxydes de métaux, simples et mixtes, qui occupent une place importante en catalyse hétérogène ; ils sont largement utilisés en raison de leur rendement élevé dans diverses applications. En particulier, les ferrites de métaux de transition suscitent un grand intérêt technologique et industriel à cause de leur performance, leur stabilité thermique et leur faible coût [6-11].

La méthode de préparation des matériaux est un paramètre qui influence étroitement leur performance catalytique. En général, les oxydes mixtes sont préparés, à la base, par des réactions de co-précipitation en phase aqueuse. Cette méthode a l'avantage d'être peu coûteuse aussi bien en termes de réactifs que de techniques utilisées. La co-précipitation est le plus souvent accompagnée d'un traitement thermique selon trois voies différentes (i) un chauffage ordinaire entre 50 et 100°C [12], (ii) une étape de calcination allant de 500 à 1000°C [13-16], (iii) un traitement hydrothermal à des températures variant de 130 à 400°C [17-18]. Ce dernier procédé offre l'avantage d'obtenir des matériaux à grande surface spécifique, impliquant des améliorations impressionnantes de l'activité catalytique.

Grâce aux propriétés physico-chimiques qu'ils peuvent développer, les oxydes peuvent également être utilisés comme support sur lequel l'espèce active (le catalyseur) est dispersée. La conception des catalyseurs supportés a pour but de

réaliser une bonne dispersion de la phase active, ce qui permet d'augmenter la surface spécifique et le nombre de sites actifs accessibles au cours de la réaction catalysée.

L'objet de ce travail est la synthèse, la caractérisation et l'étude de l'activité catalytique des oxydes simples et mixtes de structure spinelle, massiques et supportés, à base de fer et de cobalt. Pour la préparation des catalyseurs massiques, nous avons adopté la méthode de co-précipitation, accompagnée des trois voies thermiques citées précédemment. L'influence des paramètres de synthèse sur la structure, la morphologie et l'activité catalytique est étudiée. Ces paramètres sont recensés dans la nature des sels précurseurs, le caractère de l'agent précipitant, la température de co-précipitation, la température de calcination, la durée et la température du traitement hydrothermal ainsi que le rapport molaire Fe/Co. Les catalyseurs supportés ont été synthétisés par la méthode d'imprégnation et par voie sol-gel. Les supports utilisés sont l'oxyde de silicium  $\text{SiO}_2$ , la  $\gamma$ -alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et l'oxyde de magnésium  $\text{MgO}$ . Le choix de ces oxydes, en qualité d'oxydes isolants, repose sur leur inertie du point de vue catalytique, ce qui permet une bonne comparaison entre l'activité d'un catalyseur massique et son analogue supporté. Les solides élaborés ont été caractérisés par Analyse Thermique, Diffraction des Rayons X, Microscopie Electronique, Analyse de surface et Réductibilité à Température Programmée.

L'étude bibliographique montre que la combustion catalytique des composés organiques volatils (COV), reconnue comme étant la voie la plus efficace pour leur élimination, fait appel principalement à des matériaux très chers, à base de métaux nobles, tel que le platine [19-21]. L'élaboration de nouveaux systèmes catalytiques aussi performants mais moins coûteux, s'est avérée nécessaire. C'est dans ce contexte que nous avons pris l'initiative de tester nos matériaux dans la réaction de combustion de l'éthanol, lequel est recensé parmi les composés organiques volatils les plus répandus surtout en industrie automobile [22-24]. Notre initiative a coïncidé avec les travaux récents de Rezlescu et al. [25] qui utilisent les ferrites  $\text{MeFe}_2\text{O}_4$  ( $\text{Me} = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Zn}$  et  $\text{Cd}$ ). Nos matériaux, à base de fer et de cobalt, donnent des résultats en compétition avec ces travaux, manifestant ainsi une originalité dans le domaine de la catalyse.

Le manuscrit est subdivisé en six chapitres. Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur (i) les oxydes mixtes, notamment les ferrites de structure spinelle qui font l'objet principal de notre travail, (ii) Le principe de la catalyse hétérogène, (iii) la réaction incluse dans ce travail, à savoir la combustion catalytique des COV et en particulier l'éthanol. Dans le deuxième chapitre, nous décrivons les méthodes adoptées pour la synthèse des catalyseurs ainsi que les techniques de caractérisation utilisées. L'objet du troisième chapitre consiste à étudier la ferrite de cobalt  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  ; nous présentons les précurseurs et catalyseurs obtenus par les différentes synthèses et analysés par des techniques distinctes, l'activité catalytique de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  est aussi rapportée. Dans le quatrième chapitre qui traite des ferrites  $\text{Co}_x\text{Fe}_{(3-x)}\text{O}_4$ , nous étudions les structures  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  et  $\text{FeCo}_2\text{O}_4$  ainsi que leurs réactivités. Nous donnons, dans le cinquième chapitre, les résultats obtenus au moyen des catalyseurs supportés, notamment l'influence du support utilisé. Nous terminons par une étude cinétique dans le sixième chapitre.

### Références bibliographiques

- [1] Catalysis Looks to the Future. Panel on New Directions in Catalytic Sciences and Technology, National Research Council, National Academy Press (Washington D. C. 1992).
- [2] G.W. Huber, J.N. Chheda, C.J. Barrett, J.A. Dumesic, *Science* 308 (2005) 1446.
- [3] J. N. Armor, *Catal. Lett.* 101 (2005), 131-135.
- [4] G. A. Olah, *Angew. Chem. Int. Edit.* 44 (2005), 2636.
- [5] R.A. Sheldon, *Fifteen years on Green Chem.* 9 (2007), 1273.
- [6] M.R. Kantserova, K.S. Gavrilenko, G.R. Kosmambetova, V.G. Il'in, S.N. Orlik, *Theoretical and Experimental Chemistry* 39 (2003) 322.
- [7] D. Fino, S. Solaro, N. Russo, G. Saracco, V. Specchia, *Topics in Catalysis* 42 (2007) 449.
- [8] M.R. Kantserova, S.N. Orlik, *Kinetics and Catalysis* 48 (2007) 414.
- [9] Y. Choi, H.G. Stenger, *Journal of Power Sources* 129 (2004) 246.
- [10] H. Lee, J.C. Jung, H. Kim, Y.M. Chung, T.J. Kim, S.J. Lee, S.H. Oh, Y.S. Kim, I.K. Song, *Catalysis Letters* 124 (2008) 364.

- [11] X. Ma, Q. Sun, W. Ying, D. Fang, *Journal of Natural Gas Chemistry* 18 (2009) 232.
- [12] H. Wang, J. Huang, L. Ding, C. Wang, Y. Han, *Journal of Wuhan University of Technology-Materials Science* 26 (2011) 257.
- [13] J. Y. Park, S. G. Oh, B. H. Ha, *Korean J. Chem. Eng.* 18 (2001), 215.
- [14] O. I. Gyrdasova, G. V. Bazuev, I. G. Grigorov, O. V. Koryakova, *Inorg. Mater.* 42 (2006) 1126.
- [15] S. Gyergyek, D. Makovec, A. Kodre, I. Arcon, M. Jagodic, M. Drofenik, J. *Nanopart. Res.* 12 (2010) 1263.
- [16] M.A. Gabal, A.A. El-Bellihi, S.S. Ata-Allah, *Mater. Chem. Phys.* 81 (2003) 84.
- [17] V. A. Kuznetsova, O.V. Almjashaeva, V.V. Gusarov, *Glass Phys. Chem.* 35 (2009) 205.
- [18] D. Zhao, X. Wu, H. Guan, E. Han, *J. Supercrit. Fluids* 42 (2007) 226.
- [19] D. M. Fernandes, C. F. Scofield, A. A. Neto, M. J. B. Cardoso, F. M Z. Zotin, *Chem. Eng. J.* 160 (2010) 85.
- [20] S. Qjala, U. Lassi, M. Harkonen, T. Maunula, R. Silvonen, R.L. Keiski, *Chem. Eng. J.* 120 (2006) 11.
- [21] A. Musialik-Piotrowska, B. Kucharczyk, *Environ. Protec. Eng.* 32(2006) 5.
- [22] M. Clairotte, T.W. Adam, A.A. Zardini, U. Manfredi, G. Martini, A. Krasenbrink, A. Vicet, E. Tournié, C. Astorga, *Appl. Energy* 102 (2013) 44.
- [23] L. C. Monteiro Sales, J. R. Sodr e, *Fuel* 95 (2012) 122.
- [24] C. Song, Z. Zhao, G. Lv, J. Song, L. Liu, R. Zhao, *Chemosphere* 79 (2010) 1033.
- [25] N. Rezlescu, E. Rezlescu, P.D. Popa, E. Popovici, C. Doroftei, M. Ignat, *Mater. Chem. Phys.* 137 (2013) 922.

# **Chapitre I**

## **Mise au point bibliographique**

## I.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les principaux résultats trouvés dans la littérature concernant les domaines abordés dans le cadre de notre travail. Après une description générale des oxydes, particulièrement des ferrites de structure spinelle, nous rappellerons les principales données de la littérature concernant la catalyse hétérogène. Dans ce contexte, nous présenterons l'oxydation catalytique des composés organiques volatils (COV), notamment la réaction de combustion de l'éthanol.

## I.2. Les oxydes mixtes

### I.2.1. Généralités

Les oxydes mixtes sont des phases solides homogènes, constituées de cations métalliques auxquels se combinent les ions oxydes  $O^{2-}$ , pour donner des structures cristallographiques bien définies. La nature chimique des cations, la composition stœchiométrique de l'oxyde ainsi que sa méthode de préparation sont des facteurs de base qui établissent ses propriétés telles que la structure cristallographique, la conductivité électrique et la surface spécifique. Ces différentes caractéristiques induisent des modifications importantes sur le comportement de ses matériaux dans divers domaines, entre autre la catalyse.

Les oxydes mixtes ont fait l'objet de plusieurs travaux dans la littérature, particulièrement l'étude de leurs structures, leurs propriétés physico-chimiques ainsi que leurs performances catalytiques [1-7]. Ils sont, généralement, dotés de pouvoirs catalytiques plus importants que les oxydes simples correspondants. Cette aptitude est reliée à leur surfaces spécifiques [8] et leurs propriétés acido-basiques et redox, notamment lorsqu'ils sont dispersés sur un support [9-11].

Parmi les oxydes largement étudiés dans la littérature, nous retrouvons les matériaux ferrites dont l'élément fer est le constituant de base. Les ferrites sont subdivisées en trois familles principales :

- Les ferrites hexagonales ou hexa-ferrites [12]
- Les ferrites de structure grenat [13]
- Les ferrites de structure spinelle [14] qui font l'objet du paragraphe suivant.

### I.2.2. Les ferrites de structure spinelle

Les ferrites spinelles sont des oxydes mixtes de formule générale  $AB_2O_4$ , iso-structuraux du spinelle naturel  $MgAl_2O_4$ , A est un cation divalent et B est l'ion ferrique  $Fe^{3+}$ . Cette structure est constituée d'un réseau cubique, à faces centrées, d'ions oxygène  $O^{2-}$  définissant des sites tétraédriques (Td ou 'site A') et des sites octaédriques (Oh ou 'site B'), dans lesquels s'insèrent les ions métalliques  $A^{2+}$  et  $Fe^{3+}$ . Dans le site A, le cation est entouré de quatre ions  $O^{2-}$ . Dans le site B, le cation est entouré de six ions  $O^{2-}$ . La maille élémentaire du réseau contient huit molécules  $AB_2O_4$ , soit huit motifs unitaires appelés octants. Pour illustrer clairement cette structure, il suffit de diviser la maille élémentaire (d'arrête a) en huit cubes d'arrête  $a/2$  et de représenter les positions ioniques dans deux cubes adjacents comme indiqué dans la figure I-1.

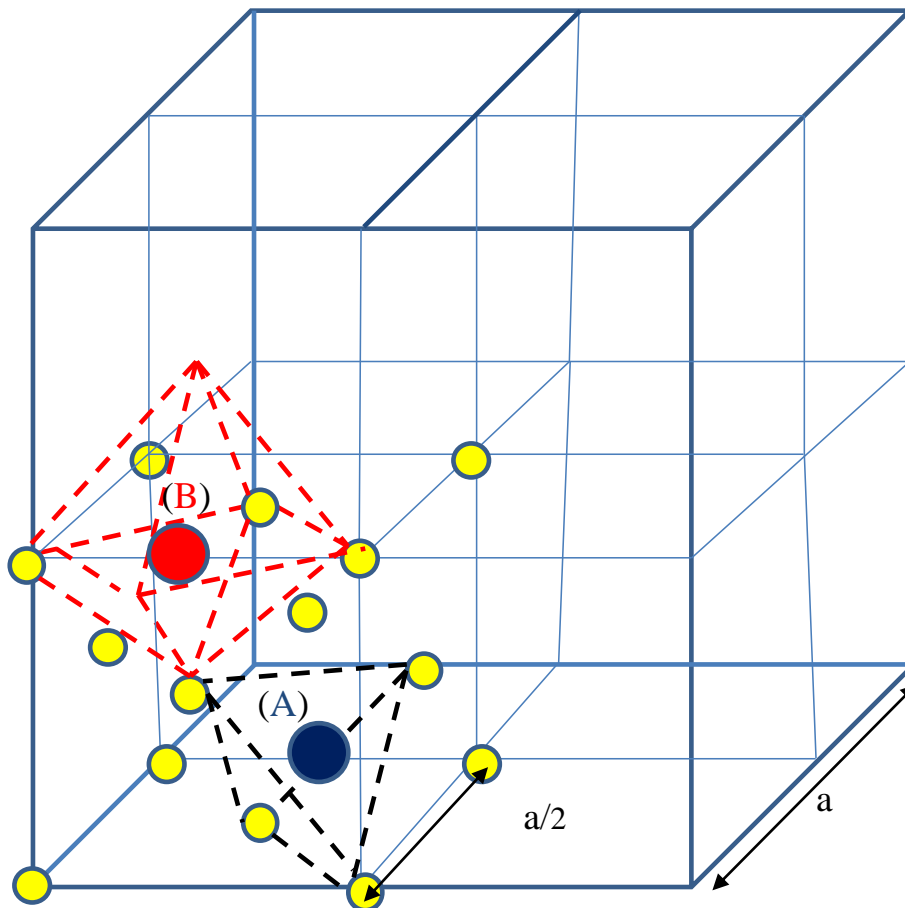
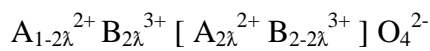


Figure I-1 : Représentation schématique des sites Td et Oh dans la structure spinelle  $\text{O}^{2-}$  : ions  $O^{2-}$ , A : sites Td, B : sites Oh.

La structure CFC contient quatre motifs par maille, donc quatre ions  $O^{2-}$  par petit cube, ce qui donne 32 ions  $O^{2-}$  par maille élémentaire. Ceci engendre 64 sites tétraédriques dont 8 seulement sont occupés et 32 sites octaédriques (16 sont occupés). La maille élémentaire est donc de formule générale  $A_8B_{16}O_{32}$ .

L'existence de ces deux types de sites cristallographiques implique des distributions cationiques variables qui sont décrites par un terme appelé degré d'inversion noté  $\lambda$ . Ce dernier correspond, dans le cas d'un spinelle ( $A^{II}B^{III}O_4$ ), au pourcentage de sites octaédriques occupés par les ions divalents  $A^{II}$ . La formule d'un oxyde mixte  $AB_2O_4$  s'écrit alors :



Par convention d'écriture, les sites octaédriques sont représentés entre crochets, la valeur de  $\lambda$  est comprise entre 0 et 0.5.

- $\lambda = 0$  : le spinelle est dit normal  $A[B_2]O_4$ , c'est le cas par exemple de l'oxyde de cobalt  $Co_3O_4$  ( $Co^{2+} [ Co^{3+} Co^{3+} ] O_4$ )
- $0 < \lambda < 0.5$  : le spinelle est statistiquement désordonné.
- $\lambda = 0.5$  : le spinelle est dit inverse, comme par exemple la magnétite  $Fe_3O_4$  ( $Fe^{3+} [ Fe^{3+} Fe^{2+} ] O_4$ )

### 1.2.3. La structure spinelle $Co_xFe_{(3-x)}O_4$

La structure  $Co_xFe_{(3-x)}O_4$ , comme toute structure spinelle, engendre des sites tétraédriques et octaédriques dont le mode d'occupation varie selon plusieurs facteurs. Elle est définie par deux catégories :

- **Les ferrites de cobalt  $Co_xFe_{(3-x)}O_4$  ( $0 < x \leq 1$ )** qui sont considérés comme de la magnétite  $FeFe_2O_4$  dopée au cobalt. Dans la structure spinelle inverse de la magnétite, la distribution de la population cationique obéit à la formule  $Fe^{3+}[Fe^{3+}Fe^{2+}]O_4^{2-}$ . Les travaux de M.Sorescu et al. [15] montrent que les ions  $Fe^{2+}$  des sites B de la magnétite, sont substitués par les ions  $Co^{2+}$  lors de la synthèse du spinelle  $Co_xFe_{(3-x)}O_4$  ( $0 < x \leq 1$ ). La magnétite est aisément obtenue par co-précipitation, dans un milieu inerte et à température ambiante, des ions  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  dans un rapport molaire 1/2 [16]. Le passage de la magnétite aux ferrites de cobalt nécessite des traitements

## Chapitre I : Mise au point bibliographique

thermiques du mélange co-précipité à des rapports molaires  $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  adéquats. La synthèse en milieu inerte est souhaitée pour éviter l'oxydation des ions ferreux en ions ferriques. Parmi les ferrites de cobalt les plus étudiés dans la littérature, nous retrouvons le spinelle  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  stable à toutes les températures de préparation et largement utilisé en catalyse hétérogène. A.C.C. Tseung et D.R. Goldstein [17] ont proposé une structure inverse  $\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{3+}\text{Co}^{2+}]\text{O}_4^{2-}$ , grâce à des mesures de conductivité électrique. Par la suite, certains auteurs [18-20] ont montré que la répartition cationique, dépend du traitement thermique subi par la ferrite de cobalt en accord avec les études de M.R. De Guire et al. [21]. En effet, la température de calcination ainsi que la vitesse de refroidissement sont deux facteurs qui agissent sur le degré d'inversion de l'échantillon synthétisé ; un échantillon trempé depuis une température élevée présente un degré d'inversion plus faible que s'il est refroidi lentement depuis cette température. Ainsi, la structure spinelle inverse devient progressivement désordonnée lorsque la vitesse de refroidissement augmente comme l'indique les données du tableau I-1, relevées de la littérature [21]. Cependant, le degré d'inversion ne dépend de la vitesse de refroidissement qu'au-delà d'une certaine température ( $T > 1000\text{ }^\circ\text{C}$ ).

Tableau I-1 : Formules structurales proposées pour la ferrite de cobalt  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

Traitement thermique	Répartition
1300°C (12 °C/h), refroidissement lent	$\text{Co}_{0.177}\text{Fe}_{0.823}[\text{Co}_{0.823}\text{Fe}_{1.177}]\text{O}_4$
1300°C (10°C/min), refroidissement lent	$\text{Co}_{0.257}\text{Fe}_{0.743}[\text{Co}_{0.743}\text{Fe}_{1.257}]\text{O}_4$
1300°C, trempé	$\text{Co}_{0.304}\text{Fe}_{0.696}[\text{Co}_{0.696}\text{Fe}_{1.304}]\text{O}_4$

- **Les cobaltites de fer  $\text{Co}_x\text{Fe}_{(3-x)}\text{O}_4$  ( $1 < x < 3$ )** dans lesquelles le cobalt (III) remplace les ions fer (III) dans les sites octaédriques [17,22]. La distribution cationique, dans les sites A et B, a fait l'objet de plusieurs études [23-24]. L'oxyde de cobalt  $\text{Co}_3\text{O}_4$  a été caractérisé comme étant une structure spinelle normale  $\text{Co}^{2+}[\text{Co}_2^{3+}]\text{O}_4^{2-}$  [25] ainsi que l'espèce  $\text{FeCo}_2\text{O}_4$  dans laquelle les sites B sont partagés entre les ions  $\text{Co}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ , impliquant la distribution cationique

$\text{Co}^{2+}[\text{Co}^{3+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4^{2-}$  [24]. Pour  $1 < x < 2$ , les cobaltites de fer sont désordonnées et le degré d'inversion diminue lorsque la teneur en cobalt augmente.

D'autre part et particulièrement pour la cobaltite de fer  $\text{FeCo}_2\text{O}_4$ , les diagrammes de phase rapportés par la littérature [26-27] indiquent un domaine dans lequel deux phases spinelles coexistent au dessous de  $850^\circ\text{C}$  environ. Un matériau calciné à une température de  $850^\circ\text{C}$  et moins, subit une décomposition spinodale au cours de son refroidissement. Ce phénomène a été observé par plusieurs auteurs [28-30], il consiste en un mécanisme de déconvolution rapide du mélange des deux phases coexistantes. Ainsi, l'élaboration d'un matériau monphasé nécessite une température de calcination supérieure à  $850^\circ\text{C}$ .

### I.3. La catalyse hétérogène

#### I.3.1. Aperçu général

La catalyse est dite hétérogène lorsque le catalyseur n'appartient pas à la même phase que les réactifs et produits de la réaction. De façon courante, les réactifs sont gazeux ou liquides et le catalyseur est à l'état solide. Ceci offre certains avantages propres à la catalyse hétérogène :

- Elle possède la plus grande importance industrielle en termes de volumes transformés.
- Le catalyseur est facilement séparable du milieu réactionnel et donc facilement recyclable.
- Le catalyseur est de manipulation aisée du point de vue pratique.

La catalyse hétérogène joue un rôle primordial à l'échelle industrielle, la figure I-2 illustre la répartition des grandes réactions catalytiques industrielles régies par le marché mondial, à savoir :

- En pétrochimie, les réactions d'hydrogénation et de déshydrogénation.
- Dans le domaine de la chimie des polymères et en industrie minérale, nous retrouvons la polymérisation de l'éthylène, la synthèse du méthanol et de l'ammoniac ainsi que la production de l'hydrogène.
- En raffinage pétrolier, particulièrement le reformage catalytique, craquage et isomérisation.

- En environnement, essentiellement la dépollution des oxydes d'azote soit en évitant leur formation par la mise en œuvre de combustions catalytiques des composés organiques volatils, soit par leur réduction en azote comme dans le cas des pots d'échappement.

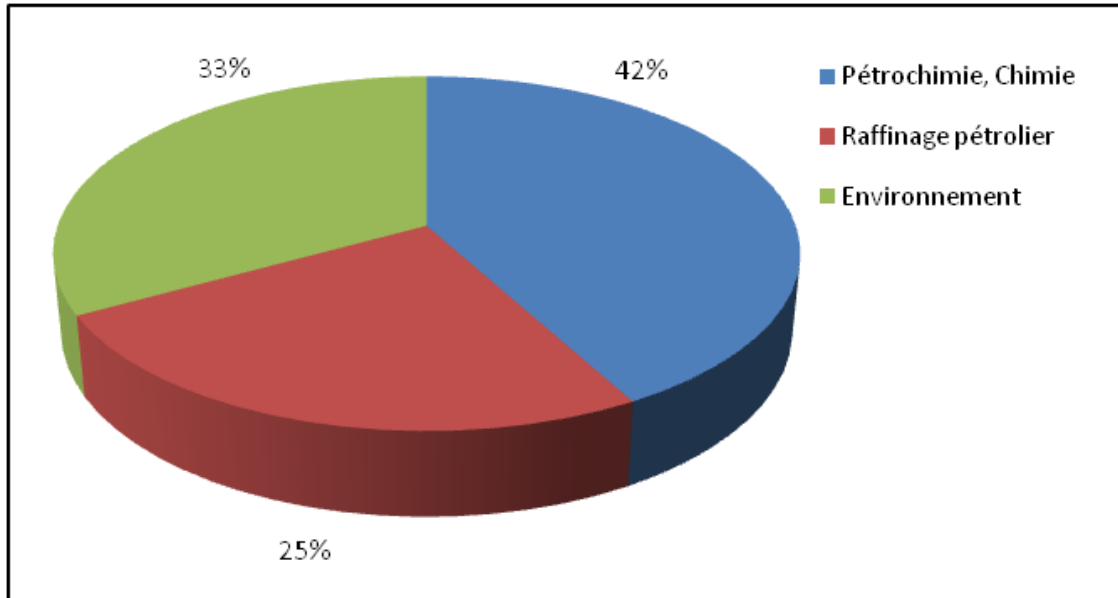


Figure I-2 : Marché mondial des catalyseurs.

### I.3.2. Classification des catalyseurs solides

La catalyse hétérogène fait appel à des solides inorganiques de natures variées, depuis les métaux jusqu'aux oxydes les plus divers. Ils sont classés selon leurs structures en catalyseurs massiques ou supportés et selon leurs propriétés électroniques en catalyseurs redox ou acido-basiques.

- **Les catalyseurs massiques**, constitués uniquement d'une phase active qui est généralement soit :
  - ✓ Un métal de transition (Fe, Ni, Zn) [31-32] ou un mélange métallique à base de métaux de transition ou de métaux nobles [33-34].
  - ✓ Un oxyde simple ou mixte à base de métaux de transition ou de métaux nobles [35-37].
- **Les catalyseurs supportés**, composés de deux phases ou plus dont le prépondérant est le support. Ils possèdent l'avantage d'offrir une bonne dispersion de la phase active, une plus grande surface de contact et donc une meilleure activité

catalytique de façon générale. Ils permettent également d'exploiter pleinement les propriétés du support (morphologie, résistance thermique et mécanique). Les supports usuels sont divers, leur choix dépend de la nature de la réaction à réaliser. Nous citons :

- ✓ Les oxydes isolants tels que  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  [38-40].
- ✓ Le charbon actif et les argiles [41-43].
- ✓ Les semi-conducteurs comme  $\text{NiO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$  [44-45].

- **Les catalyseurs redox**, doués d'une conductibilité électrique due à la présence d'électrons mobiles. C'est le cas des métaux et des semi-conducteurs tels que les oxydes métalliques. Les réactions procédant via un mécanisme redox sont des processus homolytiques engendrant un échange d'électrons entre les partenaires de la réaction.

- **Les catalyseurs acido-basiques** qui obéissent aux définitions formulées par Bronsted et Lewis. Ainsi, on attribue un caractère acide à un solide qui a tendance à céder un proton ou à accepter une paire d'électrons. A l'inverse, il sera considéré comme base selon sa tendance à capter un proton ou à céder une paire électronique. Les interactions réactifs-catalyseur sont de type hétérolytique.

### I.3.3. Performance d'un catalyseur

Un catalyseur est dit performant s'il est capable d'exercer, sur l'évolution d'une réaction chimique, un effet accélérateur et un effet d'orientation. Il doit également se retrouver inaltéré à la fin de la réaction. De ce fait, la performance d'un catalyseur est décrite par les propriétés suivantes :

- **L'activité** qui traduit l'effet accélérateur de la réaction par le catalyseur. Une grande activité correspond à une vitesse de réaction accélérée entraînant une productivité élevée et un fonctionnement à des températures plus basses. Du point de vue thermodynamique, un catalyseur solide n'a pas d'effet sur la position de l'équilibre chimique. En effet, la variation d'enthalpie libre standard reste inchangée en présence d'une entité solide, elle ne dépend que des activités thermodynamiques des réactifs et produits de la réaction. L'activité d'un catalyseur s'exprime en quantité de réactif transformé par unité de masse du catalyseur et par

unité de temps, elle dépend donc étroitement de la surface du catalyseur, plus précisément de la densité des sites actifs. Elle est également estimée à partir des courbes d'évolution du taux de conversion en fonction de la température de réaction.

- **La sélectivité** qui traduit l'effet d'orientation de la réaction par le catalyseur. En effet, il est rare qu'une transformation ne mène qu'à un seul produit. On définit ainsi la sélectivité comme étant l'aptitude d'un catalyseur à favoriser une réaction dans le sens désiré pour l'obtention d'un produit principal, en réprimant les réactions secondaires menant à des produits parasites. Ainsi, si on souhaite produire un composé déterminé dans un état assez pur, on s'applique à élaborer un catalyseur spécifique à la réaction qui conduit au produit recherché. La sélectivité est chiffrée simplement par le rendement en produit désiré par rapport au réactif.

- **La stabilité** qui est traduite par l'inaltération du catalyseur au cours de la réaction. Toutefois, ceci ne doit pas donner une image figée pour le catalyseur car d'une part, ce dernier peut subir des modifications suite à une utilisation répétée et d'autre part, tout catalyseur perd son activité et sélectivité au cours du temps ; il possède une durée de vie limitée. Ceci peut résulter soit d'un empoisonnement de sa surface impliquant une inaccessibilité aux sites actifs, soit du fait qu'il est souvent utilisé à haute température entraînant le frittage des grains, réduisant ainsi l'aire spécifique et en général l'activité catalytique. Le renouvellement ou la régénération d'un catalyseur est donc indispensable.

### I.3.4. L'acte catalytique

La catalyse est l'action par laquelle une substance (le catalyseur) favorise et accélère une réaction chimique thermodynamiquement possible. Cette substance est utilisée en petite quantité par rapport aux réactifs mis en jeu et est régénérée en fin de réaction. Si une réaction thermodynamiquement possible n'a pas lieu directement dans les conditions de température où elle se produit facilement en présence d'un catalyseur, c'est que les niveaux d'énergie des produits sont inférieurs à ceux des réactifs mais que l'énergie d'activation de cette réaction sans catalyseur est trop élevée. L'acte catalytique a pour objectif de diminuer l'énergie d'activation du système en faisant passer la réaction par un chemin différent constitué d'une

succession d'étapes plus faciles. La figure I-3 illustre le processus de l'acte catalytique. De façon générale, l'action d'un catalyseur est liée à la possibilité pour ce dernier de former, avec au moins l'un des réactifs, un intermédiaire réactionnel correspondant à une voie différente et plus rapide que la réaction non catalysée. Cet intermédiaire réactionnel réagit, seul ou avec un autre réactif, pour former, en une ou plusieurs étapes, les produits de la réaction et régénérer le catalyseur de départ.

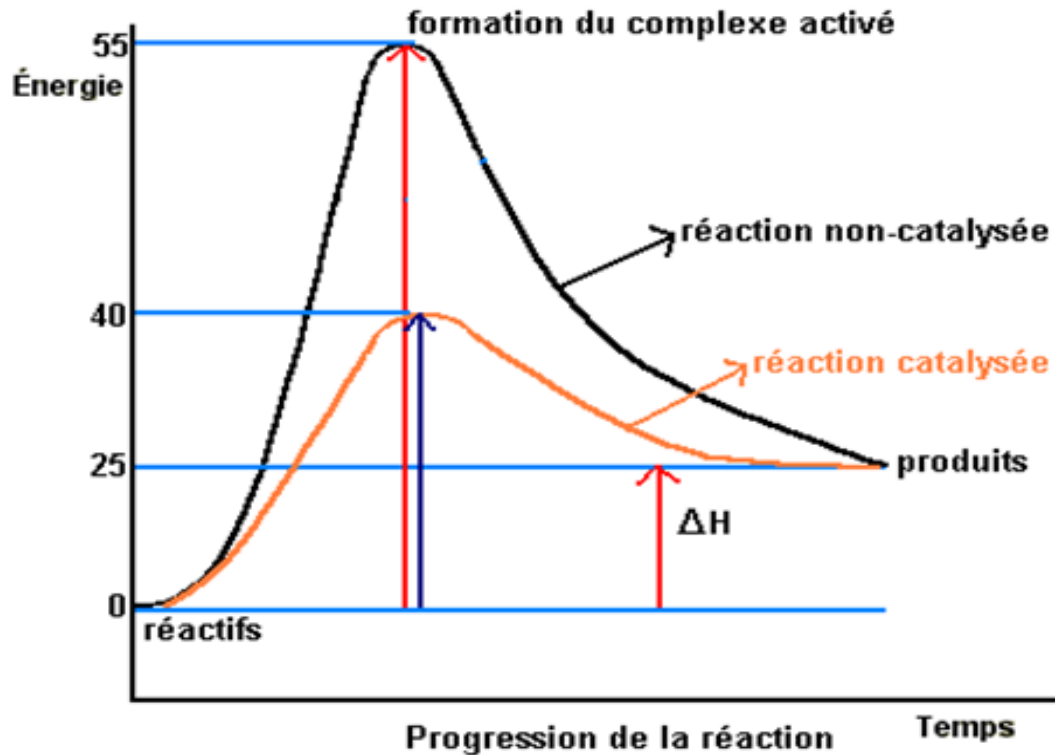


Figure I-3 : Variation de l'énergie du système en fonction du temps de la réaction.

En catalyse hétérogène, l'acte catalytique se manifeste en sept étapes qui influent sur la vitesse globale de la réaction :

1. Diffusion des réactifs de la phase fluide vers la surface du catalyseur.
2. Diffusion des réactifs dans les pores du catalyseur.
3. Adsorption des réactifs sur les sites actifs du catalyseur.
4. Transformation chimique des espèces adsorbées.
5. Désorption des produits des sites catalytiques.
6. Diffusion des produits vers la surface externe du catalyseur.
7. Diffusion des produits vers la phase fluide.

Les détails de ces étapes constituent le principe de la catalyse hétérogène.

### I.3.5. Principe de la catalyse hétérogène

La réaction de catalyse hétérogène se fait en réacteur ouvert, le catalyseur est fixe au milieu du réacteur et les réactifs circulent à un débit donné. Elle a lieu à la surface du catalyseur par l'intermédiaire de ses atomes de surface, engendrant ainsi les étapes élémentaires schématisées dans la figure I-4 et décrites comme suit :

- **L'étape de diffusion** décrite par le déplacement des molécules réactives de la phase fluide vers la surface catalytique et inversement pour les molécules produites. La diffusion est un processus physique qui tend à égaliser les concentrations, elle est régie par la loi de Fick [46]. La diffusion s'opère en deux étapes :

- ✓ **La diffusion externe** qui consiste à faire accéder les molécules de la phase fluide à la surface externe du catalyseur.

- ✓ **La diffusion interne** au cours de laquelle les molécules accèdent à la surface interne du catalyseur, c'est à dire à l'intérieur des pores du solide. Cette étape est plus ou moins complexe selon la forme et la taille des pores.

- **L'étape d'adsorption** qui se déroule au voisinage de la surface catalytique, il en résulte de nouvelles espèces chimiques plus réactives. Le processus d'adsorption se déroule en deux étapes :

- ✓ **L'adsorption physique ou la physisorption** qui est une interaction physique due à des forces de Van Der Waals, elle est caractérisée par une chaleur d'adsorption très faible (0-40 kJ/mol) et une réversibilité parfaite. Son point d'intérêt est de réduire considérablement l'énergie d'activation de l'adsorption chimique subséquente.

- ✓ **L'adsorption chimique ou la chimisorption** qui est une interaction chimique possédant les mêmes caractéristiques qu'une réaction chimique. Elle conduit à la formation de liaisons covalentes ou électro-covalentes entre la surface catalytique et l'entité adsorbée. Ce type d'adsorption peut-être réversible ou irréversible selon l'énergie de la liaison établie. La chimisorption diminue la hauteur de la barrière d'activation de la réaction et constitue une étape clé de la catalyse hétérogène. Des corrélations entre l'activité catalytique et les propriétés d'adsorption sont donc attendues.

- **La transformation chimique des espèces adsorbées** qui conduit aux produits de la réaction ; les entités formées lors de la chimisorption réagissent entre elles ou avec des espèces non adsorbées. Le mécanisme de l'acte catalytique en phase adsorbée est difficile à établir dans la mesure où on connaît mal la nature des complexes de surface issus de l'adsorption.
- **La désorption des produits**, étape qui répond aux mêmes lois que l'adsorption. Elle doit se faire aisément pour permettre au catalyseur de se libérer pour continuer le parcours avec le reste des réactifs. Une forte adsorption des produits entraîne un effet inhibiteur, diminuant ainsi la performance du catalyseur.

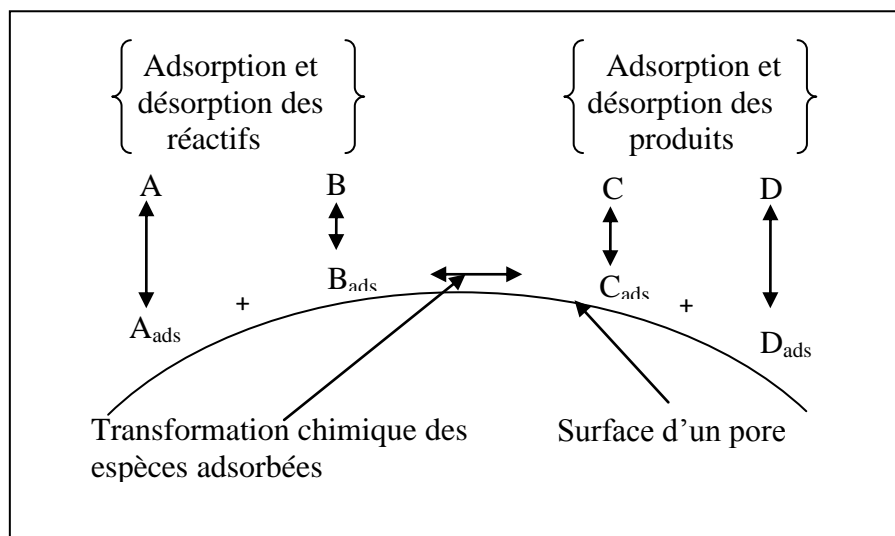


Figure I-4 : Description de l'acte catalytique en catalyse hétérogène

### I.4. L'oxydation catalytique des COV

#### I.4.1. Généralités

Sous la dénomination composés organiques volatils (COV), on entend une grande variété de composés [47]. D'une manière générale, les COV sont des substances organiques qui passent à l'état gazeux à une température inférieure ou égale à 20°C sous la pression atmosphérique. Les hydrocarbures légers et les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont des sous-familles des COV. Le butane, l'éthanol, le propane, l'acétone, le benzène et les solvants de peinture ou

## Chapitre I : Mise au point bibliographique

---

d'encre sont des exemples de COV. Les sources de COV sont très nombreuses, les plus fréquentes sont d'origine :

- **Industrielles** : les émissions sont dues à certains procédés industriels impliquant :

- ✓ L'utilisation des solvants dans des domaines divers tels que l'application de peinture, l'imprimerie, la production de colles et adhésifs, la fabrication de caoutchouc.

- ✓ Le raffinage du pétrole et la production de boissons alcoolisées.

- **Biogéniques** : la biomasse est fortement émettrice, les sources naturelles de COV représentent environ 90 % des rejets dans les régions non industrialisées. Les COV biogéniques se présentent essentiellement sous la forme d'alcane saturés, cycliques ou acycliques. Parmi eux, les plus émis sont l'isoprène ( $C_5H_8$ ) et les monoterpènes ( $C_{10}H_{16}$ ).

- **Résidentielles** : l'utilisation de combustibles dans les foyers contribue aux émissions, tout comme celles des produits domestiques (peintures, produits d'entretien, parfums et cosmétiques, journaux et tabac).

- **Transport** et au premier rang l'automobile qui représente 23 % des émissions.

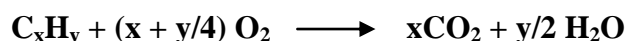
Les COV présentent deux principales propriétés qui appellent à leur destruction :

- **Réactivité** : Certains COV sont des précurseurs de l'ozone. Sous l'effet du rayonnement solaire et en présence d'azote, de l'ozone  $O_3$  est généré suite à la dissociation du dioxyde d'azote par un procédé photochimique.

- **Toxicité** : Cette propriété se manifeste soit par l'exposition directe aux COV ou par l'effet de l'ozone produit par l'intermédiaire des COV. En effet, différentes voies d'exposition aux COV (respiratoire, cutanée, oculaire ou digestive) entraînent des effets aigus dus à des concentrations élevées, ou des effets chroniques

suite à des expositions répétées et/ou de longue durée même à de faibles concentrations. Ceci affecte des organes cibles divers suivant la nature des produits incriminés et la voie d'exposition. Ainsi, les composés aromatiques et les oléfines provoquent des irritations des yeux, les aldéhydes sont de puissants irritants des muqueuses. Certains COV sont cancérigènes de façon avérée, nous citons en particulier le benzène, le toluène et le styrène. D'autre part, les COV en tant que précurseurs de la pollution photochimique, exercent une action indirecte sur la santé humaine à travers l'ozone formé. L'ozone est un gaz agressif pour les muqueuses, il cause particulièrement l'inflammation de la muqueuse bronchique dont la sévérité varie d'un individu à un autre. Plus une personne est sensible, plus l'action de la pollution photochimique peut être importante et ressentie à des concentrations d'autant plus faibles.

Vu les dangers divers que présentent les COV, plusieurs procédés ont été élaborés pour le traitement récupératif ou destructif des effluents gazeux contenant des COV. La récupération est basée soit sur le phénomène d'adsorption en utilisant des surfaces adsorbantes solides telles que le charbon actif et les zéolites, soit sur la propriété de condensation du COV en atteignant le point de rosée du gaz par diminution de température ou augmentation de pression. Le traitement destructif des COV procède par voie biologique en présence de micro-organismes ou par voie thermique par oxydation totale. Cette oxydation, aussi appelée incinération, consiste à oxyder le COV et le transformer en molécules inorganiques, dans des conditions de température adéquates, selon la réaction :



Deux modes d'incinération sont appliqués :

- **L'oxydation thermique** qui consiste en une combustion directe par flamme. Elle présente l'avantage d'une élaboration simple mais l'inconvénient d'un apport important en combustibles vu la température élevée requise (700-1200°C).
- **L'oxydation catalytique** qui procède à des températures moins élevées (200-500°C), elle s'avère donc moins coûteuse en combustibles bien que sa mise en œuvre nécessite des montages appropriés.

### I.4.2. Une molécule modèle de COV : l'éthanol

L'éthanol, de formule brute  $C_2H_5OH$ , est un composé liquide à température ambiante, incolore, volatil et d'odeur plutôt agréable, décelable dès 84 ppm. Il est facilement inflammable et présente un risque majeure par ingestion ou inhalation. Son utilisation est diverse, notamment comme :

- **Solvant** dans l'industrie des peintures, vernis, encres, produits cosmétiques et industrie pharmaceutique.
- **Matière première** pour la production de nombreux composés tels que l'acide acétique, l'acétate d'éthyl et autres.
- **Constituant de carburants** ; le bioéthanol obtenu à partir de matières premières végétales, est utilisé en mélange avec l'essence à des proportions différentes allant de 5 à 95% selon les pays .
- **Désinfectant** dans le milieu médical.
- **Composant** de boissons alcoolisées.

L'éthanol est recensé parmi les composés organiques volatils, sa toxicité a été largement étudiée. Les données rapportées dans la littérature indiquent :

- ✓ **Une toxicité aiguë** : l'inhalation de vapeurs d'éthanol, à des taux considérables, entraîne des effets variant entre un léger engourdissement jusqu'à la somnolence et la suffocation.
- ✓ **Une toxicité chronique** : Dans le cas d'inhalation répétée des vapeurs d'éthanol, une irritation des yeux et des voies respiratoires ainsi qu'une diminution des capacités de concentration et de vigilance ont été rapportés.
- ✓ **Un effet sur la reproduction** : En cas d'exposition importante aux vapeurs d'éthanol, des anomalies peuvent apparaître dans le domaine de la reproduction chez les nouveaux nés.

Le rejet de l'éthanol dans l'atmosphère est lié à ses deux fondamentales utilisations ; l'émission de vapeurs d'éthanol utilisé comme solvant et sa forte présence dans les essences. Dans ce dernier cas, l'éthanol est émis par vaporisation des essences lors de l'alimentation des véhicules, le transport et le stockage des carburants ou par dégagement des gaz d'échappement non brûlés. Comme tout COV,

la destruction de l'éthanol a fait l'objet de plusieurs travaux, notamment la combustion catalytique détaillée dans le paragraphe suivant.

### I.4.3. La combustion catalytique

La combustion catalytique est reconnue comme étant la voie la plus prometteuse pour l'élimination des COV, la concentration de ces polluants dans l'air peut être réduite en utilisant l'oxydation catalytique totale en dioxyde de carbone et en eau comme produits finaux. La présence d'un catalyseur permet de travailler à des températures plus basses (200-500°C) que celles utilisées en combustion thermique qui procède à des températures beaucoup plus hautes, allant jusqu'à 1200°C [48-49].

Les catalyseurs à base de métaux nobles sont les premiers matériaux utilisés pour l'oxydation des COV vu leur activité, ils permettent d'opérer à des températures plus faibles que d'autres types de catalyseurs. Cependant, les métaux nobles sont plutôt chers, sensibles à la désactivation par empoisonnement et montrent souvent une mauvaise stabilité thermique [50-53]. Par conséquent, un besoin s'est prononcé pour le développement de nouveaux catalyseurs pour la combustion catalytique des COV. Les oxydes de métaux de transition sont des alternatives intéressantes en raison de leur coût relativement faible et leur abondance terrestre [54-56], en particulier les ferrites qui ont l'avantage supplémentaire d'une plus grande résistance thermique [57-61].

Parmi les œuvres réalisées dans ce sens, la combustion de l'éthanol a fait l'objet de plusieurs travaux rapportant le contrôle des émissions de l'éthanol dans le domaine du transport routier en particulier [62-64]. Le développement de catalyseurs, pour la combustion catalytique de l'éthanol, est rapporté par plusieurs auteurs.

Duran et al. [65] utilisent des oxydes simples et mixtes, à base de fer et de manganèse préparés par la méthode citrate. Des solutions solides  $Mn_2O_3-Fe_2O_3$ , avec des rapports atomiques Fe/Mn différents, ont montré des performances catalytiques meilleures que les oxydes simples  $Mn_2O_3$  et  $Fe_2O_3$ . Une activité maximale a été notée pour le catalyseur de composition Fe/Mn = 1, calciné à 500°C, via lequel la conversion totale de l'éthanol est achevée aux environs de 220°C. Cependant, le rendement en dioxyde de carbone ne dépasse pas 10% à cette même température et atteint un taux de 80% à 260°C.

Merino et al. [66] rapportent la performance catalytique d'oxydes de lanthane-fer-cobalt type pérovskite  $\text{LaCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ , synthétisés par la méthode citrate et calcinés à  $700^\circ\text{C}$ . Les résultats obtenus affirment que l'insertion de l'élément fer, dans la structure pérovskite  $\text{LaCoO}_3$ , permet d'assurer une meilleure stabilité structurale entraînant une nette amélioration de la performance catalytique. Un rapport optimal  $\text{Co/Fe} = 9/1$  ( $y = 0.1$ ) permet d'atteindre 50% de conversion en éthanol à  $200^\circ\text{C}$ . Cette activité catalytique améliorée de la pérovskite, dopée au fer, est en relation directe avec la mobilité électronique modifiée par la présence du fer dans la structure  $\text{LaCoO}_3$ .

Morales et al. [67] étudient la réactivité d'oxydes mixtes fer-manganèse et nickel-manganèse préparés par coprécipitation. Les matériaux Fe-Mn-O ont donné de meilleurs résultats que leurs analogues Ni-Mn-O, ils engendrent une conversion totale d'éthanol à une température de  $225^\circ\text{C}$  avec un rendement maximal de 100% en dioxyde de carbone à cette température. Les propriétés catalytiques de ces oxydes sont directement reliées à leurs propriétés redox ; l'analyse RTP montrent que les solides Fe-Mn-O présentent des températures de réduction inférieures aux catalyseurs Ni-Mn-O, ce qui peut indiquer une plus faible mobilité de l'oxygène pour ces derniers.

Des matériaux à base de la structure pérovskite  $\text{LaCoO}_3$ , massiques et supportés, ont fait l'objet des travaux de Bialobok et al. [68]. La performance des solides massiques, dopés au strontium et au cérium et préparés par la méthode citrate, a été évaluée dans la réaction de combustion de l'éthanol. Les calculs de conversion en éthanol et de sélectivité en acétaldéhyde formé révèlent une analogie entre la réactivité de la pérovskite  $\text{LaCoO}_3$  et des matériaux dopés, avec une plus grande sélectivité en acétaldéhyde via un dopage au strontium. D'autre part, l'imprégnation de la phase  $\text{LaCoO}_3$  sur l'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  permet d'obtenir des matériaux plus réactifs et moins sélectifs en produit d'oxydation partielle.

Les catalyseurs hydrotalcites obtenus par traitement thermique de précurseurs hydroxydes doubles lamellaires (LDH), à base de métaux de transition, sont proposés par plusieurs auteurs [69-71]. L'analyse TPR des matériaux étudiés est à la base des corrélations établies entre les propriétés de ces matériaux et leurs activités catalytiques. Les catalyseurs de plus grande teneur en espèces facilement réductibles sont les plus réactifs dans la réaction de combustion de l'éthanol.

La performance catalytique des ferrites de structure spinelle est récemment rapportée. Quatre types de spinelle ferrites  $\text{MeFe}_2\text{O}_4$  ( $\text{Me} = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Zn}$  et  $\text{Cd}$ ), synthétisés par auto-combustion, sont proposés par Rezlescu et al. [72]. Les taux de conversion de l'éthanol obtenus, via ces matériaux, s'avèrent intéressants à exploiter et à améliorer dans le cadre de l'utilisation des ferrites spinelles, comme catalyseurs, dans la réaction de combustion de l'éthanol. La meilleure ferrite dans cette série étudiée est le spinelle  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  via lequel un début de conversion d'éthanol a été obtenu aux environs de  $250^\circ\text{C}$ , auprès d'une température de  $370^\circ\text{C}$  pour la réaction non catalysée. L'activité catalytique des ferrites  $\text{MeFe}_2\text{O}_4$  est directement reliée à leur caractère semi-conducteur, ce dernier se manifeste de façon plus prononcée dans le cas d'un métal  $\text{Me}$  de valence multiple.

### Références bibliographiques

- [1] K. Zakrzewska, *Thin Solid Films* 391 (2001) 229.
- [2] C. F. Song, M. K. Lu, P. Yang, D. Xu, D. R. Yuan, *Thin Solid Films* 413 (2002) 155.
- [3] M. Gartner, R. Scurtu, A. Ghita, M. Zaharescu, M. Modreanu, C. Trapalis, M. Kokkoris, G. Kordas, *Thin Solid Films* 417 (2004) 455.
- [4] S. Pavasupree, Y. Suzuki, S. Pivsa-Art, S. Yoshikawa, *J. Solid State Chem.* 178 (2005) 128.
- [5] K. He, Y. Dong, L. Yin, A. Zhang, Z. Li, *Catal. Lett.* 133 (2009) 209.
- [6] X. Wei, D. Chen, W. Tang, *Mater. Chem. Phys.* 103 (2007) 54.
- [7] H.J. Song, N. Li, X. Jing, X. Yang, H. Tang, *J. Nanopart. Res.* 13 (2011) 5457.
- [8] F. S. H. Simanjuntak, V. T. Widayaya, C. S. Kim, B. S. Ahn, Y. J. Kim, H. Lee, *Chem. Eng. Sci.* 94 (2013) 265.
- [9] M. A. Malecka, L. Kepinski, *Catal. Today* 180 (2012) 117.
- [10] S. A. D'Ippolito, C. Especel, L. Vivier, F. Epron, C. L. Pieck, *Appl. Catal. A* 469 (2014) 532.
- [11] N. Dimitratos, J. C. Vedrine, *Catal. Commun.* 7 (2006) 811.
- [12] G. Albanese, *Journal de Physique Colloque CI*, supplement au n° 4, Tome 38, Avril 1977, page CI-85.
- [13] G. Bocquillon, C. Susse, B. Vodar, J. Lories, *C. R. Acad. Sc. Paris*, t. 270 (1970) 997.

- [14] K. E. Sickafus, J. M. Wills, *J. Am. Ceram. Soc.*, 82 (1999) 3279.
- [15] M. Sorescu, A. Grabias, D. Tarabasanu-Mihaila, L. Diamandescu, *J. Mater. Synth. Process.* 9 (2001) 119.
- [16] J-P. Jolivet, E. Tronc, C. Chanéac, *C. R. Chimie* 5 (2002) 659.
- [17] A.C.C. Tseung, D.R. Goldstein, *J. Mater. Sci.* 7 (1972) 1383.
- [18] H. O'Neill, A. Navrotsky, *Amer. Mineral.* 68 (1983) 181.
- [19] H. O'Neill, A. Navrotsky, *Amer. Mineral.* 69 (1984) 703.
- [20] R. Subramanian, R. Dieckmann, G. Eriksson, A. Pelton, *J. Phys. Chem. Solids* 55 (1994) 391.
- [21] M.R. De Guire, R.C. O'Handley, G. Kalonji, *J. Appl. Phys.* 65 (1989) 3167.
- [22] P.J. Murray, J.W. Linnett, *J. Phys. Chem. Solids* 37 (1976) 619.
- [23] M. Takahashi, M. E. Fine, *J. Appl. Phys.* 43(1972) 4205.
- [24] N.S. Gajbhiye, S. Bhattacharyya, G. Balaji, R.S. Ningthoujam, R. Kumar Das, S. Basak, J. Weissmüller, *Hyperfine Interact.* 165 (2005) 153.
- [25] A. Fernandez-Osorio, A. Vazquez-Olmos, R. Sato-Berru, R. Escudero, *Rev. Adv. Mater. Sci.* 22 (2009) 60.
- [26] P.J. Murray, J.W. Linnett, *J. Phys. Chem. Solids* 37 (1976) 619.
- [27] S. Hirano, T. Yogo, K. Kikuta, E. Asai, K. Sugiyama, H. Yamamoto, *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (1993) 1788.
- [28] T.A.S. Ferreira, J.C. Waerenborgh, M.H.R.M. Mendonça, M.R. Nunes, F.M. Costa, *Solid-State Sci.* 5 (2003) 383.
- [29] H. Le Trong, A. Barnabe, L. resmanes, Ph. Tailhades, *Solid State Sci.* 10 (2008) 550.
- [30] H. Le Trong, L. Presmanes, E. De Grave, A. Barnabe, C. Bonningue, Ph. Tailhades, *Magn. Mater.* 334 (2013) 66.
- [31] B. Graf, H. Schulte, M. Muhler, *J. Catal.* 276 (2010) 66.
- [32] P. Jana, V. A. de la Pena OShea, J. M. Coronado, D. P.Serrano, *Appl. Catal., A* 467 (2013) 371.
- [33] C. Li, W. Wang, C. Xu, Y. Liu, B. He, C. Chen, *J. of Natural Gas Chemistry* 20 (2011) 345–349.
- [34] D. M. Fernandes, C. F. Scofield, A. A. Neto, M. J. B. Cardoso, F. M. Zanon Zotin, *Chem. Eng. J.* 160 (2010) 85.

- [35] F. G. Duran, B. P. Barbero, L. E. Cadus, C. Rojas, M. A. Centeno, J. A. Odriozola, *Appl. Catal.*, B 92 (2009) 194.
- [36] W.B. Li, J.X. Wang, H. Gong, *Catal. Today* 148 (2009) 81.
- [37] A. Sutkaa, G. Mezinskis, A. Lulis, D. Jakovlevs, *Sens. Actuators*, B 171–172 (2012) 204.
- [38] Y. Wang, B. Hou, J. Chen, L. Jia, D. Li, Y. Sun, *Korean J. Chem. Eng.*, 26 (2009) 850.
- [39] F. Zhang, S. Zhang, N. Guan, E. Schreier, M. Richter, R. Eckelt, R. Fricke, *Appl. Catal.*, B 73 (2007) 209.
- [40] M. Arsalanfar, A.A. Mirzaei, H.R. Bozorgzadeh, *Journal of Natural Gas Science and Engineering* 6 (2012) 1.
- [41] A. Bach, G. Zelmanov, R. Semiat, *Water Res.* 42 (2008) 163.
- [42] J. Wang, B. Qiu, L. Han, G. Feng, Y. Hu, L. Chang, W. Bao, *J. Hazard. Mater.* 213–214 (2012) 184.
- [43] Z. Meçabih, S. Kacimi, B. Bouchikhi, *J. Water Sci.* 19 (2006) 23.
- [44] T. XiaoXia, Q. ShaoBo, P. ZhiBin, W. BinKe, *Chin. Sci. Bull.* 53 (2008) 1817.
- [45] J. Jiang, L.H. Ai, *J Mater Sci: Mater Electron* 21 (2010) 687.
- [46] D. Krulic, *Techniques électroanalytiques à potentiel imposé*, Paris 2005, page 6.
- [47] S. Ojala, S. Pitkaaho, T. Laitinen, N.N. Koivikko, R. Brahmi, J. Gaalova, L. Matejova, A. Kucherov, S. Paivarinta, C. Hirschmann, T. Nevanpera, M. Riihimaki, M. Pirila, R. L. Keiski, *Top. Catal.* 54 (2011)1224.
- [48] J.N. Armor, *Appl. Catal.*, B 1 (1992) 221.
- [49] A. Buekens, *Pollution Control Technologies*, Vol. II, Thermal and Catalytic Combustion.
- [50] A.O. Rusu, E. Dumitriu, *Environ. Eng. Manage. J.* 2 (2003) 273.
- [51] A. Musialik-Piotrowska, B. kucharczyk, *Environ. Prot. Eng.* 32 (2006) 5.
- [52] D. M. Fernandes, C. F. Scofield, A. A. Netob, M.J.B. Cardosoc, F. M. Zanon Zotina, *Chem. Eng. J.* 160 (2010) 85.
- [53] K. Everaert, J. Baeyens, *J. Hazard. Mater.* 109 (2004) 113.
- [54] H. Lu, Y. Zhou, H. Huang, B. Zhang, Y. Chen, *J. Of Rare Earths* 29 (2011) 855.
- [55] W.B. Li, J.X. Wang, H. Gong, *Catal. Today* 148 (2009) 81.
- [56] M. Sun, L. Yu, F. Ye, G. Diao, Q. Yu, Z. Hao, Y. Zheng, L. Yuan, *Chem. Eng. J.* 220 (2013) 320.

- [57] A. Sutkaa, G. Mezinskisa, A. Lusisb, M. Stingaciuc, *Sens. Actuators B* 171– 172 (2012) 354.
- [58] K. Ji, H. Dai, J. Deng, L. Zhang, H. Jiang, S. Xie, W. Han, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 370 (2013) 189.
- [59] A. Sutkaa, G. Mezinskisa, A. Lusis, D. Jakovlevs, *Sens. Actuators B* 171– 172 (2012) 204.
- [60] K. Ji, H. Daia, J. Dai, J. Deng, F. Wang, H. Zhang, L. Zhang, *Catal. Today* 201 (2013) 40.
- [61] Y.J. Tu, C.K. Chang, C.F. You, *J. Hazard. Mater.* 229– 230 (2012) 258.
- [62] M. Clairotte, T.W. Adam, A.A. Zardini, U. Manfredi, G. Martini, A. Krasenbrink, A. Vicet, E. Tournié, C. Astorga, *Appl. Energy* 102 (2013) 44.
- [63] L.C.M. Sales, J. R. Sodr , *Fuel* 95 (2012) 122.
- [64] C. Song, Z. Zhao, G. Lv, J. Song, L. Liu, R. Zhao, *Chemosphere* 79 (2010) 1033.
- [65] F. G. Duran, B. P. Barbero, L. E. Cadus, C. Rojas, M. A. Centeno, J. A. Odriozola, *Appl. Catal., B* 92 (2009) 194.
- [66] N. A. Merino, B. P. Barbero, P. Ruiz, L. E. Cad s, *J. Catal.* 240 (2006) 245.
- [67] M.R. Morales, B. P. Barbero, L.E. Cadus, *Appl. Catal., B* 74 (2007) 1.
- [68] B. Bia obok, J. Trawczynski, W. Mista, M. Zawadzki, *Appl. Catal., B* 72 (2007) 395.
- [69] A. Perez, M. Montes, R. Molina, S. Moreno, *Appl. Catal., A* 408 (2011) 96.
- [70] F. Kovandaa, K. Jiratova, J. Ludvikova, H. Raabova, *Appl. Catal., A* 464– 465 (2013) 181.
- [71] F. Kovanda, K. Jir tov , *Appl. Clay Sci.* 53 (2011) 305.
- [72] N. Rezlescu, E. Rezlescu, P.D. Popa, E. Popovici, C. Doroftei, M. Ignat, *Mater. Chem. Phys.* 137 (2013) 922.

# **Chapitre II**

## **Techniques Expérimentales**

### II.1. Introduction

Dans ce chapitre, l'accent sera mis, dans un premier temps, sur les principales méthodes de synthèse développées dans la littérature pour l'obtention des particules d'oxydes simples et mixtes, de structure spinelle, à base de fer et de cobalt. Dans un second temps, nous présenterons les techniques de caractérisation utilisées pour les matériaux élaborés dans le cadre de ce travail.

### II.2. Procédés de synthèse des catalyseurs

#### II.2.1. Préparation des catalyseurs massiques

- **Synthèse par chimie douce**

De nombreuses méthodes de synthèse par voie dite de « chimie douce » ont été développées dans la littérature, les plus répandues sont :

- ✓ La précipitation ou la co-précipitation selon que l'oxyde soit simple ou mixte.
- ✓ Le procédé sol-gel.
- ✓ La décomposition d'un précurseur organométallique.

Dans ce qui suit, nous décrivons particulièrement la première méthode que nous avons utilisée dans la préparation des oxydes étudiés dans ce travail.

Le principe de la synthèse, par co-précipitation, repose sur la précipitation simultanée, à froid ou à chaud, des ions métalliques présents dans le mélange précurseur. La théorie de ce procédé est décrite par les principes de l'équilibre de solubilité. Cette méthode est généralement suivie d'un traitement thermique pour l'obtention des oxydes.

Le procédé de co-précipitation implique l'apparition simultanée de plusieurs étapes [1] :

- La germination aussi connue sous le nom de nucléation : phénomène de formation de germes solides (le précipité), à partir des entités initialement en solution (ion métallique + espèce ionique issue de l'agent précipitant).
- La croissance : le processus de croissance des particules précipitées est aussi compliqué que la nucléation. Les données expérimentales suggèrent un phénomène de diffusion, des espèces co-précipitées, de la phase liquide vers

les germes solides. Le taux de croissance dépend étroitement de la concentration des entités mises en jeu et de la température de l'expérience.

- L'agglomération : l'agglomération de petites particules de précipité est pratiquement inévitable lors d'une co-précipitation ordinaire (absence d'un agent stabilisant tel qu'un surfactant ou une espèce organique), elle peut se produire à n'importe quel stade de la synthèse.

Dans le cas des oxydes à base de fer et/ou de cobalt, le procédé su-décrit consiste à réaliser la co-précipitation ou la précipitation, le plus souvent en milieu aqueux, de sels de fer et/ou de cobalt en présence d'un agent précipitant. La taille et la forme des particules obtenues ainsi que la surface spécifique du matériau synthétisé dépendent grandement des conditions expérimentales, particulièrement :

- ✓ Le rapport entre les ions métalliques.
- ✓ La nature des sels précurseurs.
- ✓ La nature de l'agent précipitant.
- ✓ La température de précipitation.
- ✓ La température de calcination.

A titre d'exemples cités dans la littérature, un mélange de chlorures de fer(II) et de fer(III), dans un rapport molaire 1/2 en présence d'hydroxyde de sodium NaOH (pH compris entre 11 et 12), conduit à température ambiante, à la précipitation quasi-immédiate de nanoparticules de magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  comme a pu le montrer Kang et al. [2]. Après lavage à l'eau distillée, des particules de 8,5 nm sont isolées. Des tailles différentes, allant jusqu'à 13.5 nm, ont été obtenues par Morales et al. [3] en réalisant la co-précipitation par l'hydroxyde de potassium KOH ou d'ammonium  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

Jolivet et al. [4] ont montré que la synthèse des ferrites, de structure spinelle  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$ ), peut être réalisée aisément en milieu alcalin aqueux, à différents rapports molaire  $\text{M}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ . A température ambiante, le précipité obtenu est un mélange amorphe de ferrihydrite et d'hydroxyde  $\text{M}(\text{OH})_2$ . L'obtention de la phase spinelle nécessite une étape de calcination [5-6] ou une température de co-précipitation de 50 à 100°C [7]. Ces auteurs ont largement discuté l'effet des conditions opératoires et leurs impacts sur le contrôle de la taille, la forme et la structure cristalline des nanoparticules obtenues [8-10].

Des travaux antérieurs [11-13] montrent qu'il est possible d'obtenir des oxydes mixtes, de structure spinelle, à partir de la décomposition d'oxalates mixtes de cations métalliques, synthétisés par chimie douce. Particulièrement pour la structure  $\text{Co}_x\text{Fe}_{(3-x)}\text{O}_4$  et vu que l'oxalate de fer II et de cobalt II sont isomorphes, il est aisé d'obtenir une solution solide de ces deux composés, constituée d'un oxalate mixte de cobalt et de fer «  $(\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x})_{1/3}\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ». La co-précipitation est réalisée en milieu aqueux ou alcoolique, à température ambiante ou à chaud. Un mélange de chlorures de Fe(II) et de cobalt(II) est co-précipité par une solution d'acide oxalique en excès. Après rinçage et séchage du précipité, l'oxalate mixte subit une étape de calcination pour aboutir à la phase finale.

- **Synthèse en autoclave**

Parmi les nombreuses techniques développées pour la synthèse des particules d'oxydes métalliques, certaines font appel à des pressions supérieures à la pression atmosphérique ; ce sont les méthodes dites hydrothermale ou solvothermale selon que le milieu de synthèse soit aqueux ou non aqueux respectivement. Nous nous focaliserons, dans ce qui suit, sur la méthode hydrothermale adoptée dans les synthèses effectuées dans le présent travail.

Un traitement hydrothermal peut être défini comme étant une réaction hétérogène en milieu aqueux, dans des conditions de pression et de température adéquates, pour dissoudre et recristalliser des matériaux relativement insolubles dans les conditions ordinaires de pression. Du terme 'hydrothermal', nous relevons deux définitions : 'hydro' qui correspond au milieu aqueux et 'thermal' qui fait appel à la notion de chaleur. L'appareil hydrothermal, connu sous le nom d'autoclave, doit être conçu sous les caractéristiques suivantes [14]:

- ✓ Inertie chimique.
- ✓ Etanchéité à la température requise et la plage de pression souhaitée.
- ✓ Possédant des dimensions suffisantes pour une manipulation aisée.

La figure II-1 montre un autoclave à usage général. Ce type de réacteur hydrothermal peut être utilisé pour une variété d'applications telles que la synthèse des matériaux et la croissance cristalline. La chemise interne est généralement en

téflon rigide, jusqu'à certaines limites de température et de pression. La chemise externe est nécessairement en acier inoxydable résistant à la corrosion.

Différents oxydes métalliques sont obtenus par voie hydrothermale. Le choix des conditions de synthèse détermine les caractéristiques de la phase obtenue, notamment :

- ✓ La nature du (des) précurseur(s).
- ✓ La température et la pression de la synthèse.
- ✓ Le temps du traitement hydrothermal.

De nombreux exemples peuvent être trouvés dans la littérature sur l'obtention, en autoclave, de particules d'oxydes mixtes de structure spinelle. Dans la majorité des travaux, le traitement hydrothermal est précédé d'une co-précipitation de sels précurseurs en milieu alcalin. Le séjour en autoclave a lieu à des températures allant de 130 à 400°C pour une durée variant de quelques minutes à plusieurs heures de traitement [15-22].



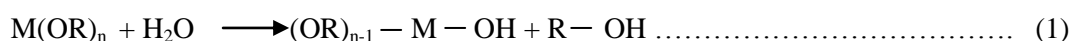
Figure II.1 : Présentation d'un autoclave à usage général : traitement et synthèse hydrothermale.

### II.2.2. Préparation des catalyseurs supportés

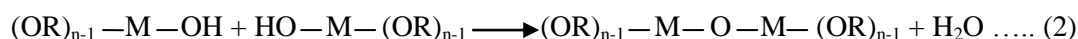
La préparation d'un catalyseur supporté consiste en une dispersion de ses particules sur une matrice de choix (support), ce qui permet de réduire leur agglomération par rapport à un catalyseur massique. Les propriétés de tels systèmes catalytiques dépendent fortement de la taille des particules, des interactions particules-support et du degré de dispersion des particules sur ce support.

La méthode dite d'Ippatieff est la plus utilisée pour la préparation des oxydes mixtes supportés par imprégnation [23]. Les supports courants sont la silice  $\text{SiO}_2$  [24-25], l'alumine  $\gamma \text{Al}_2\text{O}_3$  [26-27], l'oxyde de titane  $\text{TiO}_2$  [28], l'oxyde de magnésium  $\text{MgO}$  [29-30] et l'oxyde de cerium  $\text{CeO}_2$  [31]. Le principe de l'imprégnation consiste à mettre le support en contact avec la solution du précurseur métallique. Procédant sous agitation à température ambiante et souvent en milieu aqueux, le sel se dépose à la surface du support par échange ionique et le mélange atteint un stade de maturation après 1 à 2 heures de temps. L'excès de solvant est évaporé, sous agitation permanente à une température de 80-90°C. La pâte obtenue est séchée et calcinée.

La méthode sol-gel est aussi à la base de la préparation des catalyseurs supportés, elle est évidemment plus coûteuse et donne lieu souvent à des catalyseurs de morphologie plus poreuse. Plusieurs travaux ont été rapportés par la littérature quant à la synthèse sol-gel de catalyseurs supportés [32-35]. Cette technique repose sur le principe du procédé sol-gel qui s'apparente à la procédure de synthèse d'un matériau polymère. Abrégé de l'expression « solution-gélification », La réaction Sol-Gel se fait en deux étapes : la synthèse du « sol » suivie de la formation du « gel ». Le précurseur est généralement un alcoxyde de formule  $\text{M}(\text{OR})_n$ , où M est un métal et R un groupement alkyle. La synthèse du sol se fait à température ambiante par hydrolyse du précurseur :



L'évolution du sol vers le gel correspond à la formation d'un réseau covalent suivant des réactions de condensation-polymérisation :



Le gel sec, solide amorphe et poreux, résulte d'une étape de séchage qui consiste à évacuer le solvant en dehors du réseau polymérique. Le matériau final est obtenu par recuit à plus hautes températures.

### II.3. Techniques de caractérisation physico-chimique des catalyseurs

#### II.3.1. Diffraction des rayons X (DRX)

Cette technique de caractérisation est adaptée pour l'étude de composés ordonnés à l'échelle atomique. Elle permet d'identifier les phases cristallines, de calculer leur degré de cristallinité et de déterminer les paramètres de maille associés. Lorsqu'un cristal est irradié par un faisceau de rayons X, les rayons diffractés par une famille de plans seraient en phase et donneraient lieu à une diffraction maximale si la condition de Bragg ( $2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda$ ) est satisfaite comme le montre la figure II.2. Dans cette relation, 'n' est un nombre entier qui représente l'ordre de la diffraction, 'λ' la longueur d'onde utilisée, 'd' la distance réticulaire définie par les indices de Miller 'h,k,l' et 'θ' l'angle de diffraction (ou du rayon incident). Cette relation permet de calculer les distances inter-réticulaires caractéristiques d'un composé donné, à partir de la mesure des angles de diffraction. La diffraction des rayons X peut également être exploitée de façon quantitative, ceci est surtout utile lorsque l'échantillon analysé est un mélange de phases cristallines [36].

Dans ce travail, les mesures ont été effectuées sur un diffractomètre Philips utilisant la radiation  $K\alpha$  du cuivre ( $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$ ). Les diagrammes de diffraction ont été enregistrés, à température ambiante, dans la gamme  $2\theta = 10-90^\circ$  à  $1,2^\circ \text{ min}^{-1}$ . L'indexation des raies de diffraction et l'identification des phases ont été faites grâce au logiciel PCPDFWIN comprenant une banque de données des fiches JCPDF. Le logiciel 'Xpowder software 2004.04.59 logiciel Pro' a été utilisé pour le traitement des données ; le calcul des paramètres de maille et des tailles moyennes de cristallite a été réalisé ainsi que l'analyse quantitative dans le cas des échantillons multiphasiques.

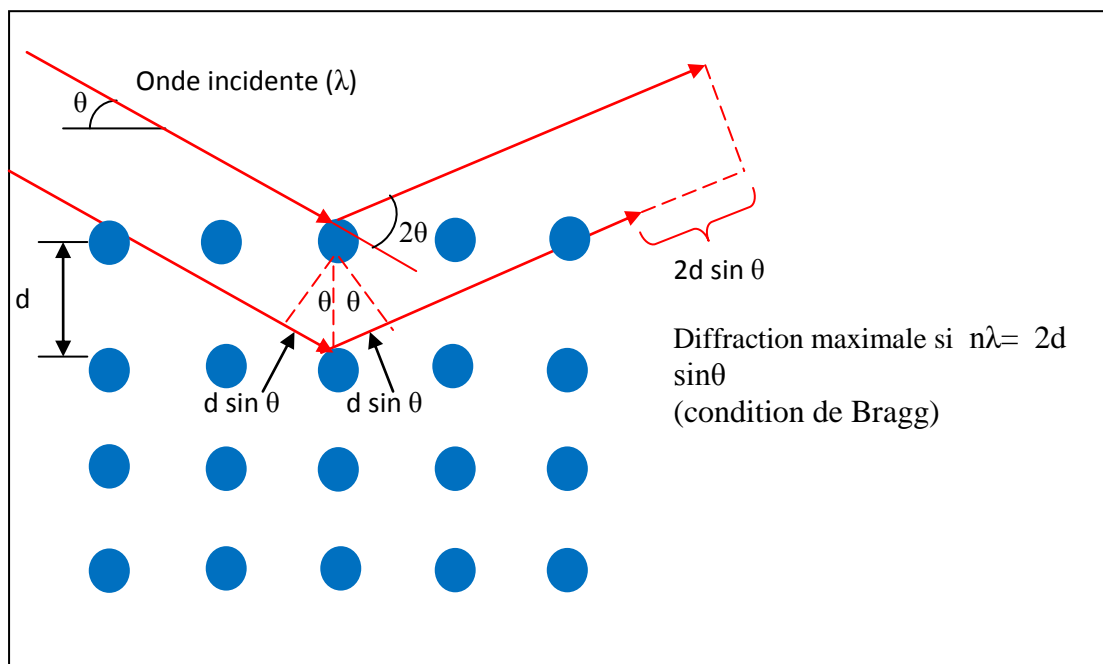


Figure II.2. : La diffraction de Bragg

### II.3.2. Spectroscopie par infrarouge à transformation de Fourier (FTIR)

Le principe de la spectroscopie infrarouge est basé sur les interactions entre un rayonnement infrarouge incident et une molécule. Quand une fréquence de résonance du rayonnement coïncide avec celle des vibrations moléculaires rencontrées, la radiation est absorbée et se traduit, dans le spectre infrarouge, par une bande d'absorption à un nombre d'onde caractéristique des atomes et de leurs liaisons. Une analyse quantitative est également possible en considérant les intensités des bandes d'absorption. En effet, l'absorbance ( $A$ ) de la lumière par un échantillon, à une fréquence donnée, est proportionnelle à la concentration ( $C$ ) d'après la loi de Beer-Lambert :  $A = k.C$ ,  $k$  est une constante qui dépend de l'échantillon analysé et de la longueur d'onde utilisée au cours de l'analyse.

Les spectres ont été enregistrés sur un appareil Perkin Elmer Type Spectrum One à transformée de Fourier. Les analyses ont été réalisées en utilisant des pastilles fines de poudres dispersées dans KBr et pastillées sous pression. La caractérisation IR a été effectuée dans le domaine spectral  $4000-400 \text{ cm}^{-1}$  avec une résolution de  $2 \text{ cm}^{-1}$ .

### II.3.3. Analyse chimique

L'analyse chimique des échantillons a été effectuée par spectroscopie d'absorption atomique (SAA). Le principe de cette méthode repose sur l'absorption, par les éléments à l'état atomique, d'un rayonnement issu d'une lampe à cathode. La source lumineuse doit contenir l'élément à analyser pour que les photons émis remplissent les conditions de résonance pour les atomes cibles, donc induisent des transitions électroniques d'absorption. L'intensité transmise est mesurée par un détecteur et reliée à l'absorbance et à la concentration par la loi de Beer-Lambert.

L'appareil utilisé pour l'analyse SAA est de type Analyst 700 Perkin-Elmer mode flamme. Les poudres analysées sont préalablement pesées et dissoutes dans un volume adéquat d'eau régale, sous un chauffage à reflux pour atteindre une dissolution totale. Les solutions obtenues sont ensuite diluées par de l'eau distillée et soumises à l'analyse.

### II.3.4. Analyse thermique (ATG/ATD)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) consiste à mesurer la variation de la masse d'un échantillon soumis à un régime thermique, elle renseigne donc sur le transfert de matière de l'échantillon vers son environnement. L'analyse thermique différentielle (ATD) mesure la différence de température entre l'échantillon et un corps de référence soumis à la même loi d'échauffement. Elle permet donc de suivre les phénomènes exothermiques et endothermiques qui accompagnent le traitement thermique d'un échantillon [37]. Les informations données par l'ATG et l'ATD sont très souvent complémentaires, c'est pour cette raison que le développement de montages ATG /ATD couplés s'est accru ces dernières années.

Les échantillons préparés ont été soumis à l'analyse thermique (ATG/ATD) en utilisant un appareil de type SETARAM, Labsys TM TG-DTA12 system. Un échantillon de masse 20 à 30 mg environ est introduit dans un creuset en platine, lequel est supporté par le fléau d'une balance située dans le four. L'analyse se fait sous argon avec une rampe de température de 10°C / min dans l'intervalle de 25 à 900 °C. Cette analyse nous a permis de suivre l'évolution thermique des matériaux synthétisés ; identifier les transformations qui ont lieu aux différentes températures et les phénomènes chimiques qui leur sont responsables. Elle nous a également

renseignés sur la stabilité thermique des échantillons par la détermination des quantités de masses perdues en fonction de la température.

### II.3.5. Analyse texturale

L'étude texturale des catalyseurs consiste à mesurer les surfaces spécifiques, les volumes et diamètres des pores. Ces données sont étroitement reliées aux propriétés catalytiques d'un solide et permettent d'aboutir à la corrélation recherchée. Deux méthodes principales sont à la base de ces mesures, à savoir :

- **La méthode BET**

Cette technique consiste à établir l'isotherme d'adsorption-désorption de molécules gazeuses, sur une surface solide et ce, en déterminant le volume de gaz adsorbé à la surface du solide étudié. Elle a été mise au point par Brunauer, Emmet et Teller en 1940 et reste, à nos jours, le moyen le plus sollicité pour la mesure de l'aire spécifique d'un solide exprimée par la relation :

$$S_{\text{BET}} = (V_m \cdot N \cdot S) / (V \cdot m) \dots\dots\dots (1)$$

$S_{\text{BET}}$  = surface spécifique ( $\text{m}^2/\text{g}$ )

$V_m$  = volume du gaz adsorbé ( $\text{cm}^3$ )

$N$  = nombre d'Avogadro ( $6,023 \cdot 10^{23}$ )

$S$  = surface occupée par une molécule de gaz adsorbé, soit  $16,2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$  pour l'azote à 77K.

$V$  = volume molaire du gaz ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )

$m$  = masse de l'échantillon (g).

L'isotherme d'adsorption représente le volume gazeux adsorbé en fonction de la pression à laquelle a lieu l'adsorption. L'isotherme de désorption est la mesure, en sens inverse, des quantités de gaz qui restent adsorbées aux pressions décroissantes. En général, ces deux dernières isothermes ne sont pas superposables et forment un phénomène d'hystérésis. Les formes des isothermes et des hystérésis dépendent de la texture poreuse du solide [38]. En général, nous rencontrons quatre types d'isothermes dans la gamme des catalyseurs, définissant trois catégories de pores

selon leur taille : les micropores dont la taille est inférieure à 2nm, les mésopores pour une taille comprise entre 2 et 50nm, les macropores de taille supérieure à 50nm.

- **La méthode BJH**

Etablie par Barrett, Joyner et Halende en 1951, cette méthode est utilisée pour déterminer la distribution de taille des pores à la surface d'un solide. L'expérience a montré que toute augmentation de pression entraîne une augmentation de l'épaisseur de la couche gazeuse adsorbée à la surface des pores, indépendamment du solide étudié. Ceci est à la base de l'équation établie par KELVIN [39], reliant la pression de vapeur P en équilibre avec une surface liquide contenue dans un pore cylindrique de rayon R. Cette relation se concrétise pour l'azote, gaz classiquement utilisé comme adsorbat à 77K, par l'expression :

$$R \text{ (nm)} = 0.415 / \log_{10} (P/P_0) \dots\dots\dots (2)$$

$P_0$  étant la pression à saturation.

Le calcul de la répartition poreuse est basé sur l'analyse pas à pas de la branche d'adsorption ou de désorption de l'isotherme. A chaque pression P correspond un volume (V) de gaz nécessaire à remplir les pores de rayon (R) se trouvant à la surface du solide. Une relation peut donc être établie entre 'V' et 'R', le tracé de la différentielle dV/dR en fonction de R permet d'atteindre la répartition poreuse à la surface du solide.

L'analyse texturale de nos catalyseurs a été réalisée sur un appareil d'adsorption d'azote Micromeritics ASAP 200/2010, conçu pour les mesures des surfaces spécifiques et de la porosité des solides par adsorption d'azote à 77K. Les échantillons sont préalablement pesés (200-300 mg) et dégazés sous atmosphère inerte pendant 6h, à une température ne dépassant pas la température de synthèse (150-300°C).

### **II.3.6. Analyse morphologique**

La morphologie d'un échantillon cristallin est étudiée en l'observant par microscopie électronique. Différents types de microscopes électroniques sont conçus

pour cette analyse, donnant lieu à des techniques de caractérisation de base en science du solide, les plus répandues sont :

- **La microscopie électronique à balayage (MEB)**

La microscopie électronique à balayage est une technique qui permet d'obtenir les images de surfaces de matériaux solides, en utilisant le principe des interactions électrons-matière. La surface de l'échantillon à analyser est balayée, par un faisceau d'électrons dits électrons primaires, et réémet certaines particules. Un détecteur récupère de manière synchrone un signal induit pour en former une image cartographie de l'intensité de ce signal. Les différentes particules ou rayonnements émis, lors de l'analyse MEB, apportent plusieurs types d'informations sur la matière dont est constitué l'échantillon. Les électrons émis dans les couches superficielles proches de la surface, appelés électrons secondaires, permettent d'obtenir des renseignements sur la topographie de l'échantillon. Les appareils MEB actuels sont équipés de détecteurs d'électrons secondaires dont la résolution se situe entre 0.4 et 20 nanomètres. Les électrons rétrodiffusés, émis à une plus grande profondeur dans le solide analysé, mesurent l'homogénéité chimique d'un échantillon. Enfin, l'impact d'un électron primaire à haute énergie peut ioniser un atome, la désexcitation se produit avec émission de rayons X. L'analyse de ces rayons permet d'obtenir des informations sur la nature chimique de l'atome. L'appareil utilisé dans le cadre de notre travail est de type JEOL JSM 6380, équipé d'un analyseur EDX Oxford Link eXL II.

- **La microscopie électronique à transmission (MET)**

Le principe de la microscopie électronique à transmission utilise le caractère ondulatoire des électrons en mouvement, il permet d'atteindre une résolution plus grande que la MEB, allant à l'échelle atomique pour les microscopes à haute résolution. Pour un échantillon cristallin, le mode diffraction est à la base du fonctionnement d'un appareil MET. Un échantillon suffisamment mince est placé sous un faisceau d'électrons qui est diffracté en plusieurs petits faisceaux. Ceux-ci se recombinent pour former l'image, grâce à des lentilles magnétiques.

L'analyse de nos échantillons a été effectuée sur un appareil de type FEI Tecnaï F 20 ST, opérant à 200 KV, équipé d'un canon à émission de champ (FEG).

Cet appareil est particulièrement bien adapté à l'analyse chimique élémentaire EDX, y compris des éléments légers grâce à une sonde électronique très fine et très brillante, qui permet de sonder les matériaux à l'échelle du nanomètre. La résolution spatiale du Tecnai F 20 ST en mode « Haute Résolution classique » (HRTEM) est de 0,24 nm, tandis qu'elle est de 0,16 nm en mode « Haute Résolution en Balayage » (HRSTEM/HAADF). Ce microscope permet donc de visualiser directement, dans beaucoup de cas, les colonnes atomiques des matériaux.

Les poudres, finement broyées, ont été dispersées dans de l'eau distillée par vibrations ultra-sons. Une goutte a été déposée sur une grille de cuivre (3mm de diamètre) recouverte d'une fine membrane de carbone. L'échantillon ainsi préparé est soumis à l'analyse.

### II.3.7. Etude de la réductibilité par RTP

La réduction à température programmée (RTP) est une technique de caractérisation largement utilisée en catalyse hétérogène. Le matériau étudié est réduit, par chauffage à température programmée, sous un flux d'hydrogène dilué dans un gaz inerte. Les espèces réduites donnent lieu à des pics enregistrés grâce à un détecteur à conductibilité thermique (TCD). Les mesures des températures de réduction et de l'hydrogène consommé, lors de l'analyse, donnent des informations qualitatives et quantitatives sur les espèces présentes dans l'échantillon.

Les mesures RTP ont été effectuées sur un appareil TPD/R/O-1100 instrument (ThermoFisher) équipé d'un TCD. Le gaz réducteur est de l'hydrogène dilué à 5% en volume dans de l'argon, avec un débit de 20 ml/min. L'analyse a été réalisée dans le domaine de température 40-1000°C avec une rampe de 5°C/min. Les catalyseurs sont préalablement :

- Pesés selon les recommandations de la littérature, en vue d'une bonne résolution des pics de réduction [40-41].
- Soumis à un prétraitement sous argon à 200°C pendant 1 heure.

### II.4. Mesure de l'activité catalytique

L'activité catalytique des solides a été évaluée dans la réaction de l'oxydation totale de l'éthanol. Les tests catalytiques ont été réalisés à pression atmosphérique, le montage utilisé est schématisé dans la figure II.3.

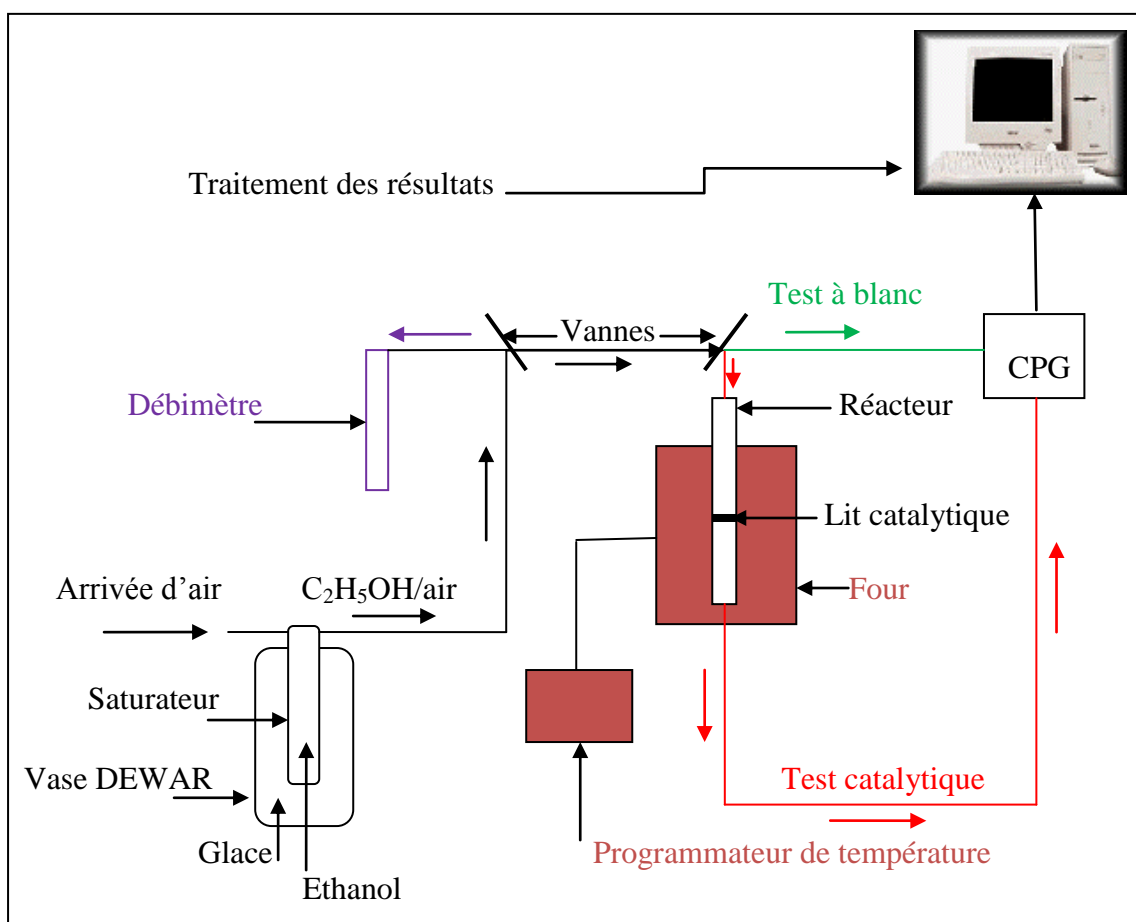


Figure II.3 : Description schématique du bâti catalytique utilisé pour la réaction de combustion de l'éthanol.

Un saturateur, contenant de l'éthanol, est plongé dans un bain de glace, afin de maintenir la température du réactif à  $0^{\circ}C$ . La vapeur d'éthanol est entraînée par un flux d'air à un débit total de  $100\text{ ml/mn}$ . Les vapeurs résultantes, après réaction, sont analysées en utilisant une colonne Carbowax/Chromosorb 20% et un chromatographe Perkin-Elmer Clarus 500 équipé d'un détecteur FID.

Avant chaque manipulation relative à un catalyseur donné, un test à blanc est effectué en analysant le réactif (l'éthanol) en amont du réacteur. La surface du pic détecté est noté  $S_i$ .

Pour chaque test catalytique, une masse de 200 mg du catalyseur, massique ou supporté, est introduite dans un réacteur tubulaire en verre pyrex et prétraitée sous air à 300°C pendant 15 minutes afin d'éliminer les traces d'eau éventuellement physisorbée à la surface du solide. Chaque catalyseur est testé dans le domaine de température 200-400°C, après qu'un régime stationnaire soit atteint. La surface du pic détecté après réaction est noté  $S_r$ .

La combustion de l'éthanol a été réalisée, également et dans les mêmes conditions expérimentales, dans un réacteur vide. Les résultats obtenus sont illustrés dans la figure II-4. Un début de conversion est noté au-delà de 350°C. A 500°C, 80% d'éthanol seulement sont transformés.

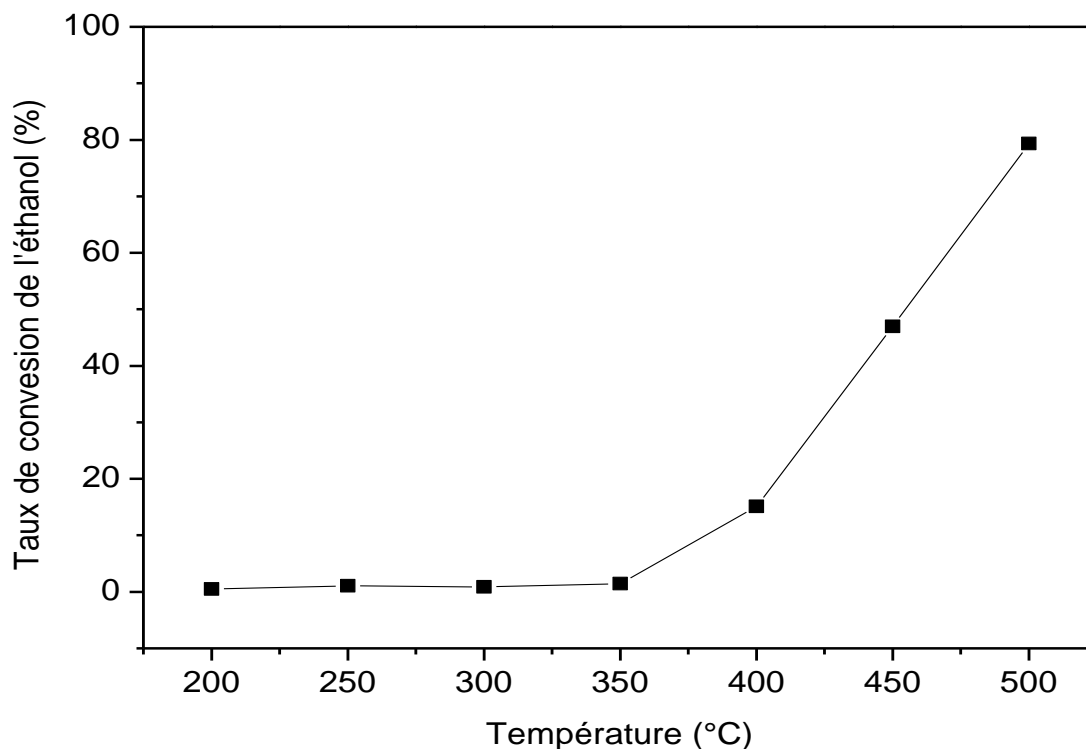


Figure II-4 : Variation du taux de conversion de l'éthanol en fonction de la température lors de la réaction non catalysée.

### II.4.1. Calcul de la conversion 'X (%)'

L'activité des catalyseurs est évaluée par le calcul du pourcentage de conversion de l'éthanol, X%, définie par l'équation suivante :

$$X (\%) = [(S_i - S_r) / S_i] * 100 \dots\dots (3)$$

Les valeurs du pourcentage de conversion sont reportées graphiquement en utilisant le logiciel 'Origin 8.5', lequel nous a permis de déterminer les valeurs des températures d'isoconversion à 10, 50 et 90% de conversion.

### II.4.2. Calcul de la sélectivité 'S (%)'

Le calcul de la sélectivité a été effectué pour les produits d'oxydation partielle de l'éthanol, susceptibles de se former au cours de la réaction de l'éthanol avec l'oxygène.

Cette grandeur représente, pour un produit donné, le nombre de moles de ce produit ( $n_i$ ) sur le nombre de moles total de tous les produits de la réaction ( $n_{T \text{ réagi}}$ ).

$$S_i (\%) = (n_i / n_{T \text{ réagi}}) * 100 \dots\dots (4)$$

### II.4.3. Calcul du rendement 'R (%)'

Le rendement d'un produit 'i' de réaction est donné par la relation :

$$R_i = [X (\%) * S_i (\%)] / 100 \dots\dots (5)$$

### II.4.4. Calcul du flux de l'éthanol 'F'

Le débit total (air + éthanol) = 100 ml/min

En considérant le mélange de vapeurs (air + éthanol) comme étant un gaz parfait, le débit molaire total =  $100 / 22400$  soit  $D = 4.46 * 10^{-3}$  mol / min

Le débit molaire de l'éthanol  $F = D * X_{\text{éthanol}}$  ( $X_{\text{éthanol}}$  = fraction molaire de l'éthanol).

Or,  $X_{\text{éthanol}} = P_{\text{éthanol}} / P_{\text{totale}}$

$P_{\text{éthanol}}$  = pression de vapeur de l'éthanol à 0°C = 0.0146 atm

$P_{\text{totale}}$  = Pression atmosphérique = 1 atm

D'où, le Le débit molaire de l'éthanol  $F = 4.46 * 10^{-3} * 0.0146 = 6.51 * 10^{-5}$  mol / min

$$F = 1.085 \mu\text{mol} / \text{s}$$

### II.4.5. Calcul de la vitesse spécifique de réaction 'V'

En général, la valeur de la conversion n'est pas une grandeur significative quant à l'activité d'un catalyseur, car son calcul ne fait pas intervenir la masse du catalyseur ni même le flux du réactif. La vitesse spécifique de réaction, exprimée par gramme de catalyseur et par unité de temps, est une grandeur plus représentative de l'activité d'un catalyseur, elle est calculée comme suit [42]:

$$V = (C \cdot F) / m \dots\dots (6) \text{ pour de faibles taux conversions } C < 0.2$$

$$V = (F/m) \cdot (1-C) \cdot \ln(1/(1-C)) \dots\dots (7) \text{ pour des conversions } C > 0.2$$

V : Vitesse spécifique de la réaction en unité  $\mu\text{mol} / \text{s} \cdot \text{g}$

C = Taux de conversion

F = Flux du réactif en unité  $\mu\text{mol} / \text{s}$

m : masse du catalyseur en unité g

### II.4.6. Calcul des énergies d'activation

Elles sont déterminées à partir de l'équation d'Arrhenius :

$$k = A \exp(-E_a/RT) \dots\dots (8)$$

k = constante de vitesse

A = facteur préexponentiel

$E_a$  = énergie d'activation

R = constante des gaz parfaits

T = température de la réaction en Kelvin

La vitesse de la réaction est donnée par l'équation classique ;

$$V = k \cdot [\text{éthanol}]^a \cdot [\text{O}_2]^b \dots\dots (9)$$

En considérant un domaine de température des faibles conversions, le terme  $[\text{éthanol}]^a \cdot [\text{O}_2]^b$  peut être considéré constant. Pour accéder aux valeurs des énergies d'activation à partir des valeurs des vitesses spécifiques, les équations (1) et (2) sont combinées comme suit :

$$\ln V = (-E_a / RT) + \ln A + \text{constante} \dots\dots (10)$$

Le tracé de la droite  $\ln V = f(1/T)$  permet d'aboutir aux valeurs de :

$-E_a / R$  = la pente de la droite,  $\ln A$  = l'ordonnée à l'origine.

### Références bibliographiques

- [1] L. B. Cushing, L. V. Kolesnichenko, J. C. O'Connor, Chem. Rev. 104 (2004) 3893.

- [2] Y.S. Kang, S. Risbud, J.F. Rabolt, P. Stroeve, *Chem. Mater.* 8 (1996) 2209.
- [3] M. P. Morales, S. Veintemillas-Verdaguer, M. I. Montero, C. J. Serna, A. Roig, L. Casas, B. Martinez, F. Sandiumenge, *Chem. Mater.* 11 (1999) 3058.
- [4] J.P. Jolivet, C. Chanéac, P. Prené, L. Vayssières, E. Tronc, *Journal de Physique IV France* 7 (1997) C1-573.
- [5] N. A. Pakhomov, R. A. Buyanov, *Kinet. Catal.* 46 (2005) 669.
- [6] C. Contescu, A. Contescu, *Chem. Rev.* 95 (1995) 477.
- [7] H. Wang, J. Huang, L. Ding, C. Wang, Y. Han, *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.* 26 (2011) 257.
- [8] J. P. Jolivet, E. Tronc, C. Chanéac, *C. R. Geoscience* 338 (2006) 488.
- [9] J. P. Jolivet, S. Cassaignon, C. Chanéac, D. Chiche, O. Durupthy, D. Portehault, *C. R. Chim.* 13 (2010) 40.
- [10] J. P. Jolivet, É. Tronc, C. Chanéac, *C. R. Chim.* 5 (2002) 659.
- [11] O. I. Gyrdasova, G. V. Bazuev, I. G. Grigorov, O. V. Koryakova, *Inorg. Mater.* 42 (2006) 1126.
- [12] W. Bayoumi, *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 8254.
- [13] S.S. Hayrapetyan, H.G. Khachatryan, *Microporous Mesoporous Mater.* 72 (2004) 105.
- [14] K. Byrappa, T. Adschiri, *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* 53 (2007) 117.
- [15] V. A. Kuznetsova, O. V. Almjasheva, V. V. Gusarov, *Glass Phys. Chem* 35 (2009) 205.
- [16] H. Kavas, N. Kasapoglu, A. Baykal, Y. Koseoglu, *Chem. Pap.* 63 (2009) 450.
- [17] M. Sorescu, A. Grabias, D. Tarabasanu-Mihaila, L. Diamandescu, *J. Mater. Synth. Process.* Vol. 9 (2001) 119.
- [18] D. Zhao, X. Wu, H. Guan, E. Han, *J. Supercrit. Fluids* 42 (2007) 226.
- [19] Y. Zhang, Y. Liu, Z. Yang, R. Xiong, J. Shi, *J. Nanopart. Res.* 13 (2011) 4411.
- [20] J. Peng, M. Hojamberdiev, Y. Xu, B. Cao, J. Wang, H. Wu, *J. Magn. Magn. Mater.* 323 (2011) 133.
- [21] Y. Koseoglu, F. Alan, M. Tan, R. Yilgin, M. Ozturk, *Ceram. Int.* 38 (2012) 3625.
- [22] J. Maa, J. Zhao, W. Li, S. Zhang, Z. Tian, S. Basov, *Mater. Res. Bull.* 48 (2013) 214.
- [23] H. Pines, R. Olberg, V. Ipattieff, *J. Am. Chem. Soc.* 70 (1948) 537.

- [24] L.F.F.P.G. Braganc, M. Ojedac, J.L.G. Fierroc, M.I. Pais da Silva, *Appl. Catal.*, A 423– 424 (2012) 146.
- [25] X. Ma, Q. Sun, W. Ying, D. Fang, *Journal of Natural Gas Chemistry* 18 (2009) 232.
- [26] L. Wang, Y. Hisada, M. Koike, D. Li, H. Watanabe, Y. Nakagawa, K. Tomishige, *Appl. Catal.*, B 121– 122 (2012) 95.
- [27] S. Logdberg, D. Tristantini, Ø. Borg, L. Ilver, B. Gevert, S. Jaras, E. A. Blekkan, A. Holmen, *Appl. Catal.*, B 89 (2009) 167.
- [28] T. E. Feltes, L. Espinosa-Alonso, E. de Smit, L. D'Souza, R. J. Meyer, B. M. Weckhuysen, J. R. Regalbuto, *J. Catal.* 270 (2010) 95.
- [29] Y. Xu, E. Dervishi, A.R. Biris, A.S. Biris, *Mater. Lett.* 65(2011)1878.
- [30] M. Arsalanfar, A.A. Mirzaei, H.R. Bozorgzadeh, *Journal of Natural Gas Science and Engineering* 6 (2012) 1.
- [31] X. Tang, J. Chen, X. Huang, Y. Xu, W. Shen *Appl. Catal.*, B, 81 (2008) 115.
- [32] X. Huang, Z. Chen, *J. Cryst. Growth* 271 (2004) 287.
- [33] A. A Mirzaei, A. Beig babaei, M. Galavy, A. Youssefi, *Fuel Process. Technol.* 91 (2010) 335.
- [34] M. Arsalanfar, A.A. Mirzaei, H.R. Bozorgzadeh, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 19 (2013) 478.
- [35] C-J. Li, J-N. Wanga, B. Wang, J. R. Gong, Z. Lin, *Mater. Res. Bull.* 47 (2012) 333.
- [36] J.F. Parrot, P.A. Verdoni, M. Delaune-Mayere, *Analisis* 13 (1985) 373.
- [37] R. Bouaziz., A-P Rollet., *l'analyse thermique tome 2: l'examen des processus chimiques*, Editions Gauthier-villars (1972).
- [38] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure & App. Chem.* 57 (1985) 603.
- [39] Adamson, John Wiley, *Physical Chemistry of surfaces*, Interscience (1982), page 16.
- [40] D. A. M. Monti, A. Baiker, *J. Catal.* 83(1983) 323.
- [41] P. Malet, A. Caballero, *J. Chem. Soc..Faraday Trans.* 84 (1988) 2369.
- [42] D. Cornet, *Techniques de l'ingénieur, traité de génie des procédés chimiques*, J. 12501 (1994) 1.

# **Chapitre III**

## **Synthèse, activité catalytique et caractérisation de la ferrite de cobalt $\text{CoFe}_2\text{O}_4$**

## Chapitre III Synthèse, activité catalytique et caractérisation de la ferrite de cobalt $\text{CoFe}_2\text{O}_4$

---

### III.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous exposons une étude systématique réalisée sur l'espèce  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , à savoir :

- ✓ Les méthodes de synthèse utilisées pour la préparation des catalyseurs.
- ✓ Les performances catalytiques évaluées dans la réaction de combustion de l'éthanol.
- ✓ Les résultats obtenus via les différentes méthodes de caractérisation.

Les synthèses décrites dans ce chapitre ont été réalisées en milieu aqueux, en utilisant une eau bidistillée. Les sels précurseurs de fer et de cobalt et les agents précipitant sont énumérés ci-dessous :

- ✓ Chlorure de cobalt (II) hexahydraté ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Merck, 99 %).
- ✓ Nitrate de cobalt (II) hexahydraté ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Merck, 99 %).
- ✓ Chlorure de fer (II) tetrahydraté ( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , Fluka, 99%).
- ✓ Chlorure de fer (III) ( $\text{FeCl}_3$ , Merck, 99%).
- ✓ Nitrate de fer (III) nonahydraté ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , Fluka, 99%).
- ✓ Hydroxyde de sodium ( $\text{NaOH}$ , Cheminova, 98%).
- ✓ Hydroxyde d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{OH}$ , Panreac, 25%).
- ✓ Acide oxalique dihydraté ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , Fluka, 99%).

### III.2. Etude des catalyseurs préparés par co-précipitation et calcinés

Le choix de l'agent précipitant est un facteur de base quant à l'obtention des propriétés structurales recherchées pour le matériau synthétisé. Dans le cadre de notre travail, nous avons opté pour la synthèse des précurseurs hydroxydes et oxalate afin d'accéder à des matériaux différents en aspects textural et morphologique. Ceci nous a permis de discuter les résultats de l'activité catalytique en corrélation avec les caractéristiques structurales des catalyseurs élaborés. Nous donnons, dans ce qui suit, un aperçu sur les différentes synthèses effectuées. Les précurseurs et catalyseurs ainsi obtenus sont codifiés selon les notations rapportés dans les tableaux III-1a et III-1b.

### III.2.1. Synthèse via des précurseurs hydroxydes

Ce procédé utilise un agent alcalin, promoteur d'ions hydroxyde  $\text{HO}^-$ . Afin d'obtenir un co-précipité d'une stœchiométrie désirée, la co-précipitation doit être réalisée en tenant compte du pH optimal de début et fin de précipitation des hydroxydes métalliques, lequel varie avec le type de cations métalliques. Pour la synthèse de la ferrite de cobalt à base de précurseurs hydroxydes, nous avons utilisé des sels de cobalt (II) et de fer (III). Ces ions précipitent sous forme d'hydroxydes dans les gammes de pH « 10-12 » et « 4-11 » respectivement [1], la co-précipitation de ces deux ions peut donc être supposée totale à  $\text{pH}=12$ . Néanmoins, la nature de l'agent alcalin utilisé est également un facteur de base qui influence la structure et la stœchiométrie du précurseur hydroxyde élaboré. Dans ce travail, nous avons utilisé deux agents précipitant; l'hydroxyde de sodium  $\text{NaOH}$  et l'hydroxyde d'ammonium  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

- **Agent précipitant  $\text{NaOH}$**

La co-précipitation, par l'hydroxyde de sodium  $\text{NaOH}$ , a été réalisée à froid et à chaud, en utilisant des sels précurseurs de chlorure et de nitrate de  $\text{Co(II)}$  et  $\text{Fe(III)}$  et ce, dans le but d'étudier l'effet du sel précurseur et de la température de co-précipitation sur les différentes propriétés des solides obtenus. Les ions métalliques sont intimement mélangés, en solution, sous agitation magnétique. Une solution de soude est incorporée, goutte à goutte, à l'aide d'une burette jusqu'à  $\text{pH} = 12$ . Les détails du protocole expérimental adopté sont décrits dans la figure III-1.

- **Agent précipitant  $\text{NH}_4\text{OH}$**

L'utilisation de l'hydroxyde d'ammonium, pour co-précipiter le  $\text{Fe(III)}$  en mélange avec le  $\text{Co(II)}$ , n'est pas aussi aisée que l'hydroxyde de sodium. En effet, en présence d'un excès d'ammoniac à température ambiante, l'hydroxyde de cobalt  $\text{Co(OH)}_2$  subit une dissolution par complexation du  $\text{Co(II)}$  avec le ligand  $\text{NH}_3$ . Pour remédier à cet inconvénient, certains auteurs préconisent d'arrêter la co-précipitation à la valeur limite du pH de début de formation du complexe  $\text{Co(NH}_3)_2^{2+}$  [2]. La suspension obtenue est ensuite soumise à un vieillissement à une température inférieure à  $100^\circ\text{C}$ , ce qui permet l'évaporation du gaz ammoniacal au profit de la

### Chapitre III Synthèse, activité catalytique et caractérisation de la ferrite de cobalt $\text{CoFe}_2\text{O}_4$

persistance de l'hydroxyde de cobalt. La figure III-2 illustre les principales étapes de cette préparation.

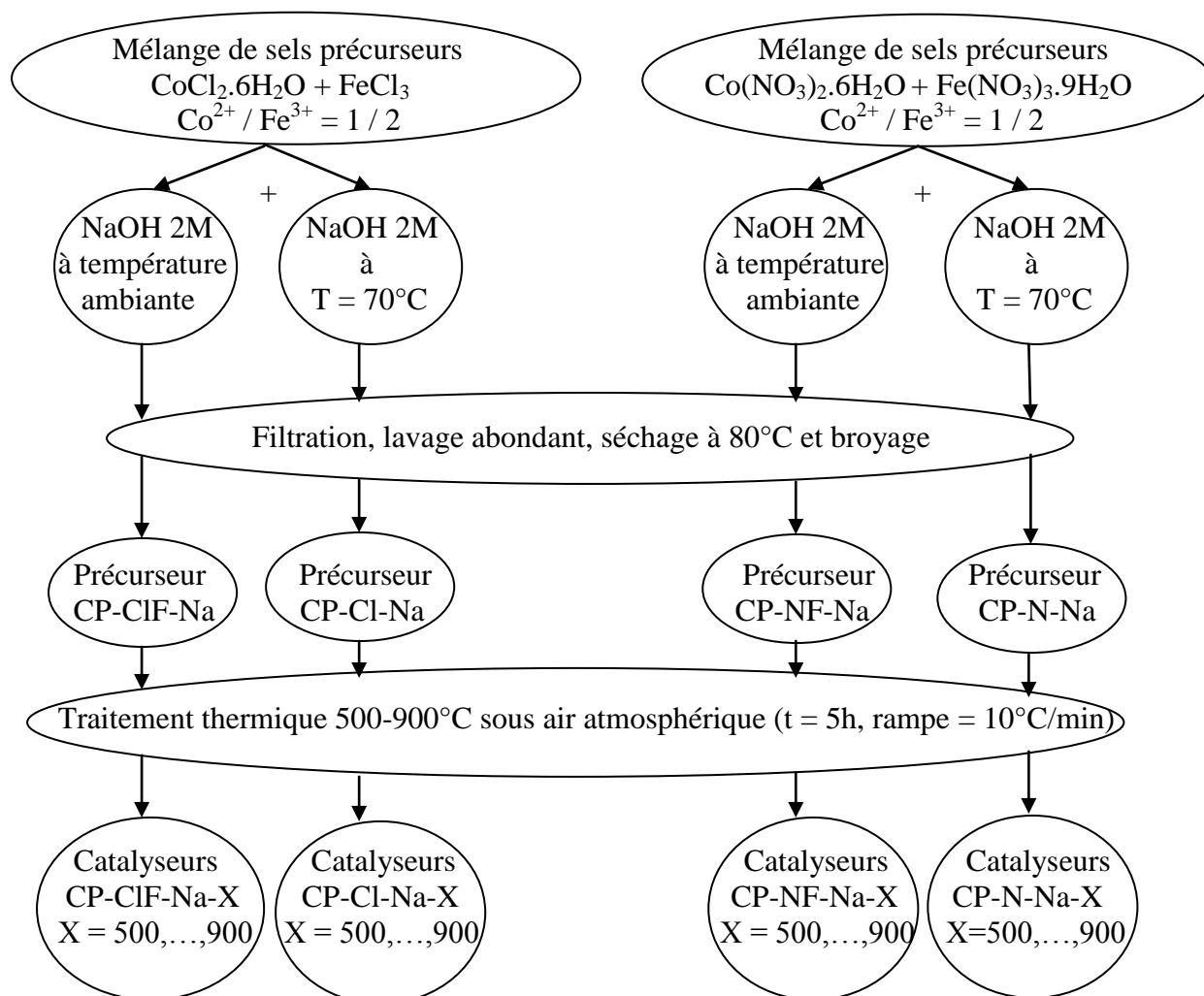


Figure III-1 : Protocole expérimental utilisé pour la synthèse des catalyseurs par co-précipitation avec NaOH.

## Chapitre III Synthèse, activité catalytique et caractérisation de la ferrite de cobalt $\text{CoFe}_2\text{O}_4$

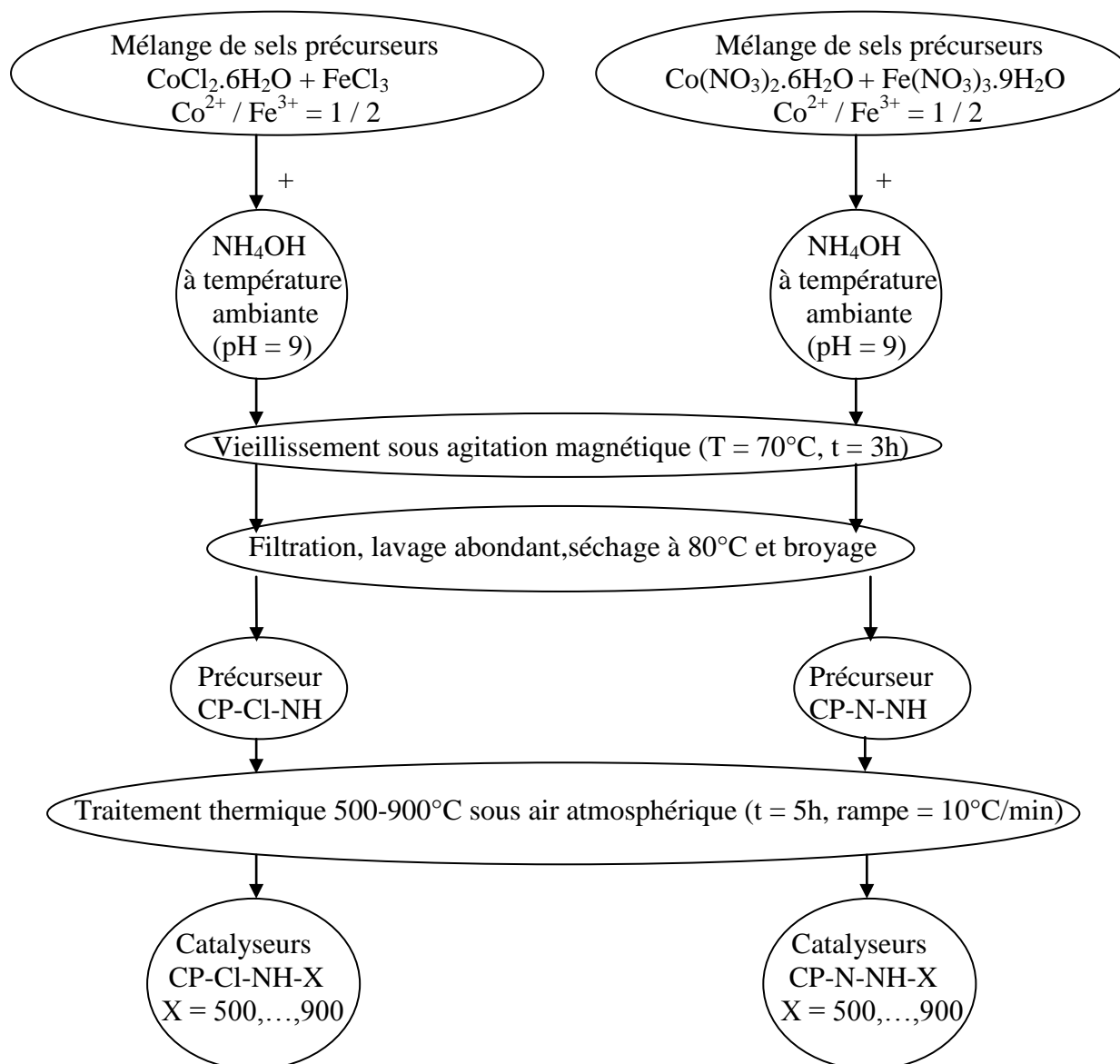


Figure III-2 : Protocole expérimental utilisé pour la synthèse des catalyseurs par coprécipitation avec  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

### III.2.2. Synthèse via un précurseur oxalate

Pour la synthèse de l'oxalate mixte de fer et de cobalt, nous avons utilisé des sels de chlorure de fer (II) et de cobalt (II). Ces derniers précipitent aisément à température ambiante ou à chaud, en présence de l'acide oxalique  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Pour

### Chapitre III Synthèse, activité catalytique et caractérisation de la ferrite de cobalt $\text{CoFe}_2\text{O}_4$

assurer la co-précipitation totale en vue de l'obtention d'un oxalate mixte de stœchiométrie  $\text{Fe}^{2+}/\text{Co}^{2+} = 2/1$ , l'acide oxalique est incorporé en excès sous agitation magnétique. Ce mode opératoire est résumé dans la figure III-3.

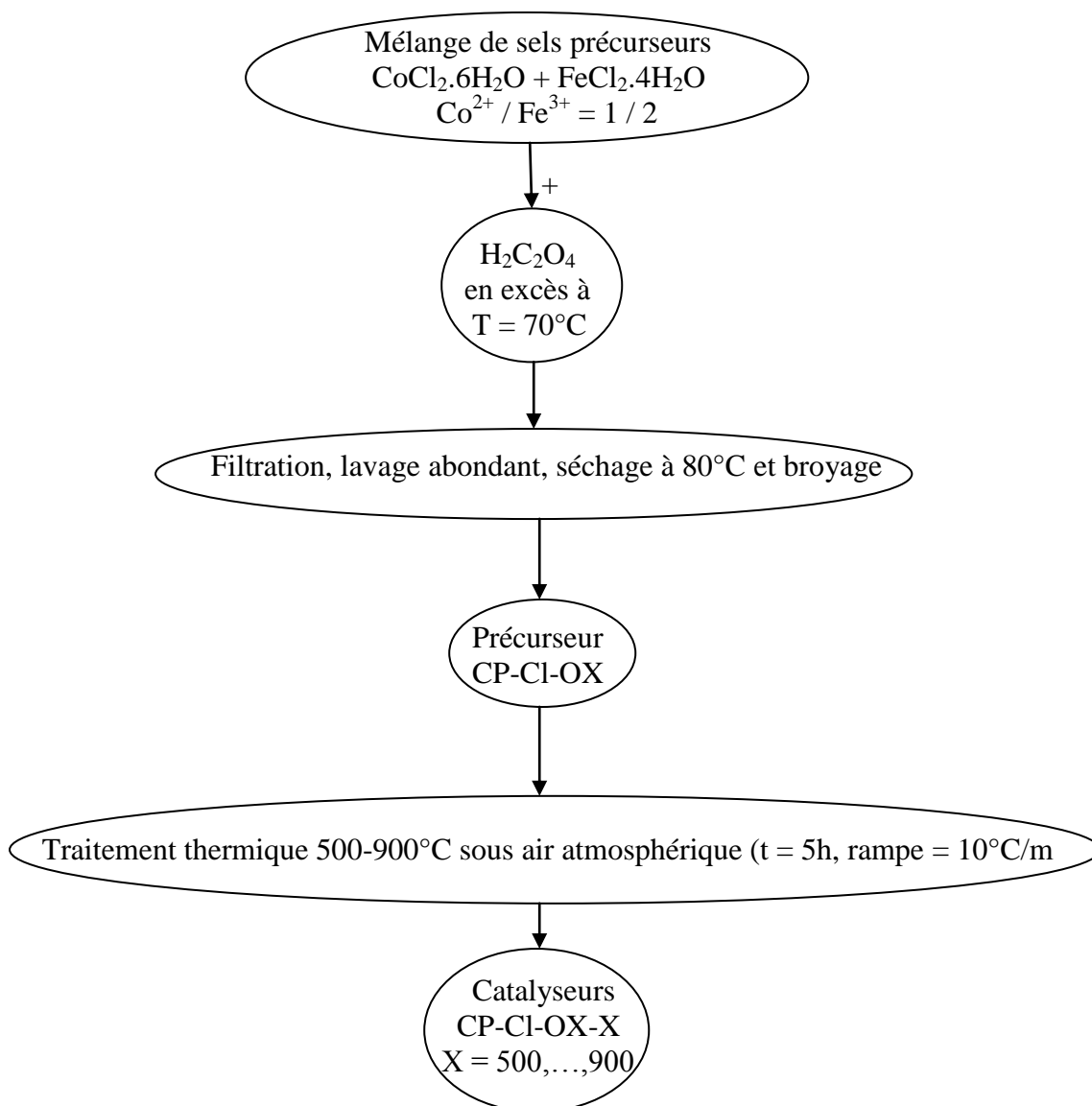


Figure III-3 : Protocole expérimental utilisé pour la synthèse des catalyseurs par co-précipitation avec  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ .

## Chapitre III Synthèse, activité catalytique et caractérisation de la ferrite de cobalt $\text{CoFe}_2\text{O}_4$

---

Tableau III-1a : Notations des précurseurs et catalyseurs obtenus via les sels chlorures de cobalt et de fer. X = 500-900°C (température de calcination).

Agent précipitant	NaOH	$\text{NH}_4\text{OH}$	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$
Condition thermique de la co-précipitation	T ambiante T = 70°C	T = 70°C	T = 70°C
Notation précurseur	CP-CIF-Na CP-Cl-Na	CP-Cl-NH	CP-Cl-OX
Notation catalyseur	CP-CIF-Na-X CP-Cl-Na-X	CP-Cl-NH-X	CP-Cl-OX-X

Tableau III-1b : Notations des précurseurs et catalyseurs obtenus via les sels nitrates de cobalt et de fer. X = 500-900°C (température de calcination).

Agent précipitant	NaOH	$\text{NH}_4\text{OH}$
Condition thermique de la co-précipitation	T ambiante T = 70°C	T = 70°C
Notation précurseur	CP-NF-Na CP-N-Na	CP-N-NH
Notation catalyseur	CP-NF-Na-X CP-N-Na-X	CP-N-NH-X

### III.2.3. Caractérisation des précurseurs

Les structures des précurseurs préparés ont été déterminées par diffraction des rayons X et par infrarouge. L'étude de leurs stabilités thermiques a été effectuée par analyse ATG/ATD.

- **Résultats DRX**

## Chapitre III Synthèse, activité catalytique et caractérisation de la ferrite de cobalt $\text{CoFe}_2\text{O}_4$

Les figures III-4a et III-4b englobent les résultats DRX obtenus pour les différents précurseurs ainsi que les raies de diffraction issues des fichiers de référence JCPDF 'Joint Committee on Powder Diffraction file'.

La figure III-4a montre les diffractogrammes des échantillons préparés par coprécipitation à température ambiante. Les raies de diffraction identifiées correspondent à la phase Akaganeite-M (JCPDF 341266) qui résulte de la déshydratation de l'hydroxyde de Fe(III) durant l'étape de séchage:

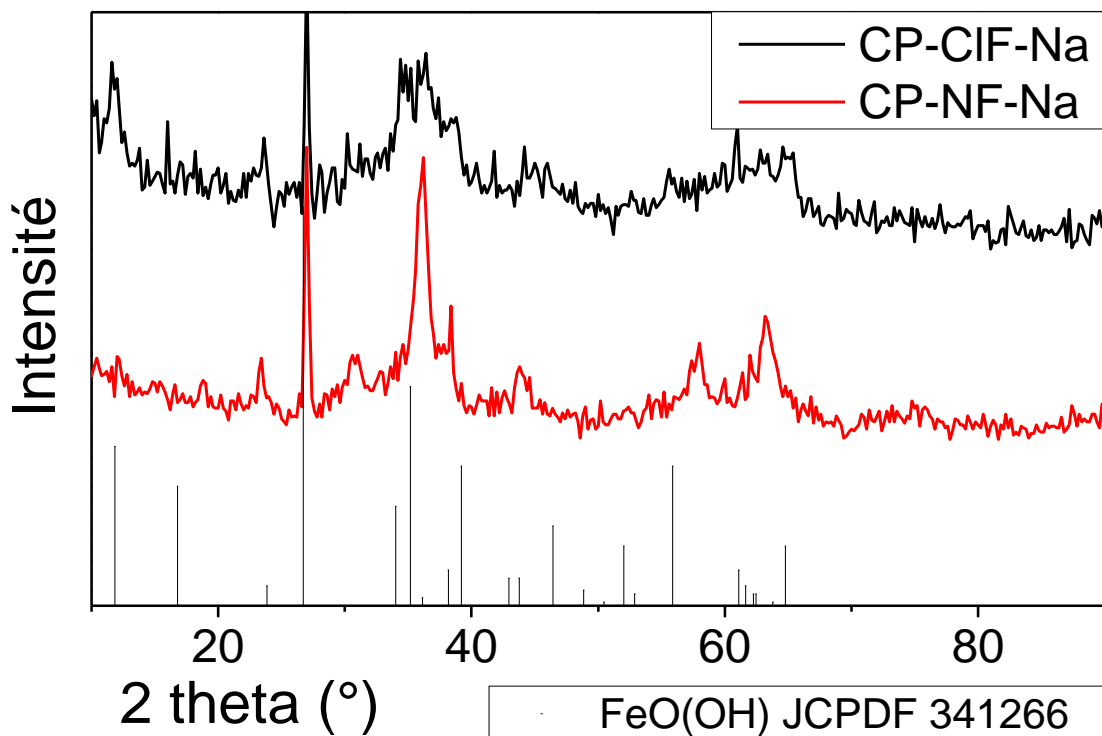


Figure III-4a : Diffractogrammes obtenus pour les précurseurs préparés à température ambiante.

Les résultats DRX, obtenus pour les précurseurs préparés à  $70^\circ\text{C}$ , sont résumés dans la figure III-4b.

L'échantillon CP-Cl-NH présente une structure amorphe dont la phase apparente correspond à la ferrihydrite  $\text{Fe}_5\text{O}_7\text{OH}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

Par ailleurs, les solides CP-Cl-Na, CP-N-Na et CP-Cl-OX montrent une cristallisation meilleure ; le précurseur CP-Cl-OX correspond à un mélange de sels d'oxalate de fer et de cobalt, les solides CP-Cl-Na et CP-N-Na présentent des raies

## Chapitre III Synthèse, activité catalytique et caractérisation de la ferrite de cobalt $\text{CoFe}_2\text{O}_4$

caractéristiques de la phase spinelle  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . La formation de la phase spinelle, avant l'étape de calcination, a été déjà rapportée par Tseung et al. [3], Wang et al. [4].

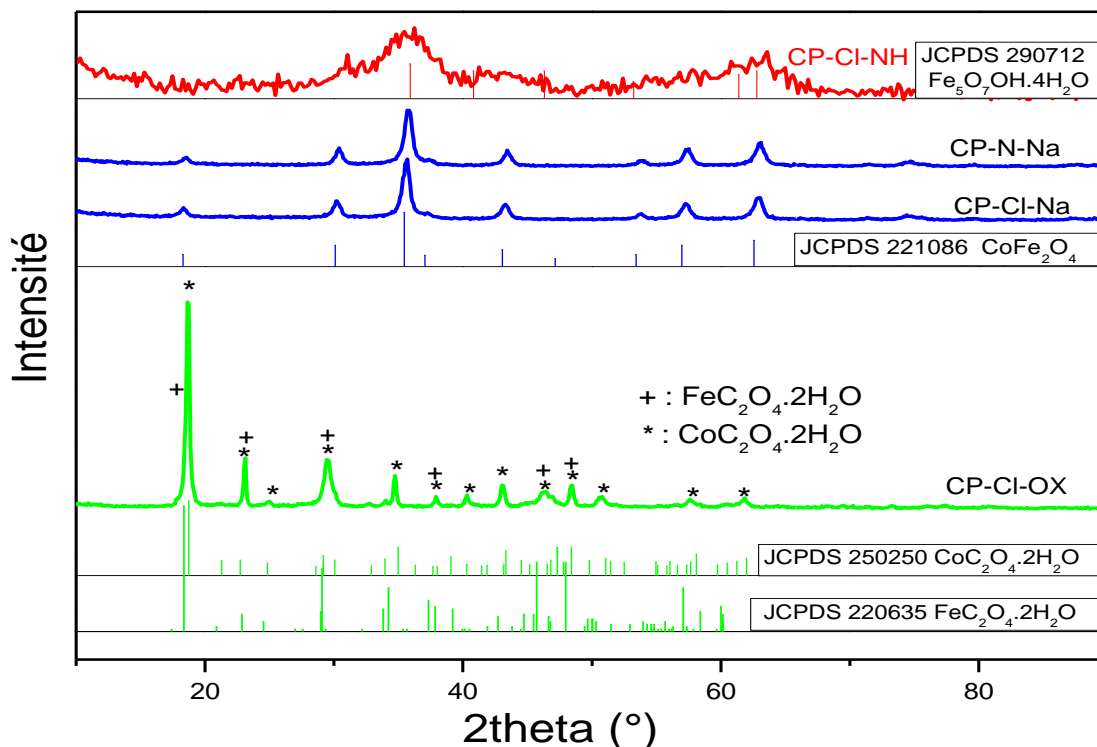


Figure III-4b : Diffractogrammes obtenus pour les précurseurs préparés à 70°C.

### • Résultats IR

Les spectres infrarouge des précurseurs, à base de sels chlorures co-précipités à 70°C, sont regroupés dans la figure III.5. La consultation de ces spectres montre la présence de bandes communes aux environs de  $3500\text{ cm}^{-1}$ ,  $1632\text{ cm}^{-1}$  et  $1380$  liées aux différents modes de vibration des molécules d'eau physisorbée à la surface des solides [5-6]. Ces bandes sont plus larges pour le précurseur à base d'oxalate étant donné que le sel formé est sous forme hydratée comme l'a révélé l'analyse DRX.

Dans le spectre de l'échantillon CP-CI-NH apparaît une large bande à  $610\text{ cm}^{-1}$  associée aux vibrations d'élongation du réseau métal-hydroxyde [7-8]. Ceci prouve la présence d'hydroxyde métallique, l'hydroxyde de cobalt  $\text{Co}(\text{OH})_2$  est sans doute à l'origine de cette bande. Le solide CP-CI-Na produit une bande bien nette située à  $586\text{ cm}^{-1}$  correspondante aux vibrations intrinsèques assignées à la structure spinelle [5-6],

## Chapitre III Synthèse, activité catalytique et caractérisation de la ferrite de cobalt $\text{CoFe}_2\text{O}_4$

résultat en accord avec ceux obtenus par analyse DRX. Par ailleurs, le précurseur CP-Cl-OX présente un profil nettement différent ; la présence du radical oxalate se prononce par l'apparition de bandes caractéristiques d'oxalate métallique hydraté [9-11], aux fréquences suivantes:

- ✓  $1361\text{ cm}^{-1}$  et  $1315\text{ cm}^{-1}$  associées aux vibrations C-O, indiquant la présence d'oxalate ponté comme schématisé dans la figure III-6. Un groupement oxalate terminal aurait présenté plutôt des bandes aux fréquences  $1317$  et  $1420\text{ cm}^{-1}$  correspondantes aux vibrations C=O et C-O-M.
- ✓  $824\text{ cm}^{-1}$  assignée à l'espèce O-C-O.
- ✓  $492\text{ cm}^{-1}$  attribuée aux vibrations C-C-O et M-O<sub>x</sub> (M = Fe et Co).
- ✓ La bande à  $2356\text{ cm}^{-1}$  peut être due à la présence d'impuretés.

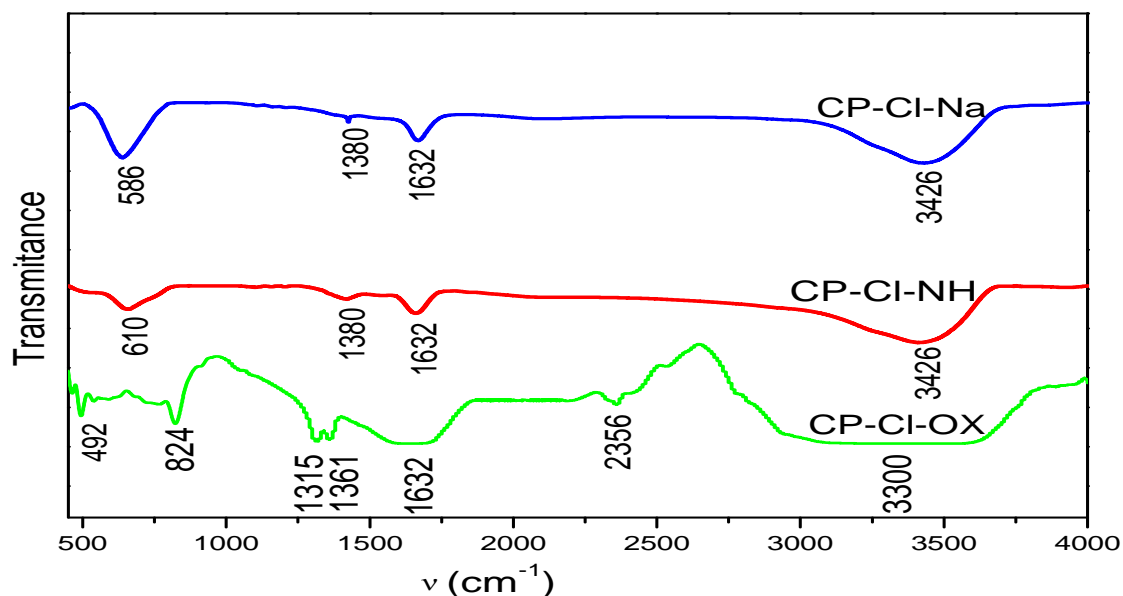


Figure III-5 : Spectres infrarouge des précurseurs préparés à  $70^\circ\text{C}$ .

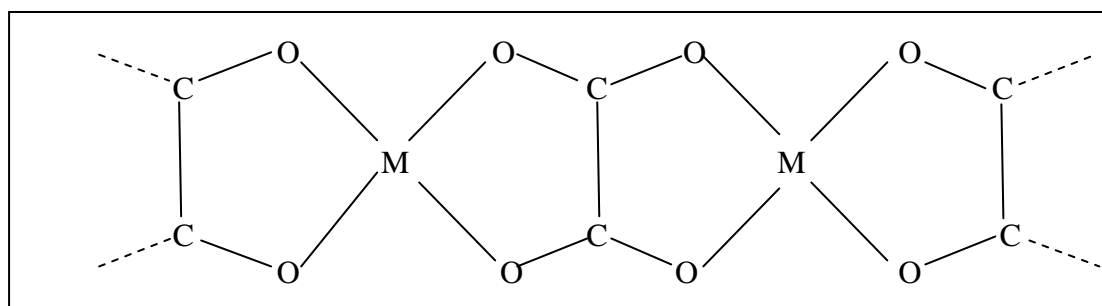


Figure III-6 : Représentation schématique de la chaîne oxalate-métal présente dans la composition  $\text{M}^{\text{II}}\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

## Chapitre III Synthèse, activité catalytique et caractérisation de la ferrite de cobalt $\text{CoFe}_2\text{O}_4$

---

- **Résultats ATG/ATD**

Les courbes ATG/ATD des précurseurs hydroxydes et oxalate, préparés à  $70^\circ\text{C}$ , sont représentées dans la figure III.7. Elles sont caractérisées par des pics endothermiques et exothermiques suggérant les transformations détaillées ci-dessous :

Le profil consigné pour CP-Cl-NH présente deux pics correspondants à deux pertes de masse, dans les domaines de température  $50\text{-}200^\circ\text{C}$  et  $200\text{-}400^\circ\text{C}$ . La première étape est un processus de déshydratation endothermique, il correspond à une perte de masse de 13% attribuée à l'élimination de deux molécules d'eau par unité d'hydroxyde métallique. Les hydroxydes de cobalt et de fer anhydres se décomposent, dans la deuxième étape exothermique, en oxydes  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{CoO}$ , la perte de masse est de 10% cohérente avec la valeur calculée de 11,6 %. La formation de la phase spinelle est pratiquement improbable sous atmosphère inerte.

Les paliers de perte de masse, observés dans le profile du solide CP-Cl-Na, sont similaires à ceux précédemment cités pour CP-Cl-NH. Cette analogie permet d'affirmer que la phase spinelle  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , révélée par DRX, n'est pas l'unique composante de CP-Cl-Na, ce précurseur comporte également des hydroxydes de fer et de cobalt. Les fluctuations observées au-dessus de  $400^\circ\text{C}$  peuvent être attribuées à une perte d'oxygène, assignant l'évolution d'une phase spinelle riche en oxygène en une phase stœchiométrique au cours du traitement thermique [12].

Les résultats de l'analyse ATG de CP-Cl-OX montrent que la décomposition du précurseur oxalate s'effectue en deux étapes avec une perte de masse totale de 51%, accordée à la conversion du mélange d'oxalates hydratés en espèces oxydes  $\text{CoO-Fe}_2\text{O}_3$ . La première transformation endothermique, observée dans le domaine de température  $150\text{-}200^\circ\text{C}$ , est une déshydratation accompagnée d'une perte de masse de 17% en accord avec la masse calculée de 19.9%. La déshydratation correspond à l'élimination de deux molécules d'eau par formule unitaire d'oxalate. La décomposition du mélange d'oxalates anhydres, en oxydes  $\text{CoO}$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , se manifeste dans la deuxième étape exothermique à  $200\text{-}400^\circ\text{C}$ . La perte de masse est d'environ 34 %, affirmant la valeur théorique qui est de 35,2 %.

### Chapitre III Synthèse, activité catalytique et caractérisation de la ferrite de cobalt $\text{CoFe}_2\text{O}_4$

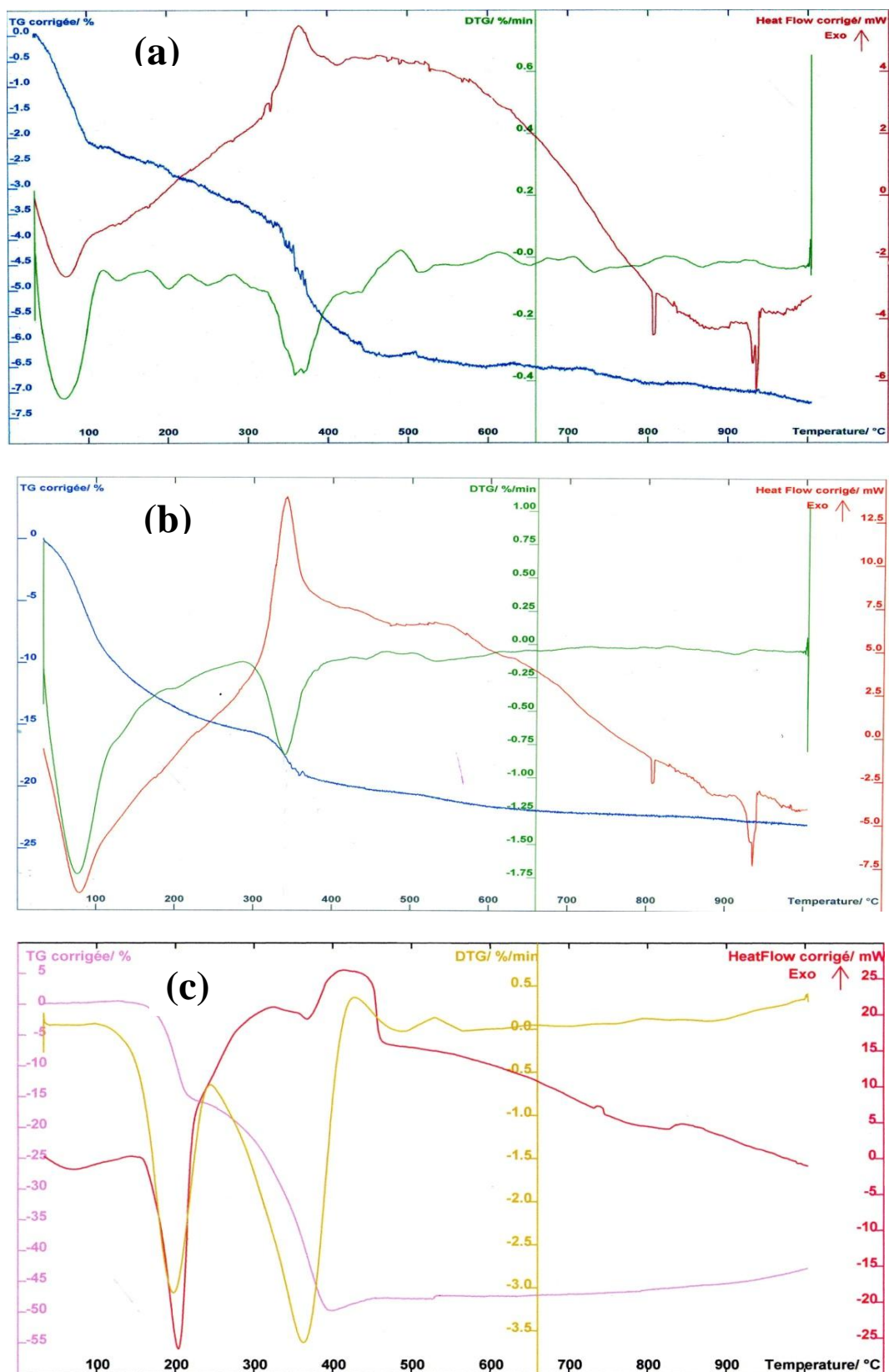


Figure III-7 : Profiles ATG/ATD des précurseurs préparés par co-précipitation à 70°C avec NaOH (a),  $\text{NH}_4\text{OH}$  (b) et  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (c).

### III.2.4. Activité catalytique et caractérisation des solides calcinés

#### • Résultats de la réactivité catalytique

Les catalyseurs synthétisés ont été testés dans la réaction de combustion de l'éthanol. Une étude systématique a fait l'objet de nombreux tests catalytiques, en vue d'examiner l'influence des paramètres de synthèse sur la réactivité des solides élaborés. Les Figures III-8, III-9, III-10 et III-11 regroupent les courbes de conversion de l'éthanol en fonction de la température de la réaction. Les températures d'isoconversion déduites sont données dans le tableau III.2. Nous exposons, dans ce qui suit, les conclusions issues des résultats obtenus.

#### ✓ Effet de la température de calcination

Les Figure III.8a et III.8b illustrent la variation du taux de conversion de l'éthanol en fonction de la température de la réaction pour les solides CP-CI-Na-X, CP-CI-NH-X et CP-CI-OX-X, préparés dans les mêmes conditions expérimentales. Les tracés montrent, globalement, que **l'augmentation de la température de calcination entraîne une diminution de l'activité catalytique**. La suite de notre étude a été focalisée sur les catalyseurs les plus performants, à savoir les solides calcinés aux deux températures 500 et 600°C.

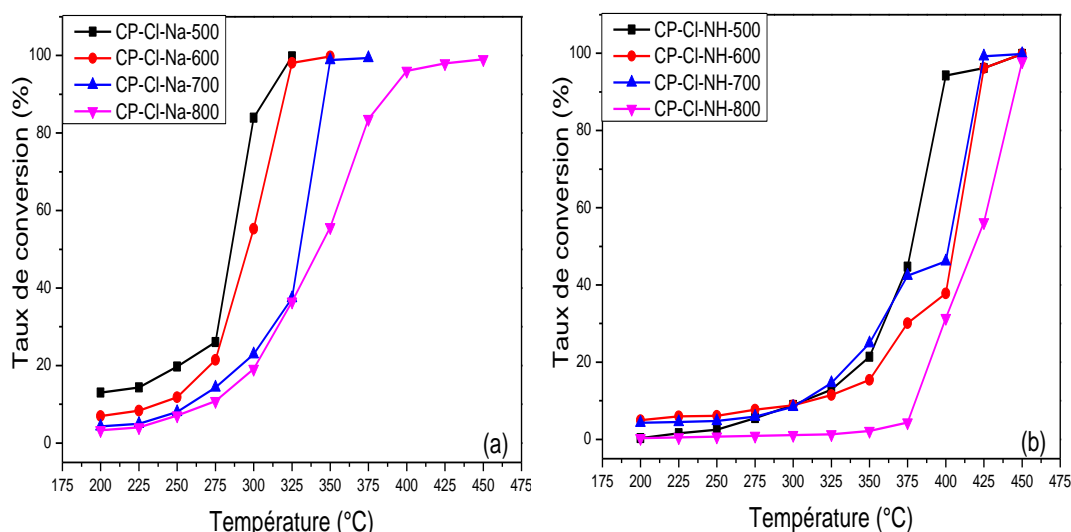


Figure III-8a : Effet de la température de calcination sur le taux de conversion de l'éthanol via les catalyseurs a base d'hydroxyde NaOH (a) et NH<sub>4</sub>OH (b).

### Chapitre III Synthèse, activité catalytique et caractérisation de la ferrite de cobalt $\text{CoFe}_2\text{O}_4$

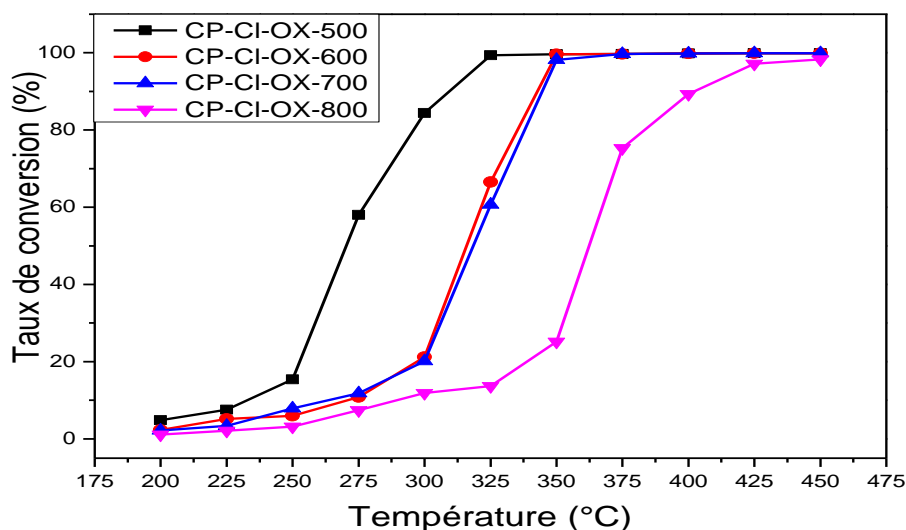


Figure III-8b : Effet de la température de calcination sur le taux de conversion de l'éthanol via les catalyseurs à base d'oxalate.

#### ✓ Effet de l'agent précipitant

Les résultats révélés par la figure III.9 permettent de conclure **que les catalyseurs CP-CI-NH-X sont les moins actifs**. Les solides préparés via les agents NaOH et  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  présentent :

- Des activités voisines pour une température de calcination de  $500^\circ\text{C}$ .
- Des performances nettement différentes pour une calcination à  $600^\circ\text{C}$ .

En consultant les températures d'isoconversion (Tableau III.2), nous pouvons conclure **que l'utilisation de NaOH comme agent précipitant permet d'obtenir, de façon générale, les meilleures activités catalytiques**.

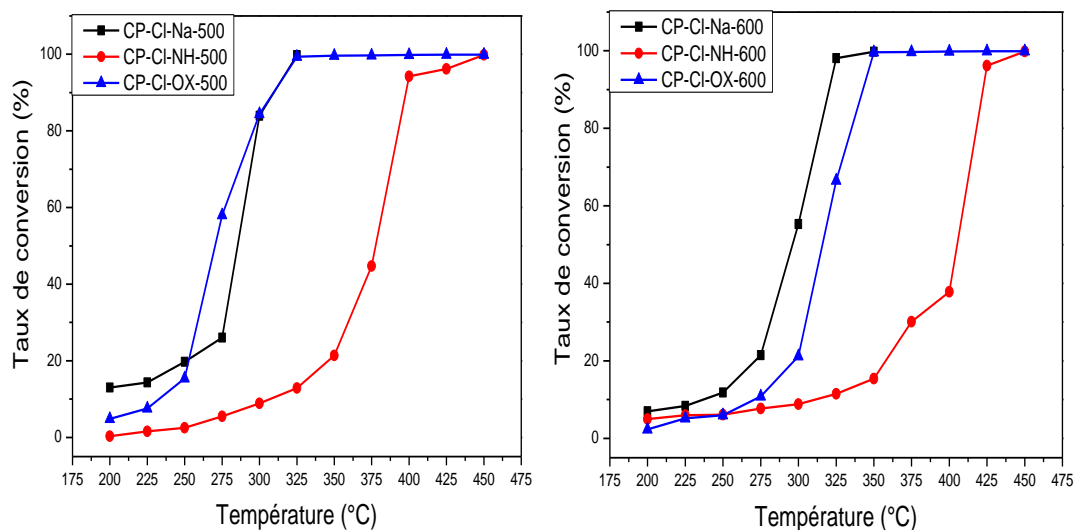


Figure III-9 : Effet de l'agent précipitant sur le taux de conversion de l'éthanol.

## Chapitre III Synthèse, activité catalytique et caractérisation de la ferrite de cobalt $\text{CoFe}_2\text{O}_4$

---

Tableau III-2 : Températures de 10, 50 et 90% d'isoconversion pour les solides calcinés à 500 et 600°C.

Echantillon	CP-Cl-Na-500	CP-Cl-NH-500	CP-Cl-OX-500	CP-Cl-Na-600	CP-Cl-NH-600	CP-Cl-OX-600	CP-N-Na-500	CP-N-Na-600
	CP-ClF-Na-500			CP-ClF-Na-600			CP-NF-Na-500	CP-NF-Na-600
T10 (°C)	200	306	233	236	312	271	218	218
	229			237			209	213
T50 (°C)	286	378	270	296	405	316	257	258
	279			292			250	259
T90 (°C)	310	398	310	320	423	422	271	271
	297			318			270	271

### ✓ Effet du sel précurseur

Les résultats reportés dans la Figure III.10 expriment l'activité catalytique des solides à base de sels chlorures et de sels nitrates. Ces derniers paraissent nettement plus performants ; ils permettent d'atteindre une conversion totale à une température frôlant la valeur 275°C. Opérant via leurs analogues issus de sels chlorures, la conversion totale n'est achevée qu'aux environs de 325°C. Ceci peut s'expliquer par un effet d'empoisonnement du catalyseur par le chlore, observé dans de nombreuses études où des précurseurs chlorures ont été utilisés [13]. En effet, au cours de l'étape de calcination, le départ des nitrates est aisé contrairement au chlore qui peut persister et entraîner un blocage de certains pores du catalyseur.

Une conclusion est donc bien établie ; **l'utilisation de sels précurseurs nitrates permet l'élaboration de catalyseurs plus actifs.**

## Chapitre III Synthèse, activité catalytique et caractérisation de la ferrite de cobalt $\text{CoFe}_2\text{O}_4$

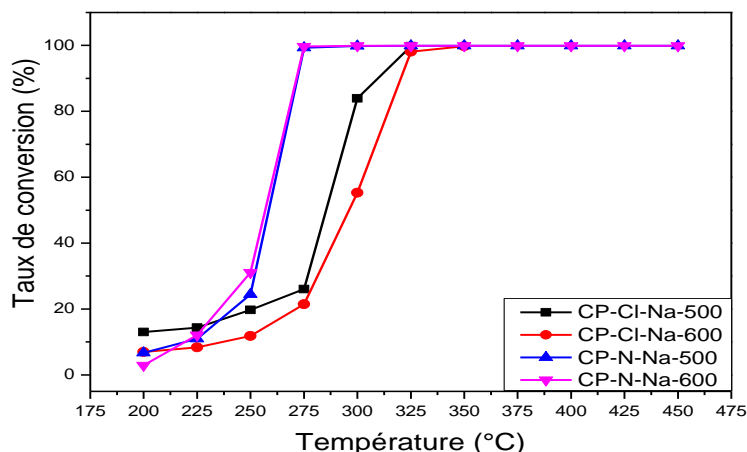


Figure III-10 : Effet du sel précurseur sur le taux de conversion de l'éthanol.

### ✓ Effet de la température de co-précipitation

L'activité catalytique des solides, co-précipités à température ambiante et à 70°C, est représentée dans la figure III-11. Une similitude de la performance de ces catalyseurs est bien affirmée, concluant que **la température de co-précipitation influence très peu l'activité catalytique des solides résultants.**

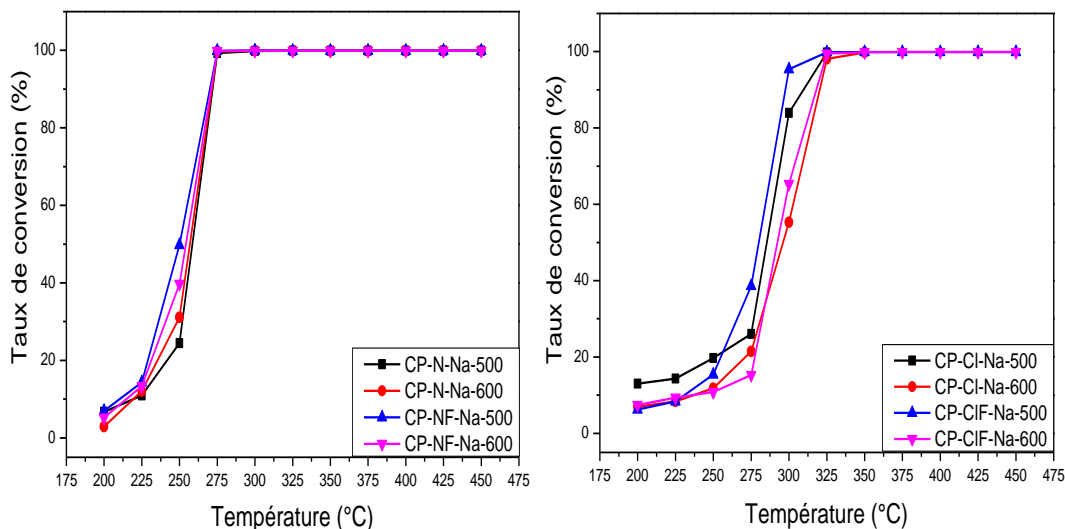


Figure III-11 : Effet de la température de co-précipitation sur le taux de conversion de l'éthanol.

### • Résultats des méthodes de caractérisation

Afin d'établir une corrélation entre l'activité catalytique et les propriétés des solides élaborés, nous avons eu recours à différentes techniques de caractérisation dont les résultats sont donnés dans ce qui suit.

### ❖ Résultats DRX

L'évolution de la structure cristalline des précurseurs calcinés a été examinée par diffraction des rayons X. Les résultats suivants sont relatifs aux catalyseurs préparés à base de sels chlorures. Les solides analogues obtenus via les sels nitrates ne manifestent pas un intérêt particulier en propriétés structurales.

#### ✓ Les solides CP-CIF-Na-X, CP-CI-Na-X

Les diffractogrammes obtenus sont représentés dans la figure III-12. Une phase spinelle  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  pure est observée pour les solides obtenus par co-précipitation avec NaOH et calcinés aux températures 500-900°C.

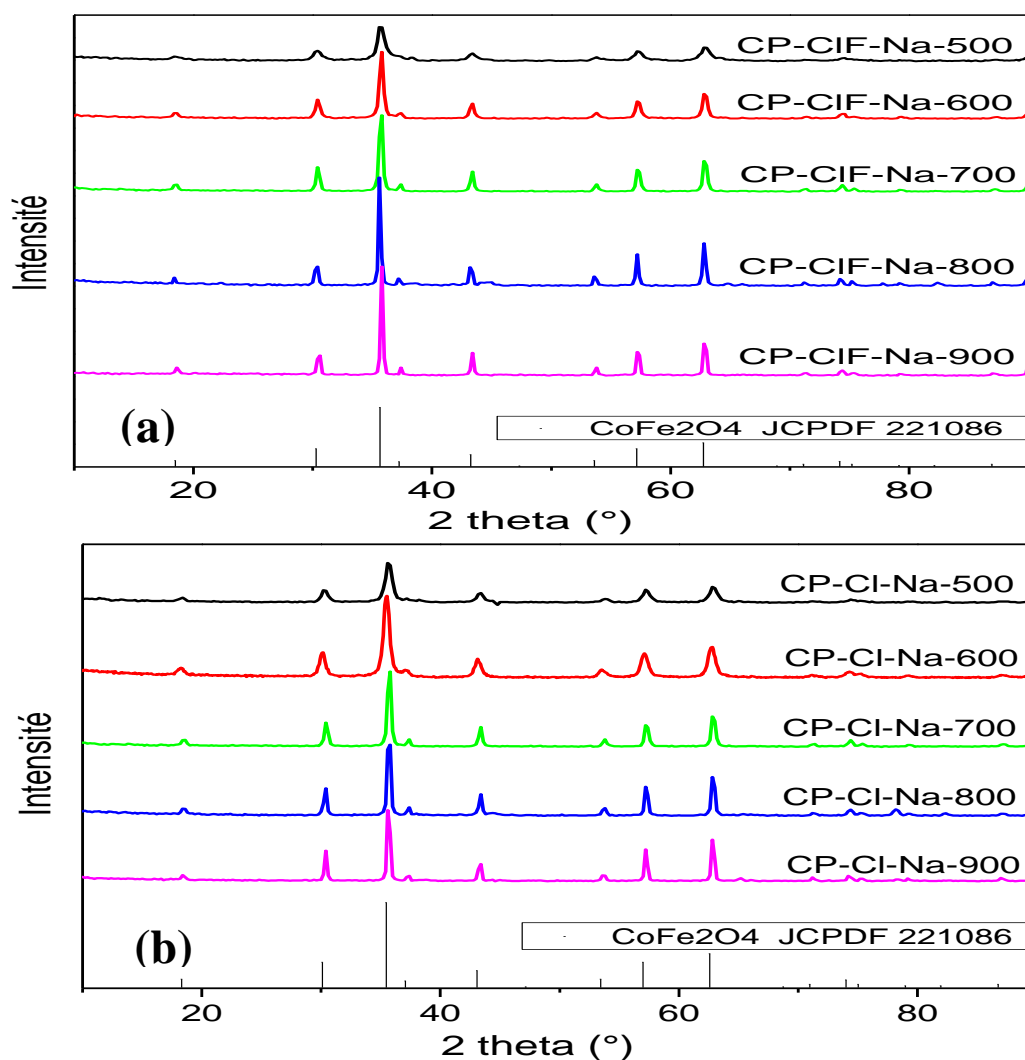


Figure III-12 : Diffractogrammes des solides préparés par co-précipitation avec NaOH à température ambiante (a), à 70°C (b) et calcinés aux températures 500-900°C.

## Chapitre III Synthèse, activité catalytique et caractérisation de la ferrite de cobalt $\text{CoFe}_2\text{O}_4$

Néanmoins, la croissance cristalline dépend étroitement des conditions thermiques de la co-précipitation. Les valeurs calculées des tailles de cristallite et paramètres de maille, pour les solides à base de sels précurseurs chlorures, sont reportées dans le tableau III-3 et représentées, en fonction de la température de calcination, dans la figure III-13.

Tableau III-3 : Tailles de cristallite et paramètres de maille des solides préparés par co-précipitation avec NaOH et calcinés à 500-900°C.

Echantillon	$\text{CoFe}_2\text{O}_4$	CP-CIF-Na-500	CP-CIF-Na-600	CP-CIF-Na-700	CP-CIF-Na-800	CP-CIF-Na-900
		CP-Cl-Na-500	CP-Cl-Na-600	CP-Cl-Na-700	CP-Cl-Na-800	CP-Cl-Na-900
Taille de cristallite (nm)	-	8.69	12.61	14.75	16.06	16.53
		8.97	13.87	12.61	21.42	27.56
Paramètre de maille ( $\text{Å}$ )	<b>8.391</b>	8.378	8.384	8.388	8.389	<b>8.391</b>
		8.368	8.367	8.363	8.374	8.385

Pour les échantillons CP-CIF-Na-X, nous constatons que le paramètre de maille aussi bien que la taille de cristallite augmentent avec la température de calcination. Ce résultat suggère une meilleure cristallisation et la conversion d'une phase riche en oxygène en une entité stœchiométrique au cours de l'étape de calcination [14], impliquant la réduction des ions  $\text{Co}^{3+}$  présents dans la structure spinelle, en ions  $\text{Co}^{2+}$ . Le paramètre de maille atteint la valeur théorique, rapporté par la référence JCPDF 221086, pour le solide CP-CIF-Na-900.

Les échantillons CP-Cl-Na-X montrent un comportement différent dans l'intervalle de température 600-700°C, ce qui indique une croissance cristalline différente de la précédente. Ceci est probablement dû à la présence initiale de la phase  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  en mélange avec les hydroxydes métalliques ; la cristallinité de ces derniers a tendance à évoluer, dans ce domaine de température, différemment de la croissance de la phase spinelle initiale. D'autre part, les valeurs du paramètre de maille, obtenues pour les solides issus d'une co-précipitation à 70°C, sont faibles en comparaison avec leurs analogues co-précipités à température ambiante. Ce résultat implique une

### Chapitre III Synthèse, activité catalytique et caractérisation de la ferrite de cobalt $\text{CoFe}_2\text{O}_4$

présence plus abondante des ions  $\text{Co}^{3+}$  dans les solides CP-Cl-Na. En effet, l'hydroxyde de cobalt(II) est susceptible à l'oxydation à température ambiante au profit de la formation de l'oxyde hydraté  $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , l'oxydation est plus prononcée en opérant à chaud et peut aboutir, à température élevée, à l'oxyde de cobalt  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [3]. Cependant, l'allure de l'évolution de la phase cristalline CP-Cl-Na-X semble rejoindre celle des solides CP-CIF-X au-delà de la température de calcination de  $700^\circ\text{C}$ , suggérant une réduction progressive des ions  $\text{Co}^{3+}$ . La valeur du paramètre de maille, du solide calciné à  $900^\circ\text{C}$ , reste écartée de la valeur théorique ; une température de calcination plus élevée est certainement préconisée pour atteindre la stœchiométrie finale de la phase spinelle.

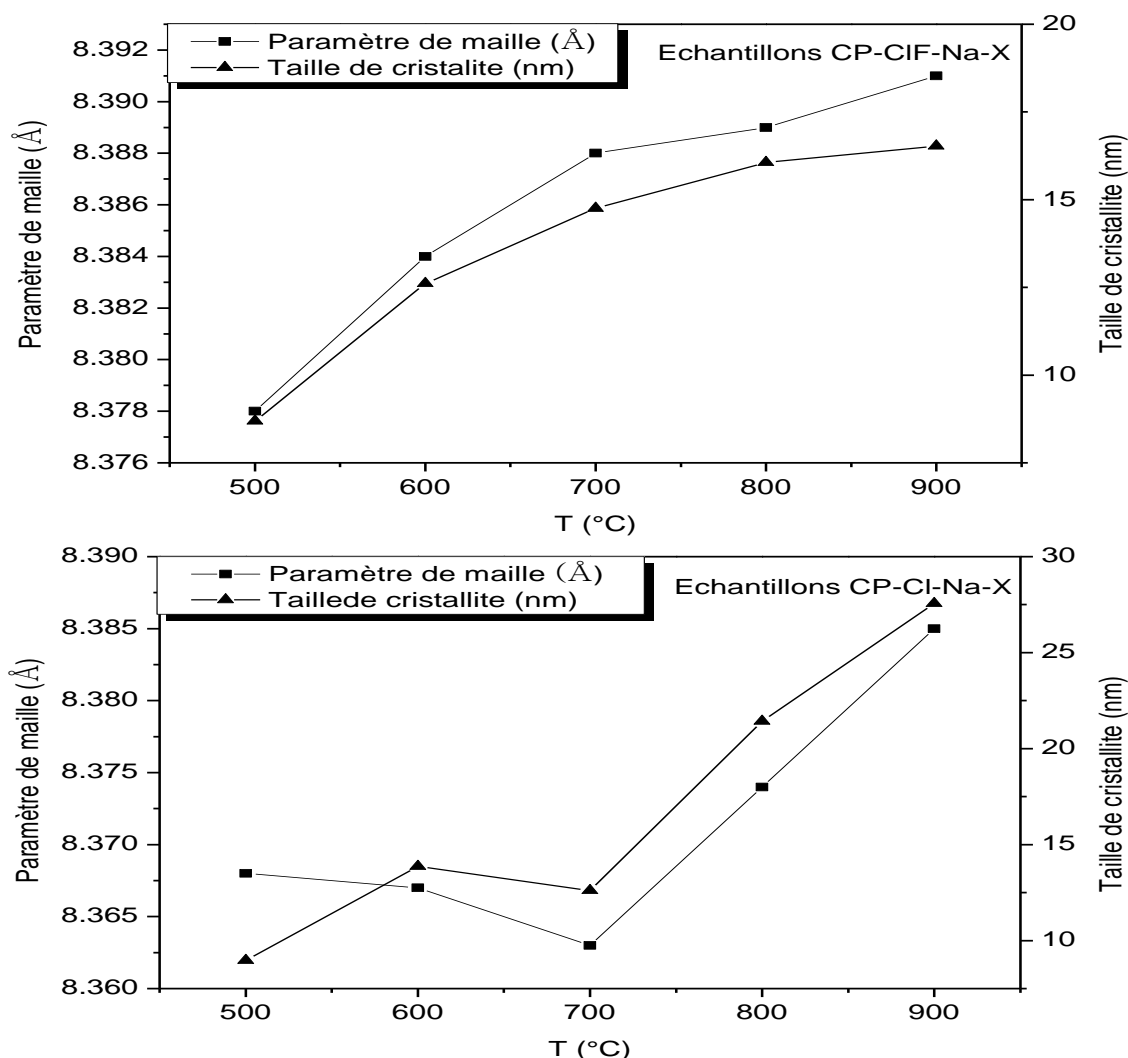


Figure III-13 : Variation du paramètre maille et de la taille de cristallite en fonction de la température de calcination pour les solides préparés par co-précipitation avec NaOH.

## Chapitre III Synthèse, activité catalytique et caractérisation de la ferrite de cobalt $\text{CoFe}_2\text{O}_4$

### ✓ Les solides CP-CI-NH-X

La figure III-14 illustre les résultats de l'analyse DRX pour les solides CP-CI-NH-X calcinés à 500 et 800°C. Les diffractogrammes obtenus révèlent la présence de l'hématite  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en plus de la phase spinelle  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  et ce, quelque soit la température de calcination. Ce résultat, nettement distinct de celui obtenu par co-précipitation avec NaOH, implique une croissance cristalline totalement différente. Le pourcentage relatif de la phase spinelle, dans les mélanges de phases obtenus, atteint une valeur de 97% pour les échantillons calcinés aux températures 500-900°C. Le tableau III.4 regroupe les valeurs calculées de la taille de cristallite pour la phase  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

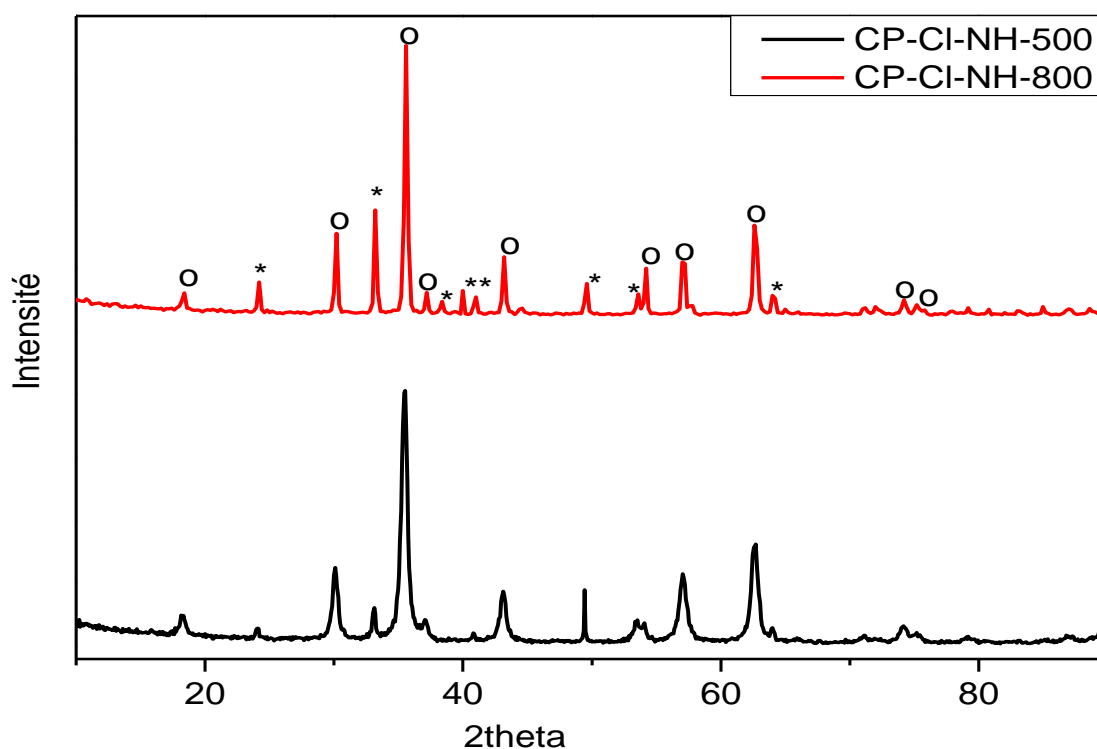


Figure III-14 : Diffractogrammes des solides préparés par co-précipitation avec  $\text{NH}_4\text{OH}$  et calcinés aux températures 500 et 800°C. ( o :  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , \* :  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ).

Tableau III-4 : Tailles de cristallite des solides préparés par co-précipitation avec  $\text{NH}_4\text{OH}$  et calcinés à 500-900°C.

Echantillon	CP-CI-NH-500	CP-CI-NH-600	CP-CI-NH-700	CP-CI-NH-800	CP-CI-NH-900
Taille de cristallite (nm)	11.29	12.11	14.74	18.91	19.75

## Chapitre III Synthèse, activité catalytique et caractérisation de la ferrite de cobalt $\text{CoFe}_2\text{O}_4$

### ✓ Les solides CP-Cl-OX-X

Les diffractogrammes des solides issus du précurseur oxalate sont représentés dans la figure III.15. La formation d'une structure spinelle monophasique est apparente aux différentes températures de calcination. La cristallinité augmente régulièrement comme l'indiquent les valeurs de la taille de cristallite transcrites dans le tableau III-5.

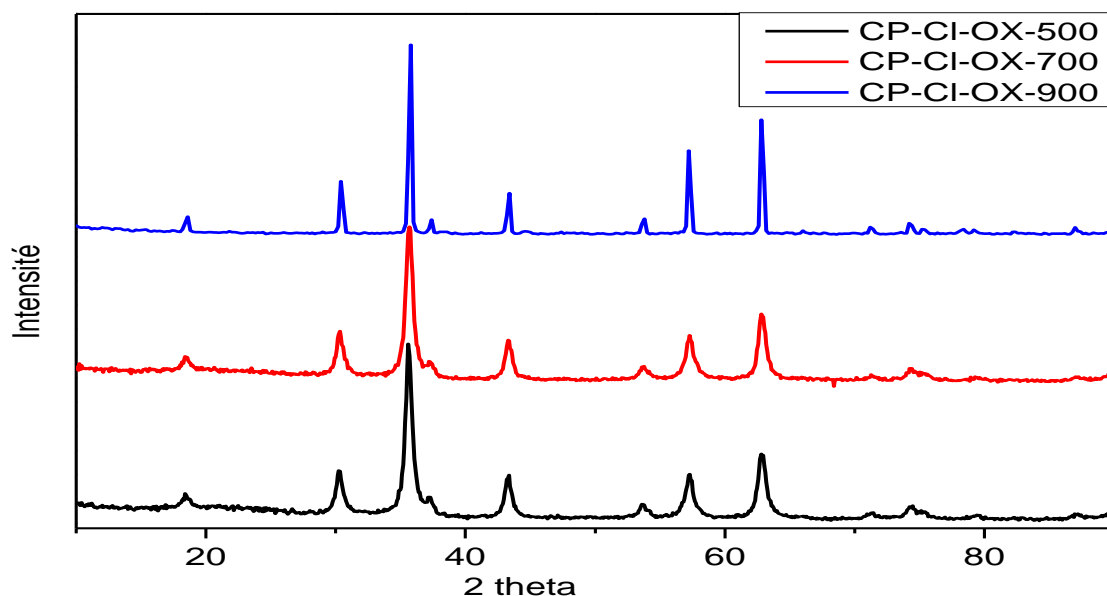


Figure III-15 : Diffractogrammes des solides préparés par co-précipitation avec  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  et calcinés aux températures 500, 700 et 900°C.

Tableau III-5 : Tailles de cristallite des solides préparés par co-précipitation avec  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  et calcinés à 500-900°C.

Echantillon	CP-Cl-OX-500	CP-Cl-OX-600	CP-Cl-OX-700	CP-Cl-OX-800	CP-Cl-OX-900
Taille de cristallite (nm)	19.78	20.34	22.42	-	32.00

### ❖ Résultats BET/BJH

La mesure des surfaces spécifiques, la détermination des isothermes d'adsorption ainsi que l'étude de la distribution des pores ont été mises au point pour les solides calcinés à 500 et 600°C. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III-6 et représentés dans la figure III-16.

## Chapitre III Synthèse, activité catalytique et caractérisation de la ferrite de cobalt $\text{CoFe}_2\text{O}_4$

---

Tableau III-6 : Surfaces BET des solides calcinés à 500 et 600°C.

Echantillon	CP-Cl-Na-500	CP-Cl-Na-600	CP-Cl-NH-500	CP-Cl-NH-600	CP-Cl-OX-500	CP-Cl-OX-600	CP-N - Na-500	CP-N - Na-600
$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	69.1	27.9	32.8	33.2	42.7	16.1	62.2	49.6

En comparant les résultats obtenus, nous relevons les constatations suivantes :

✓ La surface spécifique diminue, pour les systèmes monophasiques, quand la température de calcination augmente. Ceci est certainement dû à l'agglomération des particules durant l'étape de calcination.

✓ Les catalyseurs obtenus par co-précipitation avec l'hydroxyde de sodium exhibent des surfaces spécifiques plus importantes que celles des solides issus de l'acide oxalique. Ce résultat est en accord avec les données de la littérature qui affirment que les précurseurs oxalates forment des agrégats de taille plus grandes que ceux des précurseurs hydroxydes [15], ce qui entraîne impérativement des surfaces plus faibles après calcination.

✓ Les surfaces spécifiques des solides résultants de précurseurs hydroxydes dépendent étroitement de l'agent précipitant utilisé. La co-précipitation par l'hydroxyde d'ammonium aboutit à des solides de surfaces spécifiques nettement plus faibles que celles obtenus par co-précipitation à l'hydroxyde de sodium. La présence des particules d'hématite  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , dans les catalyseurs CP-Cl-NH-X, est sans doute à l'origine de ce phénomène. Ces particules peuvent bloquer certains pores en se déposant à la surface de l'oxyde spinelle  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , diminuant ainsi le nombre de pores accessibles à l'adsorption.

✓ Les isothermes d'adsorption révèlent une texture mésoporeuse pour les solides à base d'hydroxyde, elles correspondent au type IV selon la classification IUPAC et présentent une hystérésis de type H1 [16], indiquant la présence d'agglomérats de formes et tailles uniformes avec des pores cylindriques.

✓ Les solides préparés via le précurseur oxalate manifestent un caractère non poreux ; les isothermes adsorption/désorption de  $\text{N}_2$  sont de type II et présentent une hystérésis de type H3 signifiant l'existence de pores plans avec des formes et tailles non uniformes. De plus, ils montrent une distribution de pores beaucoup plus large que leurs analogues à base d'hydroxydes.

### Chapitre III Synthèse, activité catalytique et caractérisation de la ferrite de cobalt $\text{CoFe}_2\text{O}_4$

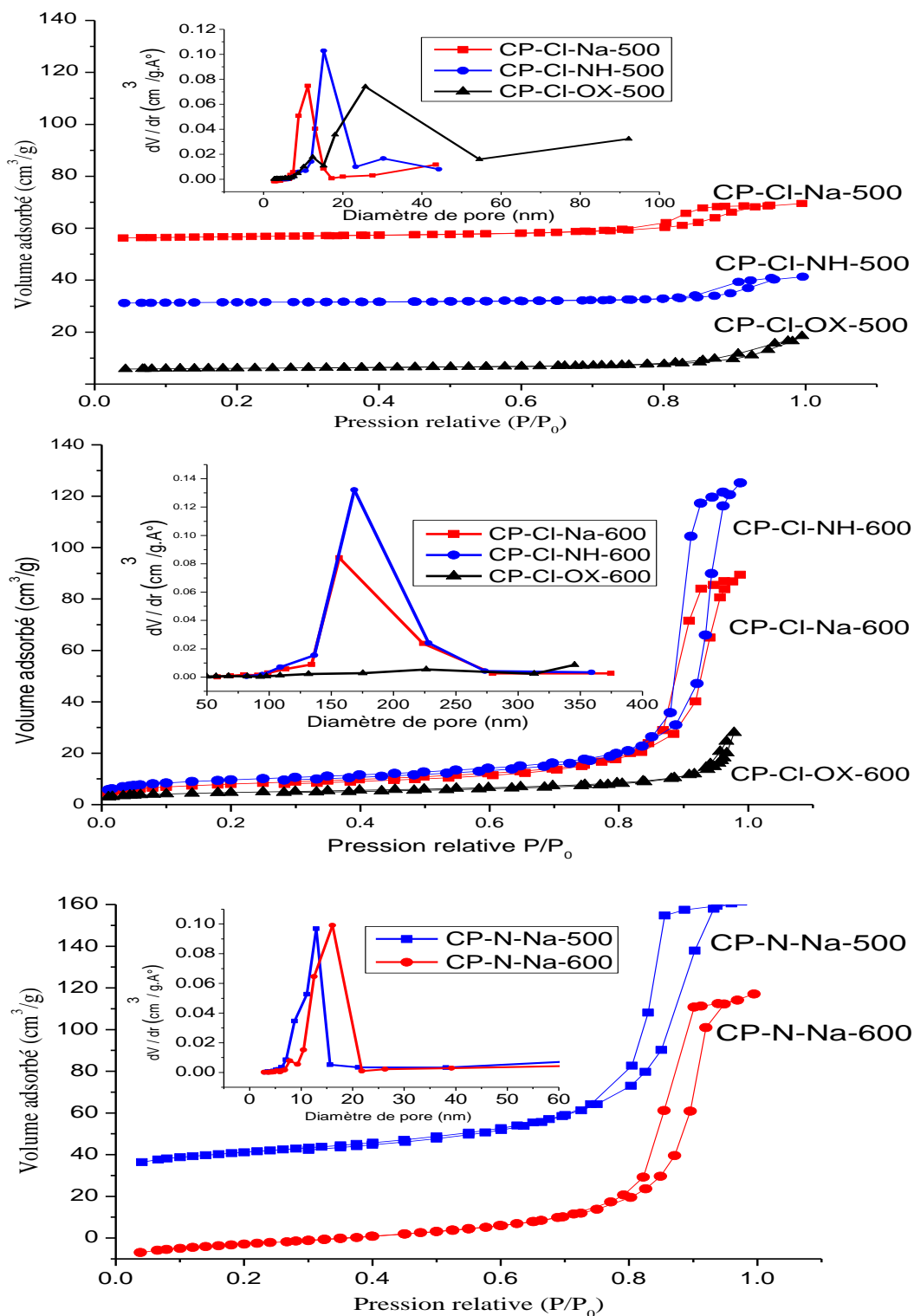


Figure III-16 : Isothermes d'adsorption/désorption de  $\text{N}_2$  et distribution de la taille des pores sur les surfaces des solides calcinés à 500 et 600°C.

## Chapitre III Synthèse, activité catalytique et caractérisation de la ferrite de cobalt $\text{CoFe}_2\text{O}_4$

### ❖ Résultats MEB/MET-EDX

Les clichés MEB relatifs aux systèmes catalytiques obtenus à la température de calcination  $500^\circ\text{C}$ , sont illustrés sur la figure III-17. Des morphologies bien distinctes sont notées entre les solides à base d'hydroxydes et leur analogue à base d'oxalate. Ce dernier est sous forme d'agglomérats de taille nettement plus grande et présente une surface d'aspect entièrement différent.

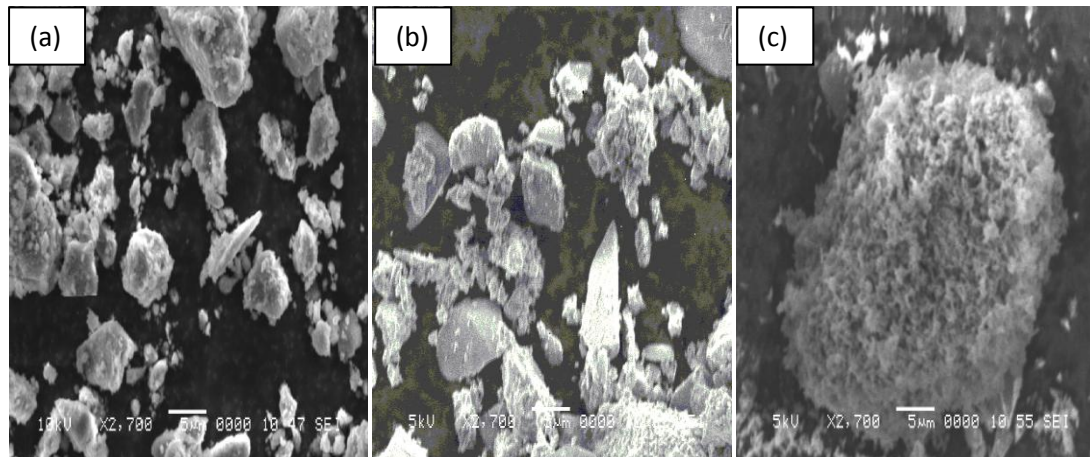


Figure III-17 : Clichés MEB des échantillons préparés via les sels précurseurs chlorures précipités par les différents agents et calcinés à  $500^\circ\text{C}$ .  
(a) CP-Cl-Na-500, (b) CP-Cl-NH-500, (c) CP-Cl-OX-500.

Un complément d'informations a été obtenu par analyse MET-EDX, pour les trois échantillons précédents. Les clichés de diffraction d'électrons de zone sélectionnée (selected area electron diffraction SAED) ainsi que les images des grains sont représentés dans les figures III-18a, III-18b et III-18c

Les clichés de l'échantillon CP-Cl-Na-500, donnés dans la figure III-18a, montrent la présence d'une structure CFC de paramètre de maille  $a = 8.4 \text{ \AA}$ , des diffractions caractéristiques de la structure spinelle et des agglomérats de grains de tailles différentes. L'analyse EDX révèle un rapport molaire  $\text{Fe/Co} \approx 2$  et une composition riche en oxygène.

## Chapitre III Synthèse, activité catalytique et caractérisation de la ferrite de cobalt $\text{CoFe}_2\text{O}_4$

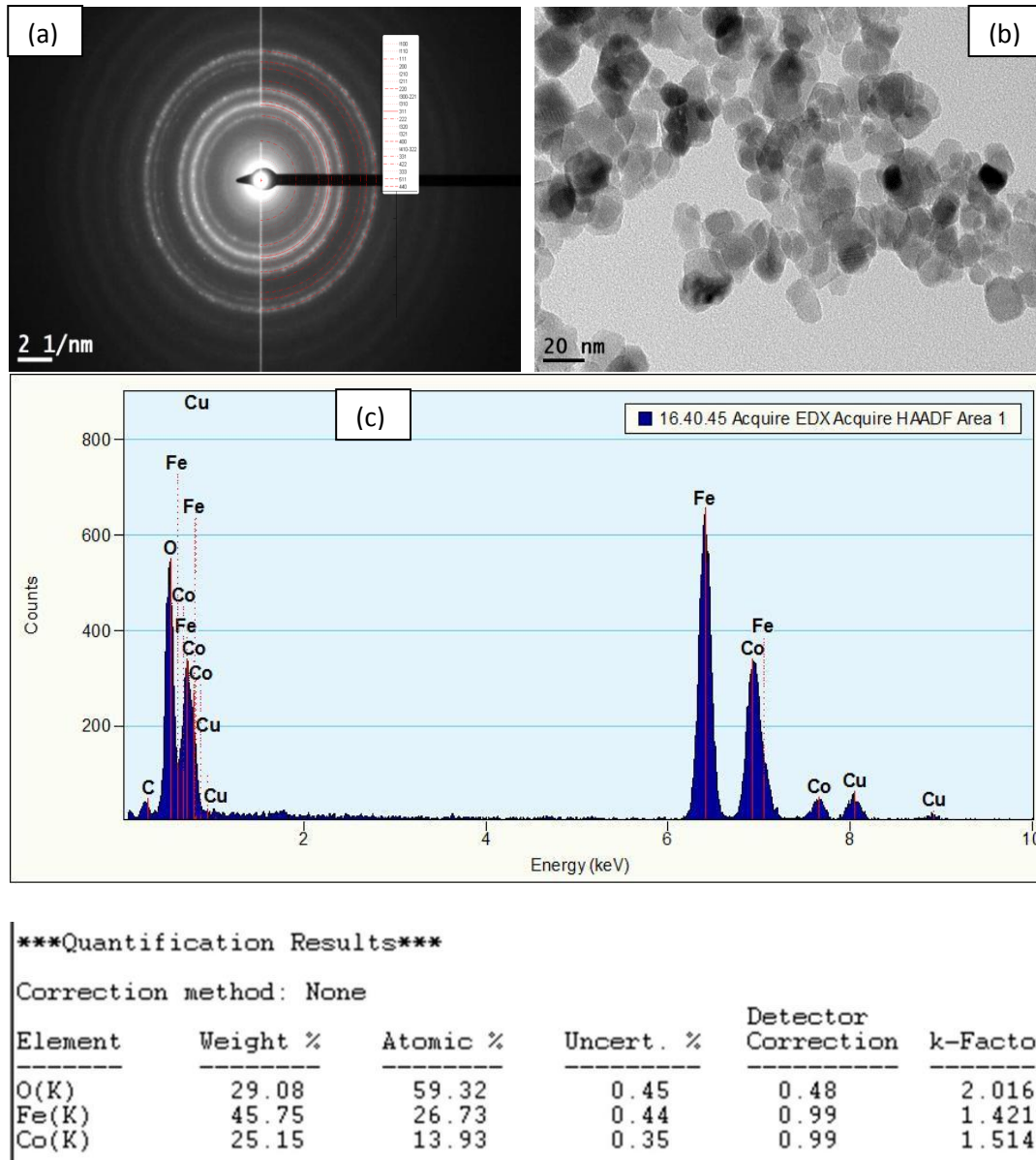
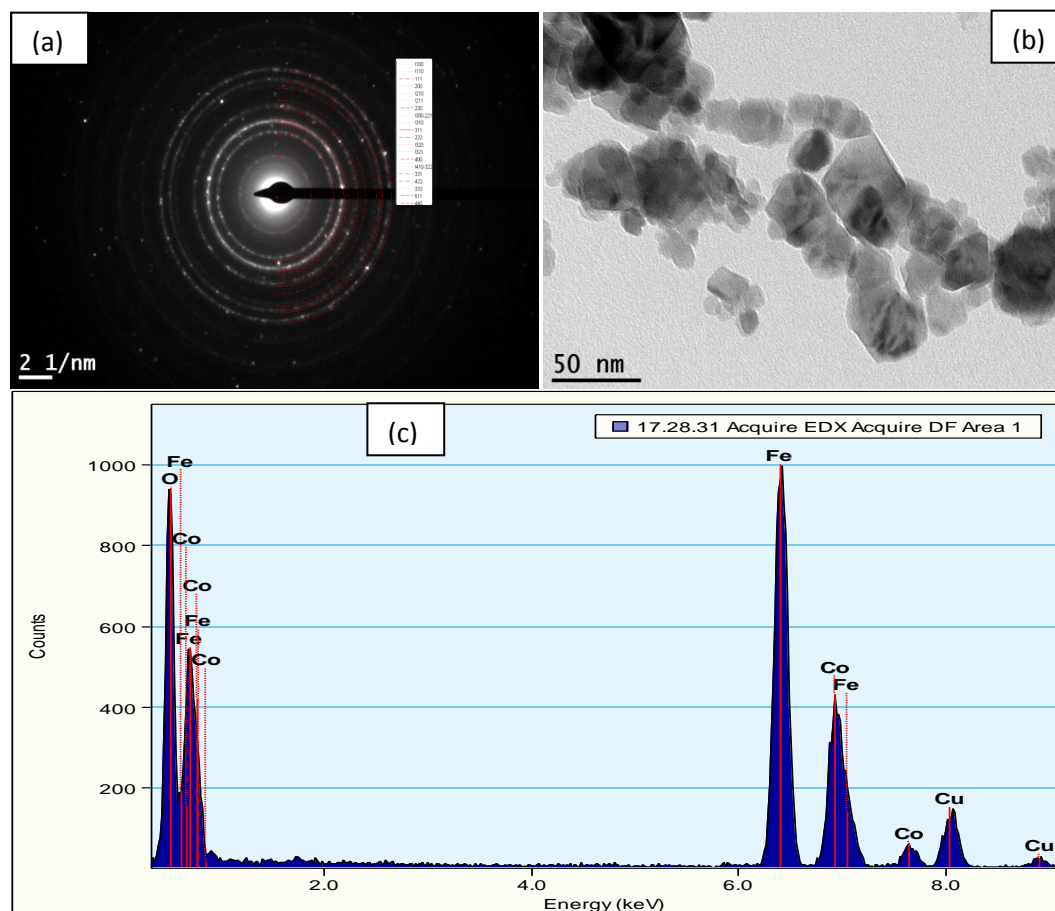


Figure III-18a : Clichés SAED (a), MET (b) et résultats EDX (c) de l'échantillon CP-CI-Na-500.

Les résultats relatifs au solide CP-CI-NH-500 sont représentés dans la figure III-18b. Cet échantillon montre une structure cubique à face centrée ; il donne des diffractions caractéristiques de la structure spinelle mais aussi quelques taches qui ne collent pas aux anneaux du spinelle, révélant la présence de phase(s) secondaires(s). Ce résultat est en accord avec celui de la DRX ; le solide CP-CI-NH-500 est effectivement un mélange de la phase spinelle  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  et de la phase hématite  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , sa composition est riche en fer comme l'indiquent les résultats de l'analyse EDX.

## Chapitre III Synthèse, activité catalytique et caractérisation de la ferrite de cobalt $\text{CoFe}_2\text{O}_4$

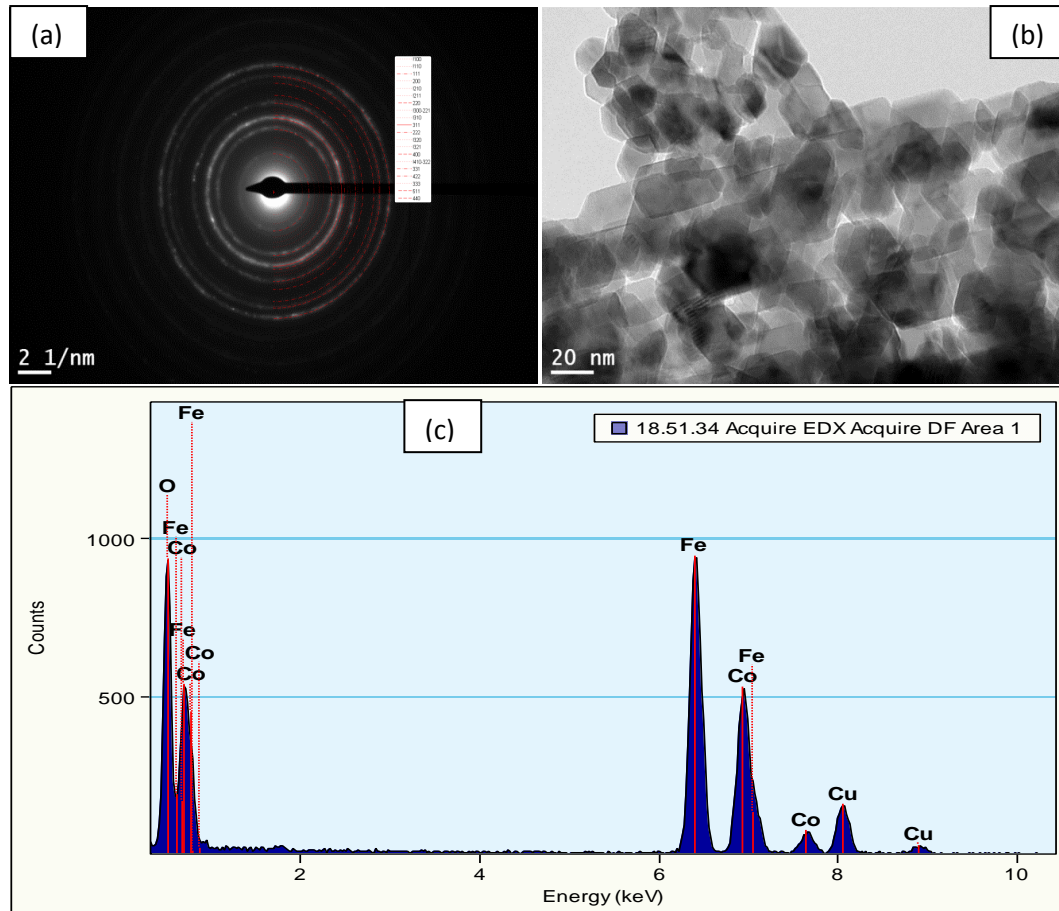


Element	Weight %	Atomic %	Uncert. %	Detector Correction	k-Factor
O(K)	32.92	63.50	0.41	0.48	2.016
Fe(K)	47.26	26.11	0.38	0.99	1.421
Co(K)	19.81	10.37	0.26	0.99	1.514

Figure III-18b : Clichés SAED (a), MET (b) et résultats EDX (c) de l'échantillon CP-CI-NH-500.

L'étude structurale et morphologique de l'échantillon CP-CI-OX-500, effectuée par microscopie électronique à transmission, a menée aux résultats illustrés dans la figure III-18c. Ce solide présente bien une structure spinelle pure et un rapport molaire  $\text{Fe/Co} \approx 2$ . La composition atomique en oxygène est de 57.70%, proche de la valeur théorique qui est de 57.14%.

## Chapitre III Synthèse, activité catalytique et caractérisation de la ferrite de cobalt $\text{CoFe}_2\text{O}_4$



Element	Weight %	Atomic %	Uncert. %	Detector Correction	k-Factor
O(K)	27.72	57.70	0.39	0.48	2.016
Fe(K)	46.86	27.94	0.39	0.99	1.421
Co(K)	25.41	14.35	0.30	0.99	1.514

Figure III-18c : Clichés SAED (a), MET (b) et résultats EDX (c) de l'échantillon CP-CI-OX-500.

### ❖ Résultats RTP

Les catalyseurs synthétisés ont été soumis à une réduction sous hydrogène, à température programmée, pour examiner l'influence des paramètres de synthèse sur les propriétés redox des solides préparés. Afin d'obtenir une bonne résolution des pics de réduction, la masse de l'échantillon à analyser a été calculée conformément aux conditions recommandées par Monti et Mallet [17-18] qui ont défini un facteur de résolution donné par la relation :

$$P = \frac{\beta * S_0}{F * C_0} = \beta * K \dots\dots\dots (1) \quad \text{avec} \quad K = \frac{S_0}{F * C_0} \dots\dots\dots (2)$$

### Chapitre III Synthèse, activité catalytique et caractérisation de la ferrite de cobalt $\text{CoFe}_2\text{O}_4$

---

$\beta$  : vitesse de chauffe exprimée en unité Kelvin par seconde.

$S_0$  : quantité de métal réductible en nombre de moles.

$F$  : débit du gaz réducteur en  $\text{cm}^3/\text{s}$ .

$C_0$  : concentration de  $\text{H}_2$  dans le mélange gazeux en mole / $\text{cm}^3$ .

Les grandeurs  $P$  et  $K$  doivent vérifier les conditions :  $50\text{s} < K < 140\text{s}$  et  $P \leq 20 \text{ K}$ .

Les conditions expérimentales de l'analyse RTP de nos matériaux, précédemment citées dans le chapitre II, correspondent aux paramètres suivants :

$$\beta = 5^\circ\text{C}/\text{min} = 0.083 \text{ K/s}$$

$$F = 20 \text{ ml}/\text{min} = 0.33 \text{ cm}^3/\text{s}$$

$$C_0 = 5\% \text{ en volume} = 0.223 \cdot 10^{-5} \text{ mole}/\text{cm}^3$$

En considérant la masse molaire de l'espèce  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  qui est de 234.62 g, nous avons fixé la masse de chaque échantillon à analyser à la valeur de 10.45 mg, ce qui correspond à 44.5  $\mu\text{mole}$  de cobalt et 89  $\mu\text{mole}$  de fer. Ceci permet d'atteindre les valeurs suivantes pour les facteurs  $K$  et  $P$  :

$$K_{\text{Co}} = 60.5, K_{\text{Fe}} = 121, P_{\text{Co}} = 5.02, P_{\text{Fe}} = 10.04$$

Trois échantillons sélectionnés ont été soumis à l'analyse, les profils RTP obtenus sont représentés dans la figure III-19.

Les courbes des échantillons CP-CI-Na-600 et CP-CI-OX-600 présentent chacun deux pics et deux épaulements dont les maxima sont situés à 342, 378, 480, 561 $^\circ\text{C}$  et à 328, 396, 463, 518 $^\circ\text{C}$  respectivement. La première étape est attribuée à la réduction des ions  $\text{Co}^{3+}$ , présents dans la structure du spinelle  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  [19]. La présence du cobalt au degré d'oxydation III est à l'origine des faibles paramètres de maille préalablement calculés suite à l'analyse DRX, ce qui confirme que les solides calcinés à 600 $^\circ\text{C}$  correspondent à une phase spinelle riche en oxygène  $\text{CoFe}_2\text{O}_{4+\delta}$  en accord avec les résultats EDX. Le pic correspondant à cette réduction est nettement plus intense pour CP-CI-Na-600 que CP-CI-OX-600, indiquant une formation plus favorable des ions  $\text{Co}^{3+}$  durant la co-précipitation à base d'hydroxyde. L'oxyde  $\text{CoO}$  de la phase spinelle  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  se réduit en cobalt métallique dans la deuxième séquence [20-21]. Les deux dernières étapes correspondent à la réduction successive de l'oxyde  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  en fer métallique [22].

## Chapitre III Synthèse, activité catalytique et caractérisation de la ferrite de cobalt $\text{CoFe}_2\text{O}_4$

Le profile RTP de l'échantillon CP-CI-NH-600 présente une différence aux précédents. Sa forme est plus large, ce qui peut indiquer une mauvaise résolution des pics de réduction. Au dessous de 400°C aucun pic n'est apparent, suggérant une quantité faible des ions  $\text{Co}^{3+}$  et une réduction mal résolue de l'espèce  $\text{CoO}$ . Les deux signaux, aux maxima de températures 469 et 555°C, attribués respectivement aux séquences  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \longrightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \longrightarrow \text{Fe}$ , sont légèrement déplacés vers de plus faibles températures par rapport à son analogue CP-CI-Na-600. Ce phénomène est probablement relié à sa cristallinité plus faible comme l'indique la valeur de la taille de cristallite précédemment reportée dans le tableau III-4.

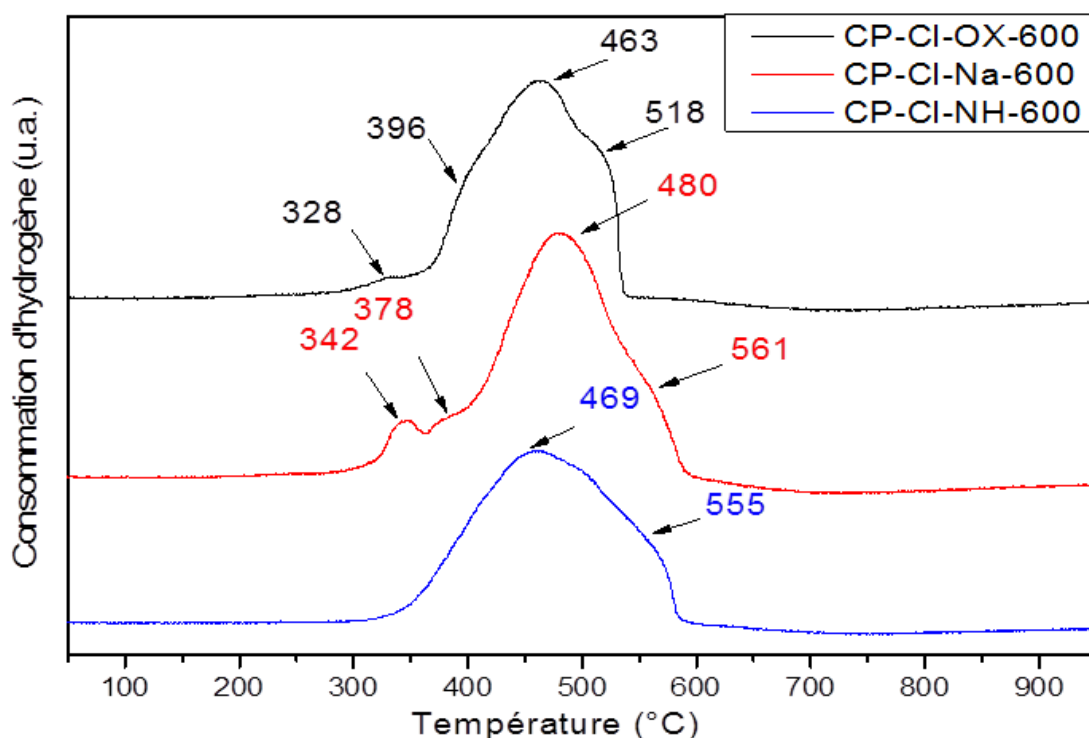


Figure III-19 : Profils RTP des échantillons calcinés à 600°C.

En supposant la réduction totale, à l'état de valence zéro pour les deux cations, quatre moles d'hydrogène sont consommées par mole de ferrite de cobalt comme indiqué par les équations suivantes :



La consommation théorique d'hydrogène, au cours de l'analyse RTP, peut être évaluée en connaissant les taux de cations métalliques dans l'échantillon. Le tableau

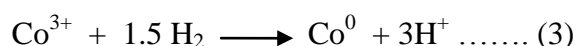
## Chapitre III Synthèse, activité catalytique et caractérisation de la ferrite de cobalt $\text{CoFe}_2\text{O}_4$

III-7 regroupe les résultats EDX des trois échantillons analysés par RTP ainsi que les quantités théoriques et expérimentales d'hydrogène consommé.

Tableau III-7 : Valeurs théoriques et expérimentales relatives à l'analyse RTP des échantillons calcinés à 600°C.

Echantillon	CP-CI-Na-600	CP-CI-NH-600	CP-CI-OX-600
Résultat EDX Rapport molaire Co/Fe	$\text{Co}_{1.03}\text{Fe}_{1.97}$ 0.515	$\text{Co}_{0.85}\text{Fe}_{2.15}$ 0.478	$\text{Co}_{1.02}\text{Fe}_{1.98}$ 0.493
Maxima de températures de réduction (°C)	342, 378, 480, 561	392, 469, 555	328, 396, 463, 518
Consommation théorique d'hydrogène (mmol/g)	16.985	17.369	17.006
Consommation expérimentale d'hydrogène (mmol/g)	18.956	17.713	17.923
$\text{H}_2$ exp. / $\text{H}_2$ théor.	1.116	1.019	1.054

La consommation expérimentale d'hydrogène est supérieure, dans tous les cas, à la consommation théorique, ce qui indique une étape de réduction supplémentaire aux équations (1) et (2). En se référant aux travaux de la littérature relatifs aux études de réductibilité de l'oxyde spinelle  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  [23], la réduction additionnelle probable est attribuée à l'équation suivante :



En comparant les valeurs du rapport ( $\text{H}_2$  exp. /  $\text{H}_2$  théor.) données dans le tableau III.7, l'abondance en Co III s'avère plus prononcée dans l'échantillon CP-CI-Na-600 que dans les autres catalyseurs. Le solide CP-CI-NH-600 en contient plutôt la plus faible teneur comme nous l'avons déjà prévu précédemment.

## Chapitre III Synthèse, activité catalytique et caractérisation de la ferrite de cobalt $\text{CoFe}_2\text{O}_4$

### • Corrélation activité catalytique-structure

Afin d'atteindre une corrélation entre l'activité catalytique et les propriétés structurales et texturales des solides monophasiques, nous avons étudié la variation des températures d'isoconversion en fonction de la taille de cristallite d'une part et de la surface spécifique d'autre part.

La figure III-20 illustre la variation des températures d'isoconversion en fonction de la taille de cristallite pour les solides monophasiques. Aucune relation claire ne s'établit entre l'activité catalytique et la taille de cristallite des échantillons considérés.

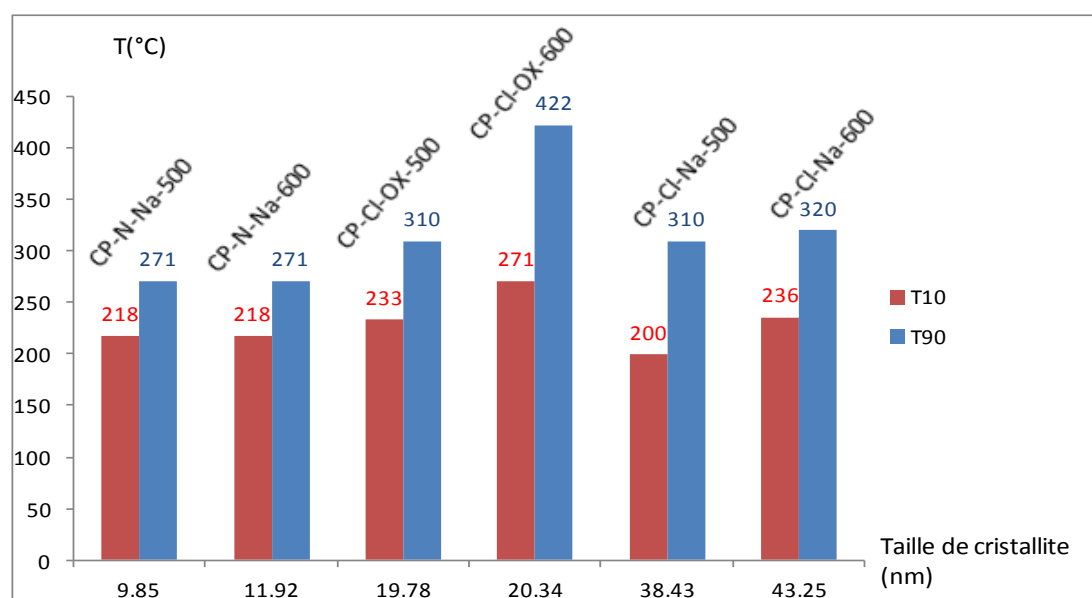


Figure III-20 : Températures d'isoconversion en fonction de la taille de cristallite pour les solides monophasiques.

Cependant, en considérant les valeurs des températures d'isoconversion et celles des surfaces spécifiques reportées dans les tableaux III.2 et III-6 respectivement, les courbes représentées dans la figure III-21 permettent d'établir une bonne corrélation entre le comportement catalytique et les surfaces spécifiques des matériaux monophasiques et ce, en comparant les solides qui résultent d'un même sel précurseur d'une part et ceux qui dérivent d'un même agent précipitant d'autre part. En général, nous pouvons conclure que les catalyseurs de plus grandes surfaces spécifiques manifestent la meilleure activité catalytique.

### Chapitre III Synthèse, activité catalytique et caractérisation de la ferrite de cobalt $\text{CoFe}_2\text{O}_4$

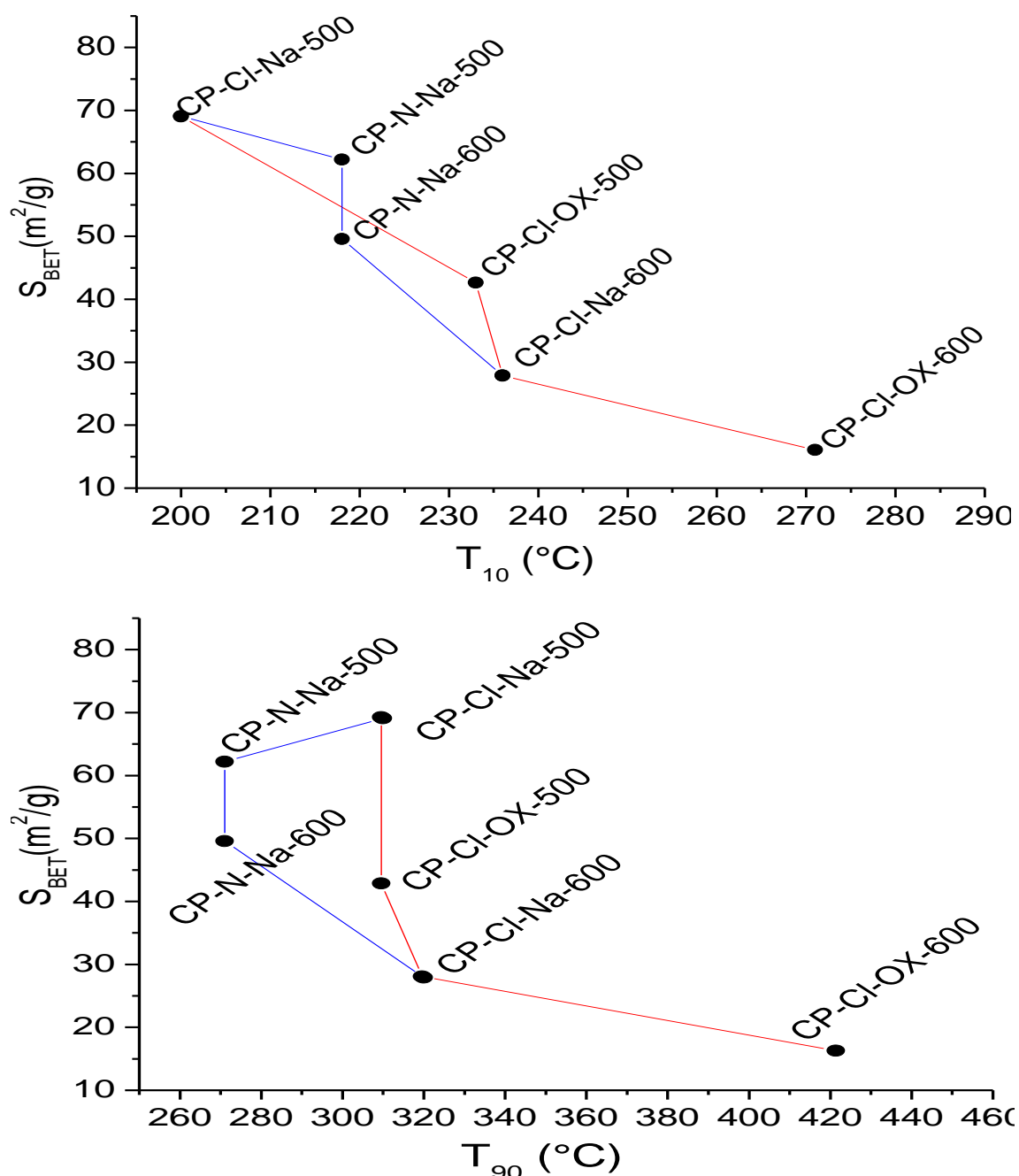


Figure III-21 : Variation de la surface BET des solides calcinés à 500 et 600 $^{\circ}\text{C}$  en fonction de la température d'isoconversion.

Concernant les solides CP-Cl-NH-X, leur faible activité est liée à la présence de l'oxyde de fer. En effet, nous avons préparé l'oxyde  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  dans les mêmes conditions expérimentales que le solide CP-Cl-NH-500 et nous l'avons testé dans la réaction de combustion de l'éthanol. Les résultats du test catalytique, illustrés dans la figure III-22, montrent bien la faible activité de cet oxyde ; la conversion de l'éthanol n'est achevée qu'aux environs de 400 $^{\circ}\text{C}$ .

### Chapitre III Synthèse, activité catalytique et caractérisation de la ferrite de cobalt $\text{CoFe}_2\text{O}_4$

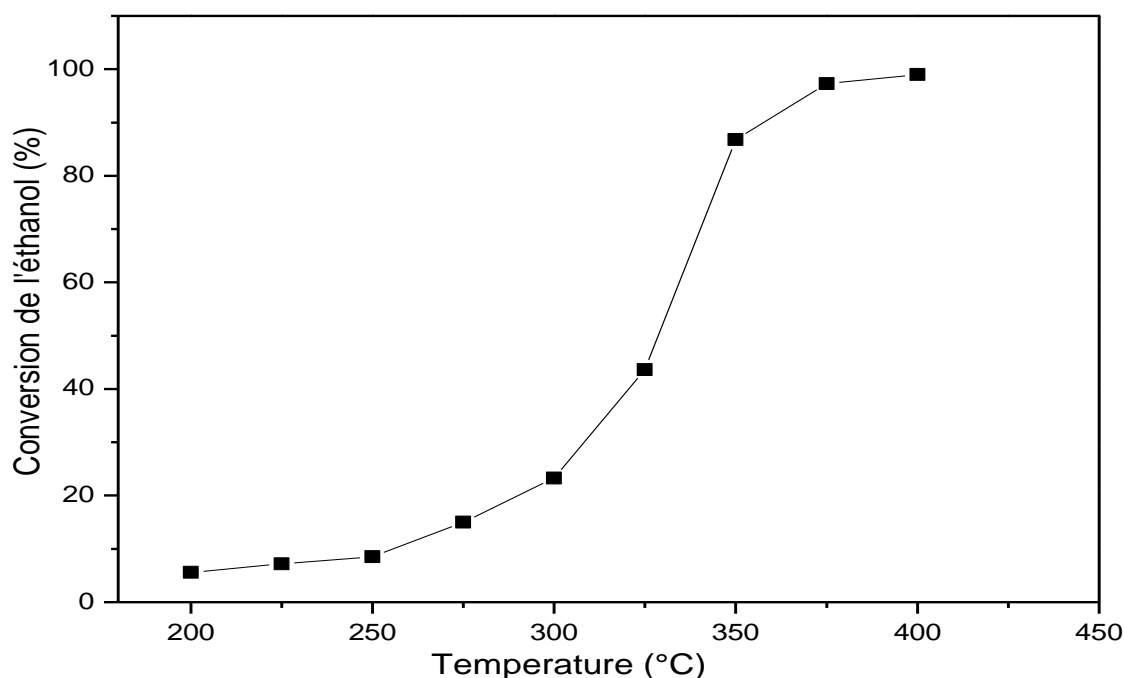


Figure III-22 : Activité catalytique de l'oxyde de fer  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  dans la réaction de combustion de l'éthanol.

D'autre part, en consultant les résultats RTP obtenus pour les solides monophasiques CP-Cl-Na-600 et CP-Cl-OX-600 (Figure III-19), nous constatons que seule la séquence de réduction  $\text{CoO} \rightarrow \text{Co}$  se manifeste à la température la plus basse pour le catalyseur le plus actif (CP-Cl-Na-600). En fait, plus la réduction d'un catalyseur est aisée, plus il est actif dans une réaction d'oxydation; il présenterait donc des températures de réduction relativement faibles en analyse RTP. Etant donné que la ferrite de cobalt  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  peut être considérée comme une union des espèces  $\text{CoO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  [24] et que l'hématite  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  présente une activité catalytique faible en réaction d'oxydation, il est probablement permis d'attribuer la réactivité catalytique de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  à l'espèce  $\text{CoO}$ . Cette dernière se réduit à une température de  $378^\circ\text{C}$  dans CP-Cl-Na-600 et à  $396^\circ\text{C}$  dans CP-Cl-OX-600, la réactivité catalytique est bien en corrélation avec les résultats RTP ; une meilleure performance catalytique est atteinte pour la plus faible température de réduction de l'espèce active.

### III.3. Etude des catalyseurs traités en autoclave

Le traitement hydrothermal a été réalisé pour les précurseurs obtenus par co-précipitation, à température ambiante, des sels chlorures et nitrates par l'hydroxyde de sodium. Le choix de l'agent précipitant est basé sur les résultats précédents, suggérant une meilleure activité catalytique pour les solides à base d'hydroxyde de sodium. Toutes les synthèses ont été réalisées dans un autoclave trempé dans un bain de sable. Nous examinerons, dans ce qui suit, l'effet du temps et de la température du traitement hydrothermal sur les propriétés structurales, morphologiques, texturales et catalytiques des matériaux obtenus.

#### III.3.1. Effet du temps de synthèse

En adoptant le même protocole de co-précipitation à température ambiante, décrit précédemment, une première série de catalyseurs ont été synthétisés par traitement hydrothermal d'un précurseur chlorure mixte de fer III et de cobalt II (rapport molaire 2/1). Dans un premier temps, nous avons fixé la température du traitement hydrothermal à  $150^\circ\text{C}$ , en faisant varier le temps de séjour en autoclave de 2 à 22 heures. Les solides obtenus sont notés HT-Cl-Xh, X étant le temps de synthèse.

- **Activité catalytique**

Les solides préparés par traitement hydrothermal, du précurseur chlorure, ont été testés dans la réaction de combustion de l'éthanol. La figure III-23 illustre les courbes de conversion de l'éthanol en fonction de la température de réaction. Les températures de 10, 50 et 90% d'isoconversion sont données dans le Tableau III-8. Un premier résultat en découle de cette étude ; il existe un temps de synthèse hydrothermale optimal pour une meilleure activité catalytique. Le solide HT-Cl-5h montre la meilleure réactivité, il engendre un taux de conversion de 90% en éthanol à la température  $223^\circ\text{C}$ .

## Chapitre III Synthèse, activité catalytique et caractérisation de la ferrite de cobalt $\text{CoFe}_2\text{O}_4$

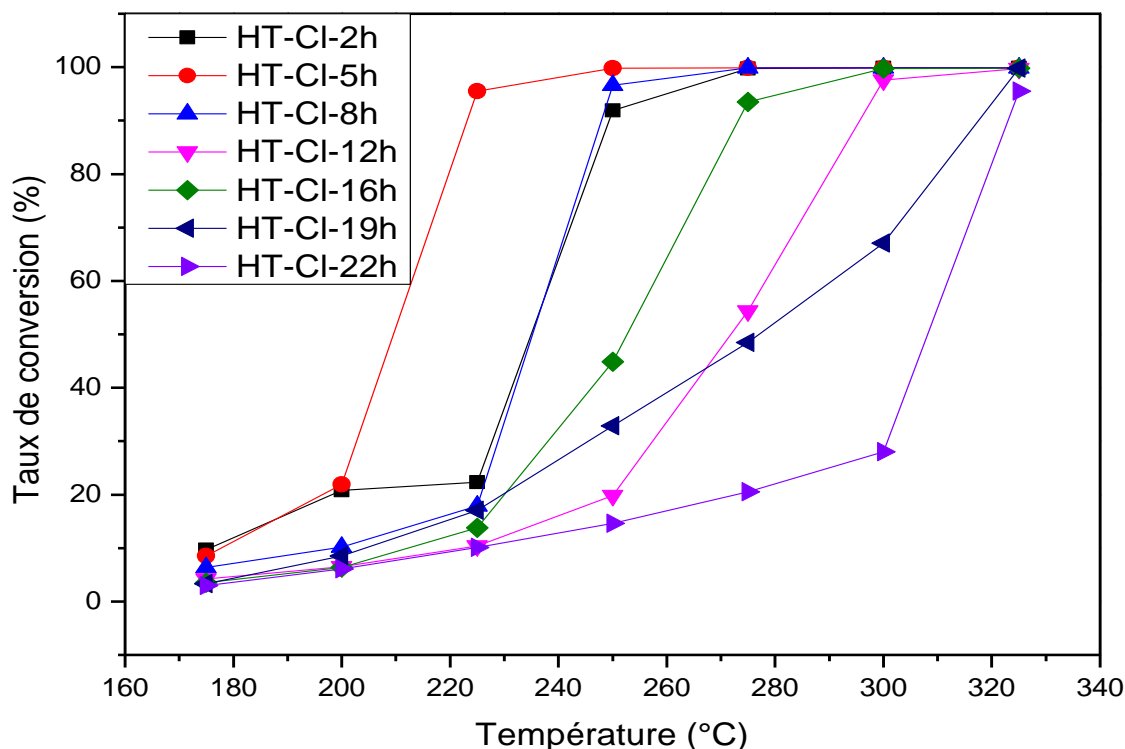


Figure III-23 : Effet du temps de traitement hydrothermal sur le taux de conversion de l'éthanol.

Tableau III-8 : Températures de 10, 50 et 90% d'isoconversion pour les solides traités en autoclave à 150°C.

Echantillon	HT-CI-2h	HT-CI-5h	HT-CI-8h	HT-CI-12h	HT-CI-16h	HT-CI-19h	HT-CI-22h
T10 (°C)	177.5	177.5	199.6	224.8	211.7	210	211.7
T50 (°C)	235	209.5	235	271.8	252.8	292.8	308.5
T90 (°C)	248.7	223	247.7	295.7	273.4	308.5	323.3

### • Résultats DRX

La figure III-24 illustre les diffractogrammes obtenus à différents temps de synthèse. Les résultats de l'analyse DRX affirment la présence de la structure spinelle  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  comme phase majoritaire, aux différents temps de synthèse, en plus de phases secondaires. Ces dernières ont été identifiées et évaluées quantitativement en utilisant le logiciel X Powder.

## Chapitre III Synthèse, activité catalytique et caractérisation de la ferrite de cobalt $\text{CoFe}_2\text{O}_4$

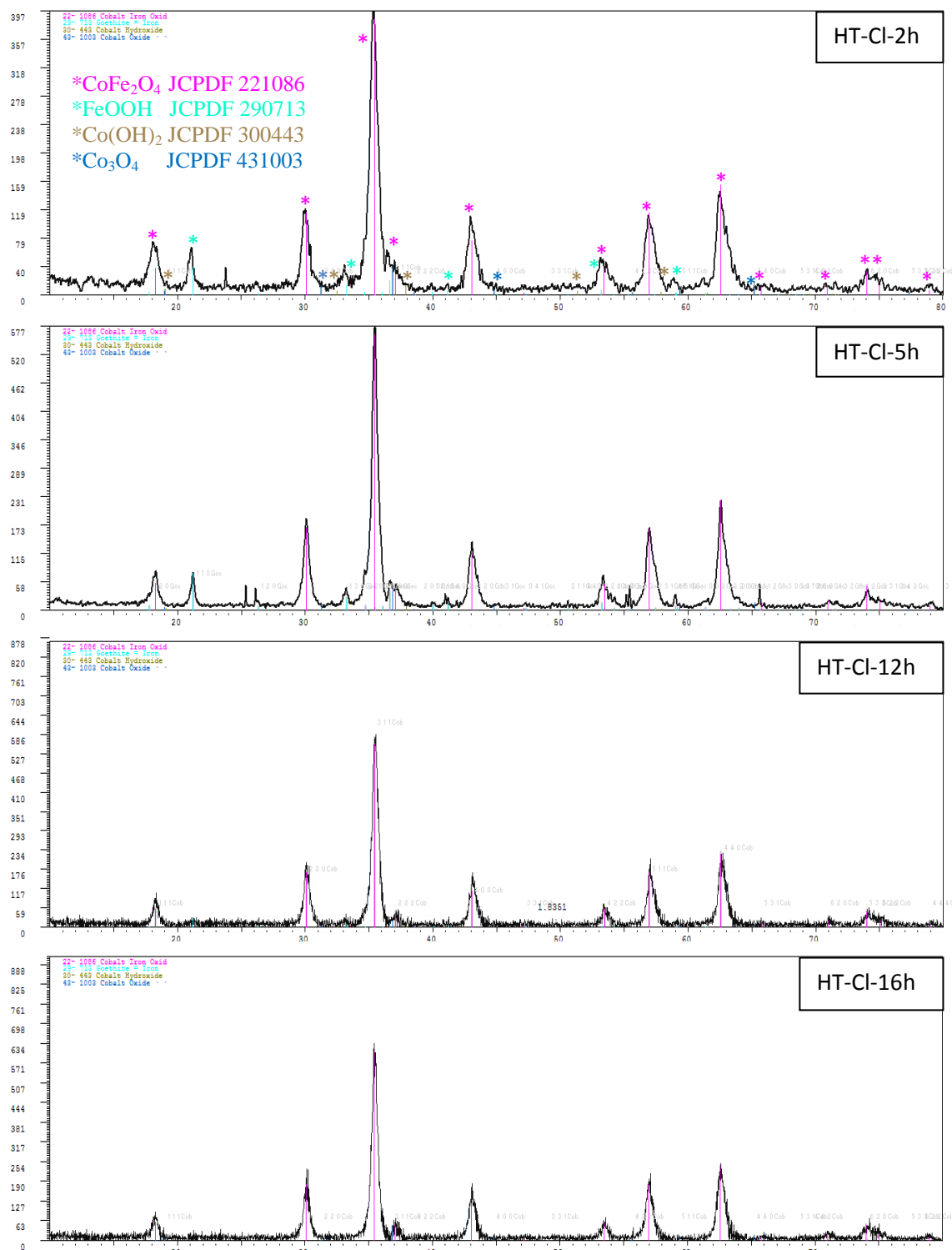


Figure III-24 : Diffractogrammes des solides préparés par traitement hydrothermal de précurseurs chlorures à  $150^\circ\text{C}$  pour les temps 2, 5, 12 et 16 heures.

La formations des phases secondaires a été également confirmée par traitement hydrothermal de précurseurs chlorures des deux espèces métalliques distinctement. Les diffractogrammes de la figure III-25 montrent la formation de la

## Chapitre III Synthèse, activité catalytique et caractérisation de la ferrite de cobalt $\text{CoFe}_2\text{O}_4$

goethite  $\text{FeOOH}$  par traitement hydrothermal d'un précurseur de fer (échantillon noté HT-Fe) et l'obtention du mélange  $\text{Co}(\text{OH})_2$  et  $\text{Co}_3\text{O}_4$  issu d'un précurseur de cobalt (solide désigné par HT-Co).

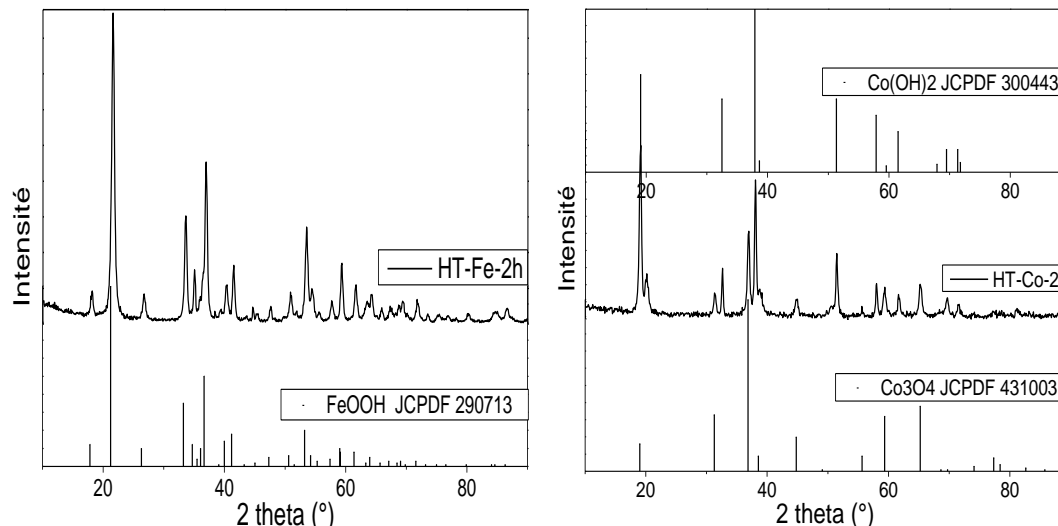


Figure III-25 : Diffractogrammes des solides préparés par traitement hydrothermal d'un précurseur de fer et d'un précurseur de cobalt.

La composition de la phase cristalline des différents solides, les paramètres de maille et les tailles de cristallite sont regroupés dans le tableau III-9.

Tableau III-9 : Data obtenus via l'analyse DRX des échantillons issus du précurseur chlorure traité en autoclave à  $150^\circ\text{C}$ .

Echantillon	HT-Cl-2h	HT-Cl-5h	HT-Cl-8h	HT-Cl-12h	HT-Cl-16h	HT-Cl-19h	HT-Cl-22h
% $\text{CoFe}_2\text{O}_4$	68.2	76.1	86.3	92.1	93.0	71.9	83.2
% $\text{FeOOH}$	29.9	21.9	7.2	2.6	4.7	26.1	8.8
% $\text{Co}(\text{OH})_2$	1.4	1.5	4.8	1.7	1.7	1.5	5.9
% $\text{Co}_3\text{O}_4$	0.5	0.5	1.7	3.6	0.6	0.5	2.1
Taille de cristallite (nm)	18.96	14.23	20.53	18.87	18.31	22.49	54.86
Paramètre de maille ( $\text{Å}$ )	8.386	8.385	8.349	8.371	8.369	8.390	8.341

Les solides préparés sont tous constitués, majoritairement, de la phase  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  en mélange, à des proportions différentes, avec la goethite  $\text{FeOOH}$ , l'hydroxyde de cobalt  $\text{Co}(\text{OH})_2$  et l'oxyde de cobalt  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Le pourcentage de

### Chapitre III Synthèse, activité catalytique et caractérisation de la ferrite de cobalt $\text{CoFe}_2\text{O}_4$

l'oxyde spinelle  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  augmente régulièrement et atteint une valeur de 93% au temps 16h de traitement hydrothermal. La deuxième phase prédominante est la goethite (29.9%, 21.9% et 26.1% aux temps 2, 5 et 19h respectivement). Le paramètre de maille et la taille de cristallite manifestent une variation irrégulière en fonction du temps de synthèse comme le montre la figure III-26, ce qui indique une croissance cristalline assez complexe. Selon les travaux de LaMer et Dinigar [25], la croissance cristalline, lors d'un traitement hydrothermal, résulte d'un mécanisme mutuel de solubilisation-cristallisation. Un tel processus implique la solubilisation des précurseurs hydroxydes présents dans la suspension, suivie d'une étape de germination. La croissance cristalline correspond, généralement, à un phénomène de diffusion des précurseurs résiduels vers les germes solides initialement formés. Etant donné que les solubilités relatives des précurseurs hydroxydes sont étroitement affectées par la température et la pression régnantes dans l'autoclave, le contrôle de la croissance cristalline reste improbable et ceci se répercute sur la composition de la phase finale.

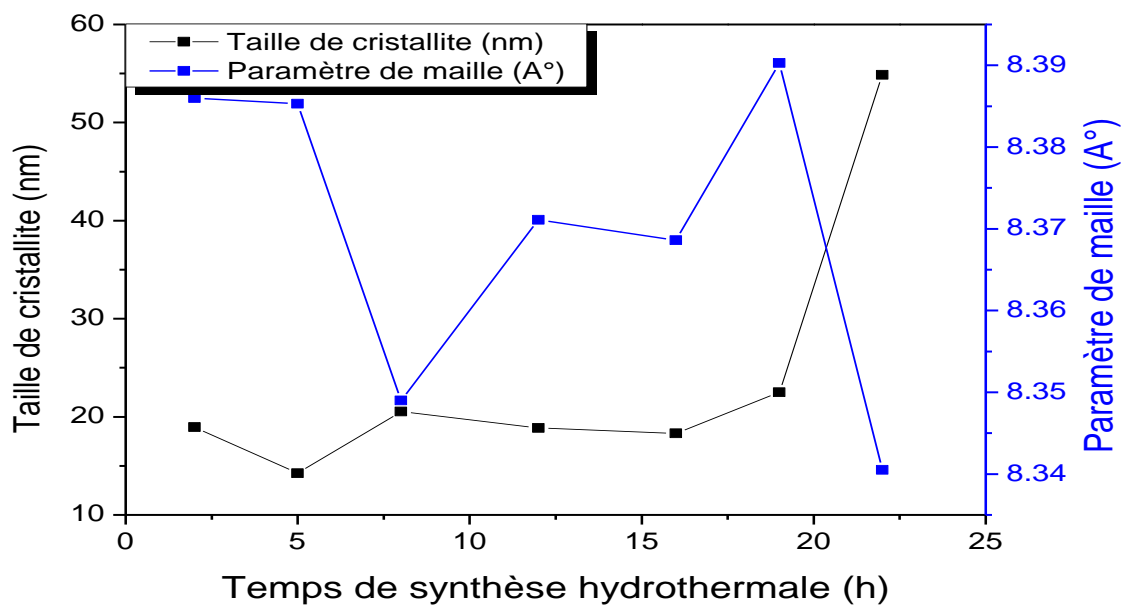


Figure III-26 : Variation de la taille de cristallite et du paramètre de maille, en fonction du temps de synthèse hydrothermal à 150°C, pour les solides HT-CI-Xh.

### • RESULTATS ATG/DTG

La stabilité thermique du précurseur (CP-CIF-Na) et de deux solides traités par voie hydrothermale, a été examinée par analyse ATG/DTG. Les courbes obtenues, représentées dans la figure III-27, montrent une instabilité thermique des échantillons analysés.

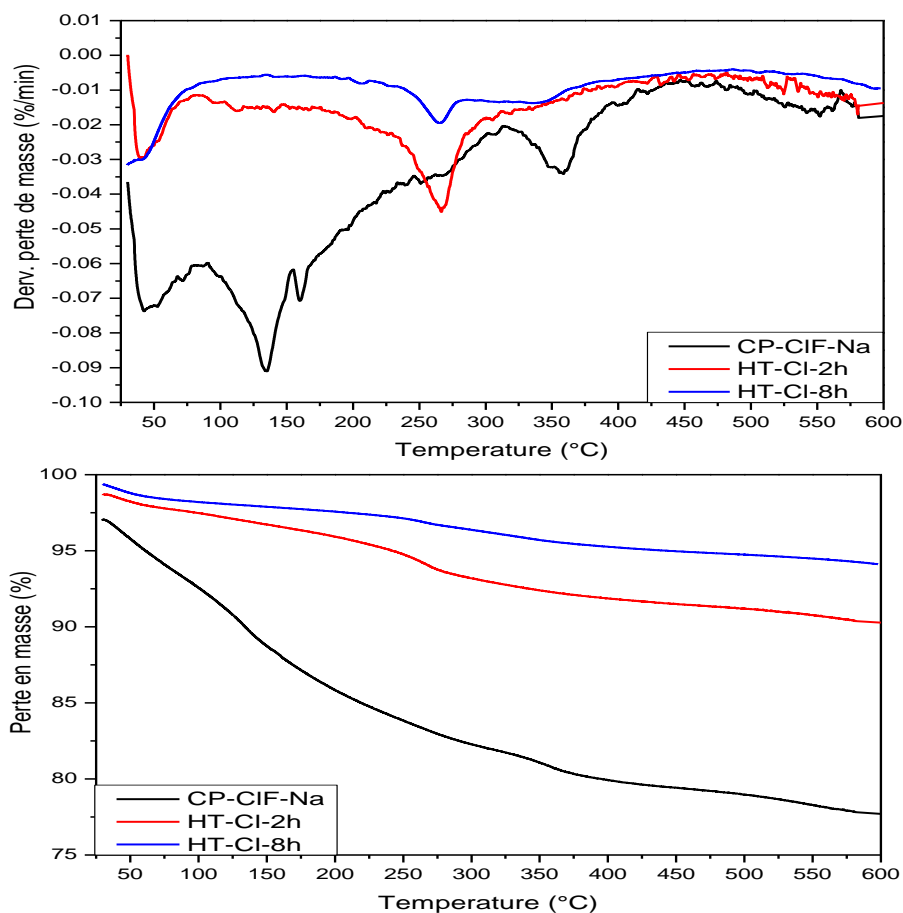


Figure III-27 : Profils ATG/DTG du précurseur chlorure et des solides traités en autoclave à 150°C pendant 2 et 8h.

Le profil enregistré pour le précurseur CP-CI-F présente essentiellement deux étapes de décomposition thermique définie par une perte de masse totale d'environ 20%, analogue à celle obtenue pour le précurseur CP-CI-NH précédemment étudié. La première se produit dans l'intervalle de température 50-200°C, elle correspond à un processus de déshydratation. Dans la deuxième étape située dans le domaine 200-400°C, les espèces anhydres se décomposent en oxydes de fer et de cobalt.

## **Chapitre III Synthèse, activité catalytique et caractérisation de la ferrite de cobalt $\text{CoFe}_2\text{O}_4$**

---

Les solides ayant subi un traitement hydrothermal manifestent, en dehors du processus de déshydratation, une perte de masse dans le domaine 250-300°C. Le pic correspondant est moins prononcé lorsque le temps augmente respectivement de 2 à 8 h de séjour en autoclave, ce qui correspond également à la diminution du taux de goethite dans l'échantillon (Tableau III.9). Ce propos permet d'attribuer cette perte de masse à la décomposition de la phase goethite en oxyde de fer  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . D'autre part, nous relevons la présence d'un pic aux environs de 340°C, notamment pour l'échantillon HT-CI-8h. Cette étape ressemble à celle attribuée à la décomposition des hydroxydes métalliques en oxydes correspondants. Etant donné que la présence de l'hydroxyde de cobalt s'est avérée plus importante dans le solide HT-CI-8h que dans l'échantillon HT-CI-2h, il paraît évident que ce pic soit alloué à la décomposition de  $\text{Co}(\text{OH})_2$  en oxyde  $\text{CoO}$ .

En récapitulant les résultats obtenus par ATG/DTG, en complément avec les données DRX, les propos suivants sont retenus pour les solides préparés via un traitement hydrothermal à 150°C pour différents temps :

- ✓ Un mélange de phases est formé quelque soit le temps de séjour en autoclave.
- ✓ Le temps de synthèse influence la composition du mélange.
- ✓ La goethite et l'hydroxyde de cobalt sont présents à des taux différents, selon la durée du traitement, dans les solides préparés.
- ✓ La stabilité thermique des échantillons, traités en autoclave, augmente avec le taux de la phase spinelle calculé via l'analyse DRX.

### **• Corrélation activité catalytique-structure**

Afin d'examiner l'effet du temps de synthèse sur la performance catalytique des solides préparés par traitement hydrothermal, nous avons exploité les DATA obtenus via l'analyse DRX (Tableau III-9) en les corrélant avec les températures d'isoconversion reportées dans le tableau III-8. Les représentations graphiques correspondantes sont illustrées dans les figures III-28.a et III-28.b.

## Chapitre III Synthèse, activité catalytique et caractérisation de la ferrite de cobalt $\text{CoFe}_2\text{O}_4$

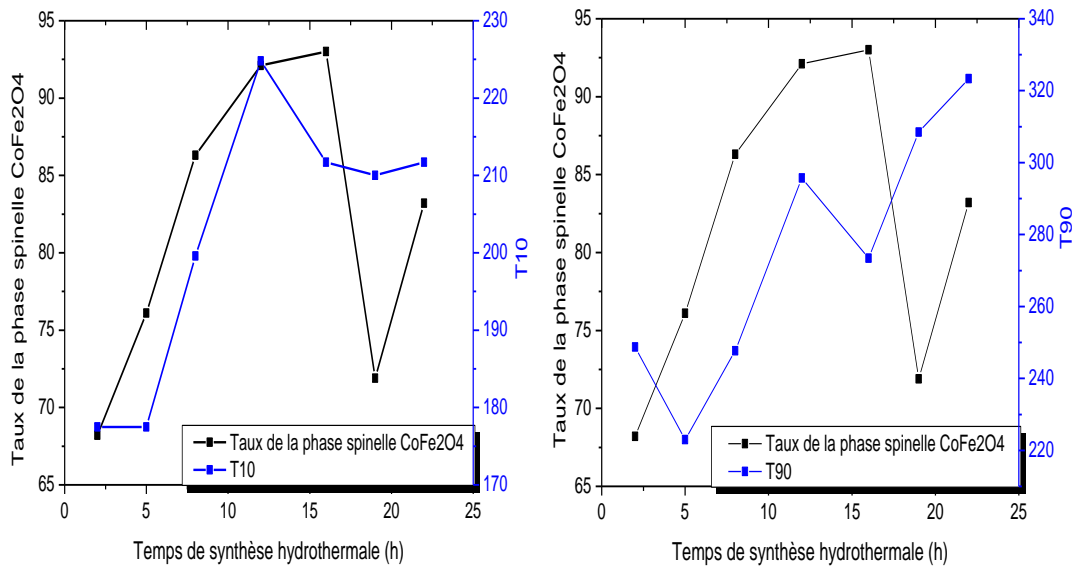


Figure III-28.a : Variation du taux de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  et des températures T10 et T90, en fonction du temps de synthèse hydrothermale, pour les solides obtenus via le précurseur chlorure traité à  $150^\circ\text{C}$ .

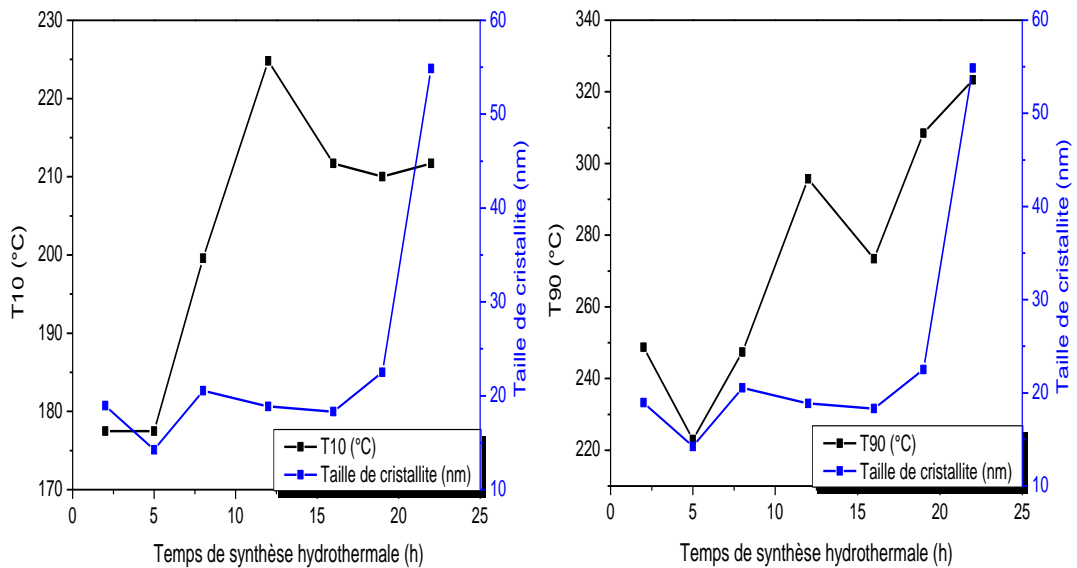


Figure III-28.b : Variation de la taille de cristallite et des températures T10 et T90, en fonction du temps de traitement hydrothermal, des solides obtenus via le précurseur chlorure traité à  $150^\circ\text{C}$ .

L'étude su-décrite implique les remarques suivantes :

## **Chapitre III Synthèse, activité catalytique et caractérisation de la ferrite de cobalt $\text{CoFe}_2\text{O}_4$**

---

- ✓ La performance catalytique des solides préparés via un traitement hydrothermal à 150°C, n'est pas en relation claire avec le taux de la phase spinelle présente dans l'échantillon.
- ✓ Le catalyseur HT-CI-5h est le plus performant, il permet d'atteindre un taux de conversion en éthanol de 90% à la température de 223°C. Ce solide est caractérisé par la plus faible taille de cristallite de valeur égale à 14.23 nm.
- ✓ La proposition ci-dessus assure une première corrélation réactivité-structure ; le catalyseur de plus faible taille de cristallite est le plus performant.

### **III.3.2. Effet de la température du traitement hydrothermal**

Afin d'examiner l'effet de la température du traitement hydrothermal sur les propriétés de nos matériaux, nous avons préparé une série de catalyseurs à trois températures différentes (180, 210 et 240°C) en faisant varier parallèlement le temps de séjour en autoclave (2-13h). Partant d'un précurseur nitrate mixte de fer III et de cobalt II (rapport molaire 2/1) co-précipité par NaOH, 18 catalyseurs ont été synthétisés et testés dans la réaction de combustion de l'éthanol. Les solides obtenus sont notés HT-Y-Xh, Y et X étant la température et le temps de synthèse respectivement.

#### **• Activité catalytique**

Dans le but de faire une sélection fondée des catalyseurs à caractériser, les 18 solides préparés ont été soumis aux tests catalytiques afin d'examiner leurs réactivités. L'ensemble des températures d'isoconversion est reporté dans le tableau III-10, la meilleure activité catalytique a été obtenue via les solides HT-240-2h, HT-180-4h et HT-240-10h. Sur ce, les échantillons obtenus par traitement hydrothermal aux températures 180 et 240°C feront l'objet des caractérisations dont les résultats permettront d'atteindre une corrélation entre l'activité catalytique et les différentes caractéristiques des échantillons élaborés.

## Chapitre III Synthèse, activité catalytique et caractérisation de la ferrite de cobalt $\text{CoFe}_2\text{O}_4$

Tableau III-10 : Températures de 10, 50 et 90% d'isoconversion pour les solides traités en autoclave à 180, 210 et 240°C.

Echantillon	HT-180-2h HT-210-2h HT-240-2h	HT-180-4h HT-210-4h HT-240-4h	HT-180-6h HT-210-6h HT-240-6h	HT-180-8h HT-210-8h HT-240-8h	HT-180-10h HT-210-10h HT-240-10h	HT-180-13h HT-210-13h HT-240-13h
T10 (°C)	174.7 216.9 <b>150</b>	<b>149.6</b> 227.6 185.7	250.5 227.6 200	174.7 198.5 182.6	224.8 175 <b>164.2</b>	174.7 225.3 175.2
T50 (°C)	283.5 283.4 <b>203</b>	<b>235.2</b> 259.3 257.3	298.2 262.9 253	256.6 260.9 284.6	292.7 251.2 <b>210</b>	259.7 287.5 264.1
T90 (°C)	315.9 297.7 <b>221</b>	<b>248</b> 275.2 272	321.4 287.5 272	272.5 275.2 299	319.6 272 <b>223</b>	272.5 302.3 291

### • Caractérisation des catalyseurs

#### ❖ Analyse DRX

L'analyse DRX a été effectuée pour toute la série HT-240-X et quelques autres échantillons, dans le but de comparer leurs compositions, en phase spinelle, par rapport aux précédents étudiés (HT-CI-Xh préparés à 150°C). Le tableau III-11 regroupe les données obtenues via l'analyse DRX dont 3 diffractogrammes sont donnés dans la figure III-29.

Tableau III-11 : Data obtenus via l'analyse DRX des échantillons, à base de sels nitrates, traités en autoclave à 180, 210 et 240°C.

Echantillon	HT-240-2h HT-210-2h HT-180-2h	HT-240-4h	HT-240-6h HT-210-6h HT-180-6h	HT-240-8h	HT-240-10h	HT-240-13h HT-210-13h HT-180-13h
% $\text{CoFe}_2\text{O}_4$	<b>68.4</b>	<b>77.2</b>	<b>95</b>	<b>83.1</b>	<b>78.6</b>	<b>88</b>
Taille de cristallite (nm)	<b>14.86</b> 17.14 14.57	<b>16</b>	<b>18.29</b> 16.33 16	<b>17</b>	<b>13.71</b>	<b>15.57</b> 18.14 15.71

### Chapitre III Synthèse, activité catalytique et caractérisation de la ferrite de cobalt $\text{CoFe}_2\text{O}_4$

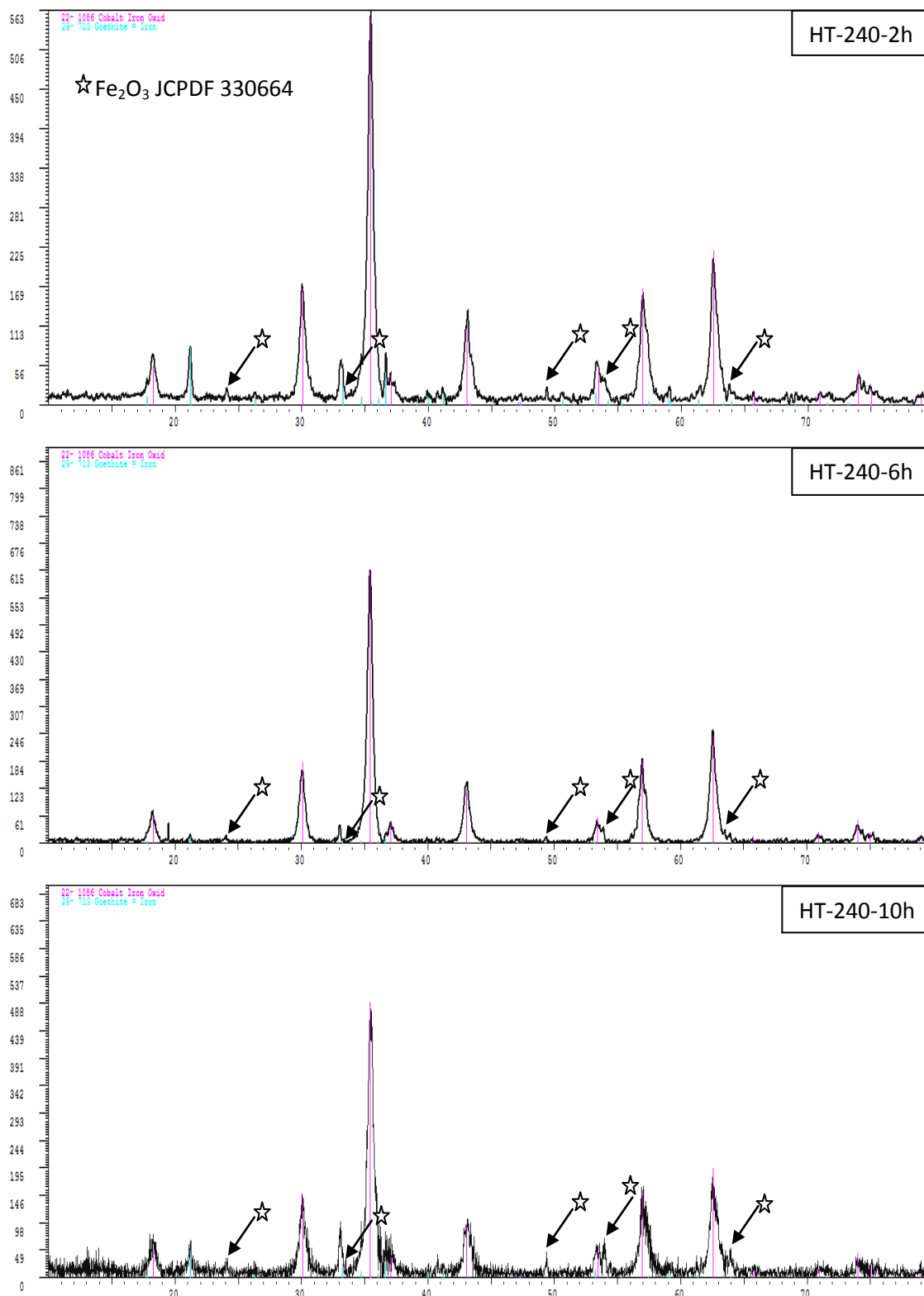


Figure III-29 : Diffractogrammes des solides préparés par traitement hydrothermal de précurseurs nitrates à 240°C pour les temps 2, 6 et 10 heures.

## **Chapitre III Synthèse, activité catalytique et caractérisation de la ferrite de cobalt $\text{CoFe}_2\text{O}_4$**

---

En consultant ces résultats, les conclusions suivantes en découlent :

✓ L'augmentation de la température du traitement hydrothermal mène toujours à un mélange de phases, la majoritaire est l'espèce  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  avec un pourcentage relatif maximal de 95% pour l'échantillon HT-240-6h. Des pics caractéristiques de la phase hématite  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  apparaissent aux angles de diffraction  $24.3^\circ$ ,  $33.^\circ$ ,  $49.5^\circ$ ,  $54.2^\circ$  et  $64^\circ$  comme indiqué sur la figure III-29. Cette phase n'est pas détectable pour les solides HT traités à  $150^\circ\text{C}$ .

✓ Les tailles de cristallite montrent une variation irrégulière comme indiqué dans le tableau III-11. Ce résultat est identique au précédent obtenu pour les solides HT-CI-Xh traités à  $150^\circ\text{C}$ .

### **❖ Analyse MET**

Une étude structurale et morphologique des échantillons HT-180-4h et HT-240-10h, a été effectuée par microscopie électronique à transmission. Les clichés SAED ainsi que les images des grains sont représentés dans les figures III-30 et III-31 respectivement.

✓ D'après la figure III-30a, l'échantillon HT-180-4h montre une structure cubique à face centrée, il présente les plans de diffraction (111), (220), (311), (222), (400), (331), (422), (511) et (440) caractéristiques de la structure spinelle. Néanmoins, quelques cristallites plus gros donnent des taches qui ne collent pas aux anneaux du spinelle, ce qui indique l'existence de phase(s) secondaires(s). L'image des grains révèle la présence de particules de forme sphérique et de taille moyenne de l'ordre de 14 nm.

### Chapitre III Synthèse, activité catalytique et caractérisation de la ferrite de cobalt $\text{CoFe}_2\text{O}_4$

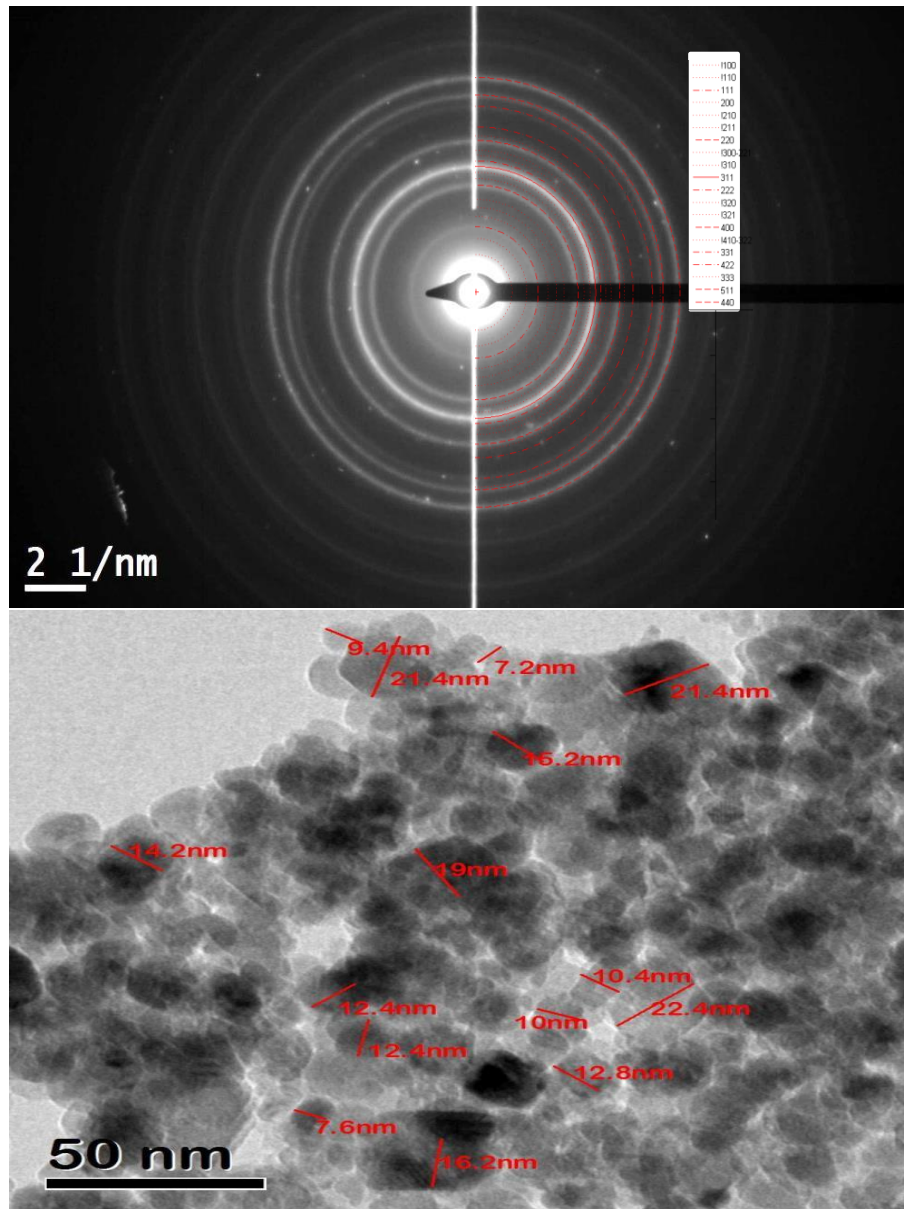
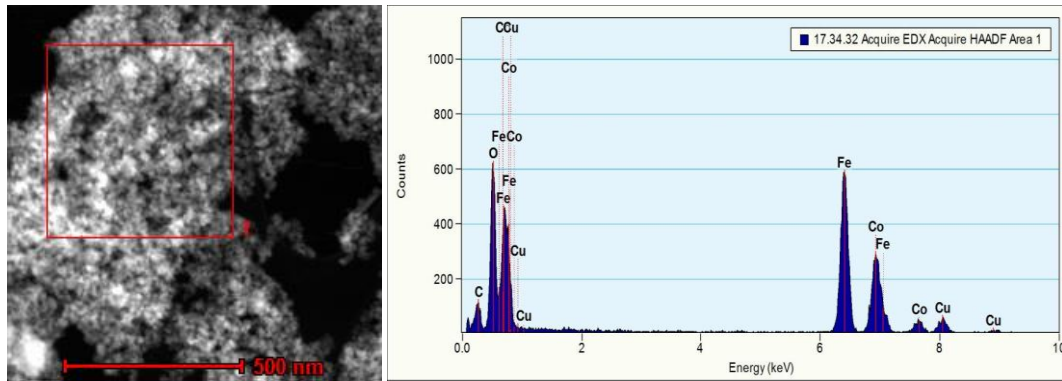


Figure III-30a : Clichés SAED et MET de l'échantillon HT-180-4h.

Les résultats de l'analyse EDX, reportés dans la figure III-30b, indiquent un rapport atomique  $\text{Fe}/\text{Co} \approx 2$  et une présence abondante en oxygène, exhibant une structure riche en oxygène. La figure III-30c prouve l'existence d'une phase à base de fer, elle apparaît sous forme de bâtonnets mais sa structure n'a pas été identifiée.

## Chapitre III Synthèse, activité catalytique et caractérisation de la ferrite de cobalt $\text{CoFe}_2\text{O}_4$



### \*\*\*Quantification Results\*\*\*

Correction method: None

Element	Weight %	Atomic %	Uncert. %	Detector Correction	k-Factor
O(K)	35.08	65.77	0.51	0.48	2.016
Fe(K)	42.28	22.70	0.44	0.99	1.421
Co(K)	22.63	11.51	0.34	0.99	1.514

Figure III-30b : Analyse EDX de la phase spinelle présente dans l'échantillon HT-180-4h

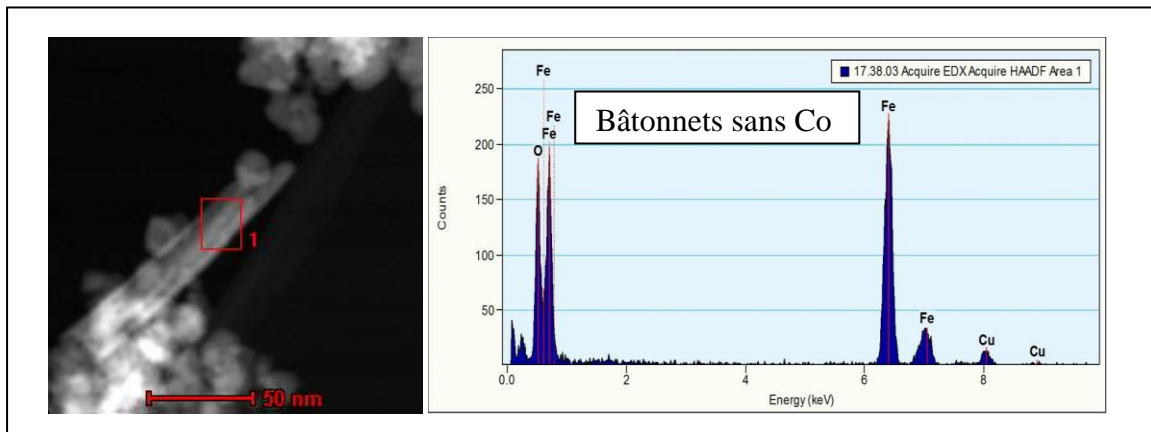


Figure III-30c : Analyse EDX de l'oxyde de fer présent dans l'échantillon HT-180-4h

✓ Les clichés de l'échantillon HT-240-10h, donnés dans la figure III-31a, révèlent la présence de la structure spinelle avec beaucoup plus de grosses particules que HT-180-4h. Ces particules sont plus riches en Fe (% Co très faible). Les petites particules correspondent à la structure mixte Fer-Cobalt, elles ne montrent pas une forte croissance en comparaison avec l'échantillon HT-180-4h ; leur taille moyenne est d'environ 15 nm. La figure III-31b illustre la présence de nanotubes d'hématite

### Chapitre III Synthèse, activité catalytique et caractérisation de la ferrite de cobalt $\text{CoFe}_2\text{O}_4$

$\text{Fe}_2\text{O}_3$ , leur formation est certainement liée aux conditions expérimentales de la synthèse hydrothermale.

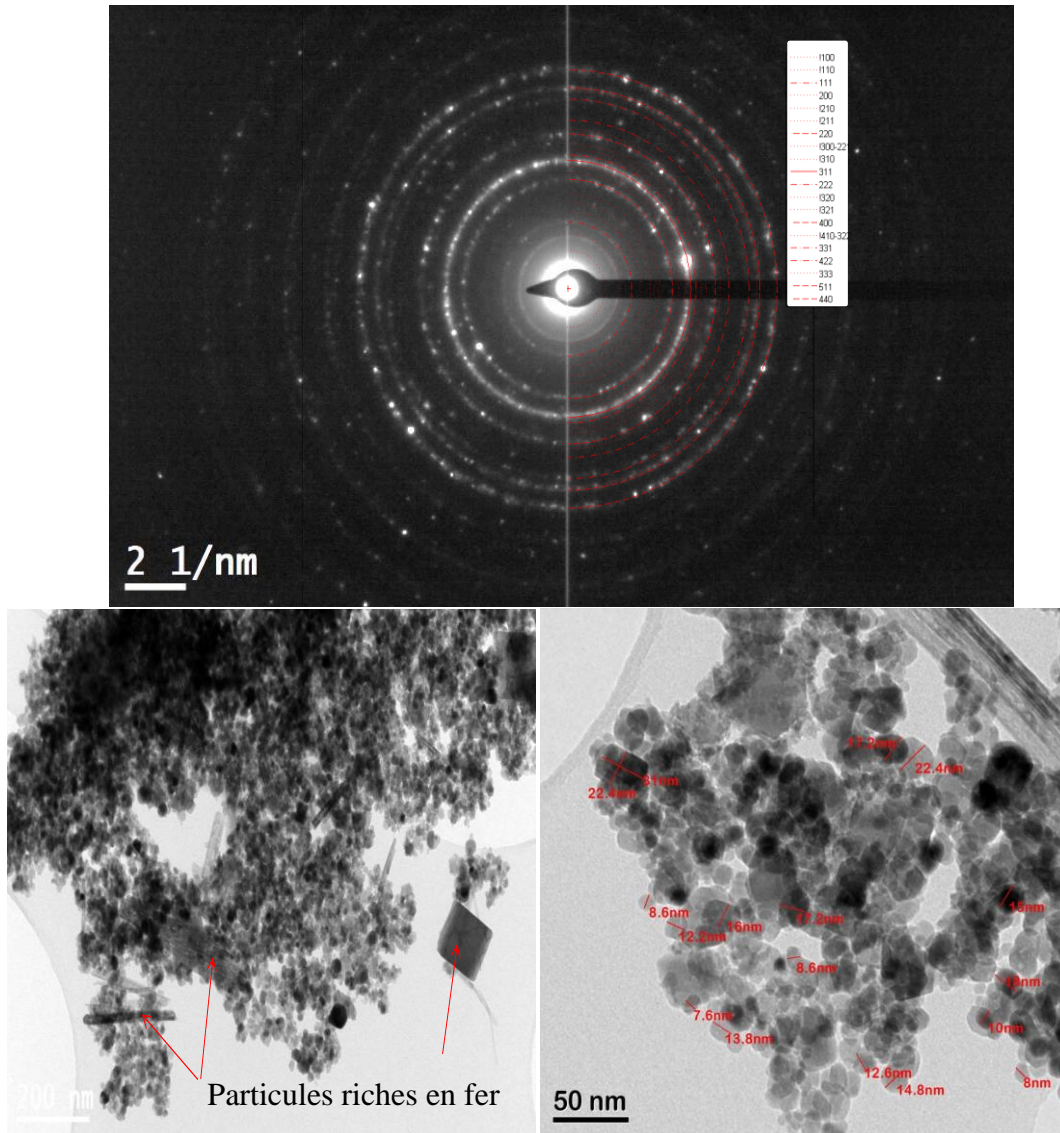


Figure III-31a : Clichés SAED et MET de l'échantillon HT-240-10h

## Chapitre III Synthèse, activité catalytique et caractérisation de la ferrite de cobalt $\text{CoFe}_2\text{O}_4$

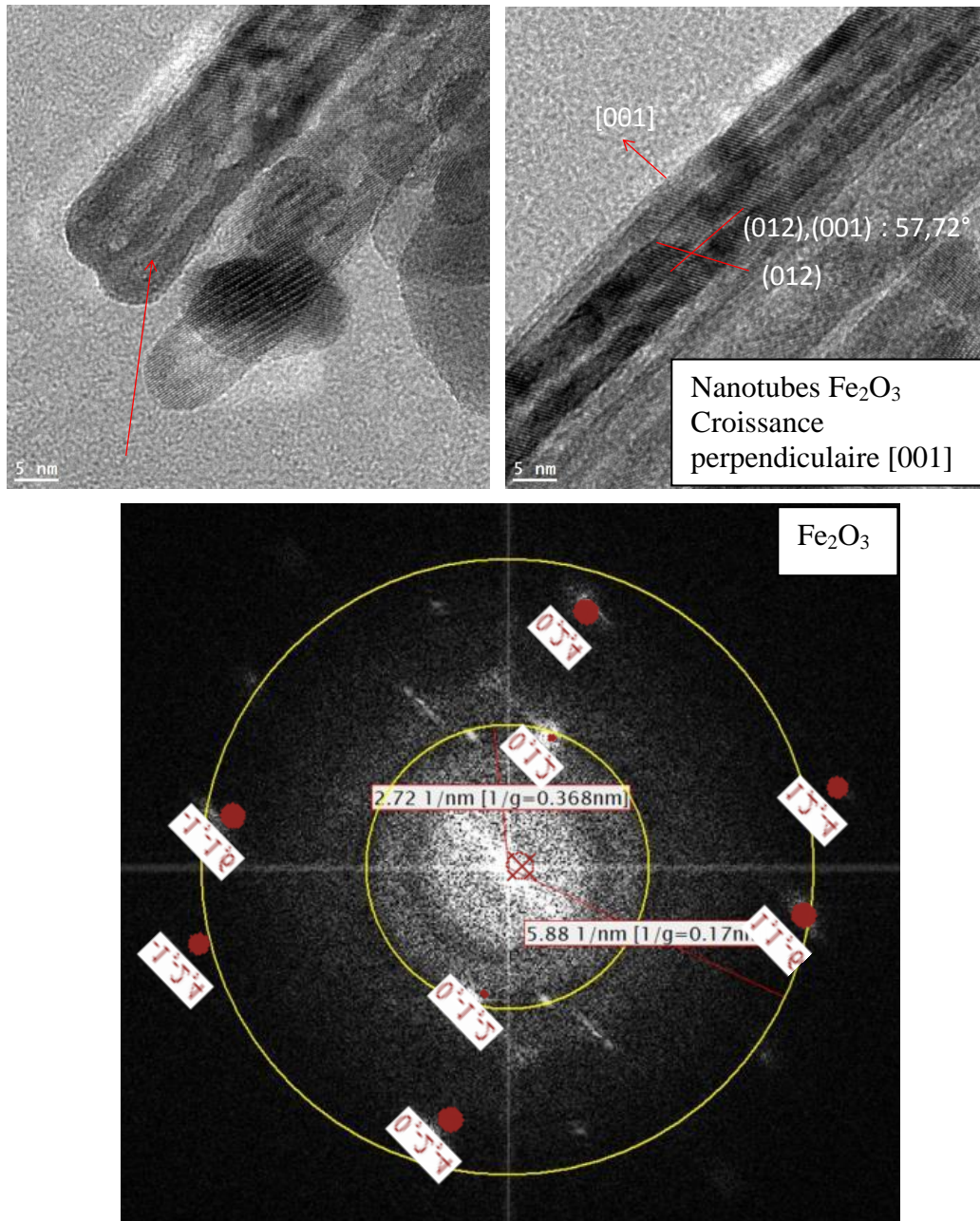


Figure III-31b : Clichés SAED et MET des particules d'hématite présentes dans l'échantillon HT-240-10h.

L'analyse EDX, de l'échantillon HT-240-10h, effectuée sur les particules détectées par MET, a donné les résultats récapitulés dans les figures III-31c et III-31d. La phase spinelle est également, dans ce cas là, riche en oxygène, elle présente un rapport Fe/Co moins cohérent que l'échantillon HT-180-4h. Ceci s'explique par la composition des grosses particules signalées précédemment ; ces dernières

## Chapitre III Synthèse, activité catalytique et caractérisation de la ferrite de cobalt $\text{CoFe}_2\text{O}_4$

contiennent un faible taux en cobalt, ce qui fausse par conséquent la composition métallique de la phase spinelle.

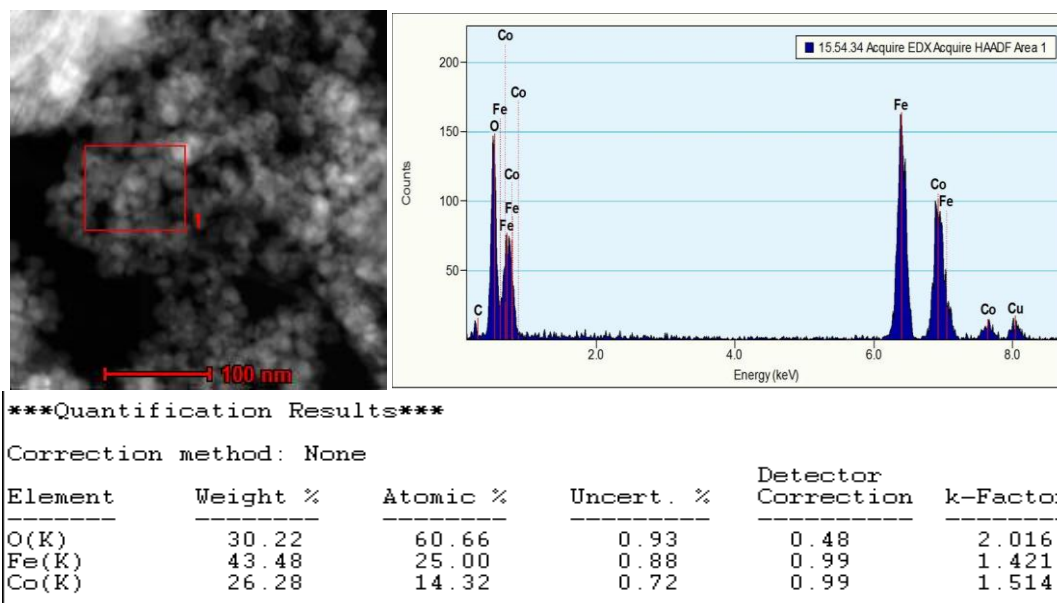


Figure III-31c : Analyse EDX des petites particules détectés par MET.

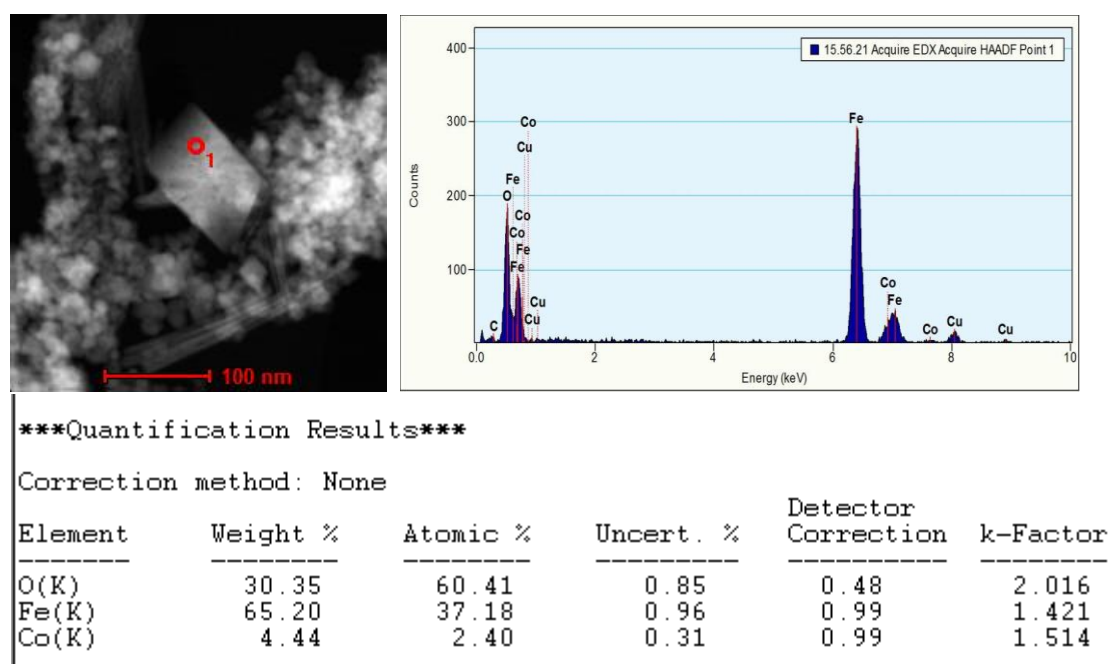


Figure III-31d : Analyse EDX des grosses particules détectées par MET.

En comparant les résultats MET des deux échantillons précédents, il est évident de conclure que les conditions expérimentales, adoptées pour la synthèse

## Chapitre III Synthèse, activité catalytique et caractérisation de la ferrite de cobalt $\text{CoFe}_2\text{O}_4$

---

hydrothermale de la ferrite de cobalt, influent étroitement sur la morphologie et la structure du produit obtenu. L'obtention de nanotubes d'hématite ouvre une voie intéressante pour le développement de conditions expérimentales appropriées pour la synthèse de nanotubes de ferrite de cobalt. Ceci peut faire l'objet d'un travail de recherche ultérieur.

### ❖ Analyse BET/BJH

La mesure des surfaces spécifiques et la détermination de la distribution des pores ont été mises au point pour les échantillons traités à 240°C et quelques uns obtenus aux autres températures. Le tableau III-12 et la figure III-32 rassemblent les résultats obtenus, les conclusions suivantes en découlent :

- ✓ L'augmentation de la température du traitement hydrothermal entraîne une diminution de l'aire spécifique.
- ✓ L'accroissement du temps de synthèse n'est pas accompagné systématiquement d'une réduction de la surface spécifique.
- ✓ En faisant varier les deux paramètres de synthèse hydrothermale, temps et température, des solides peuvent présenter des aires spécifiques similaires. L'exemple des échantillons HT-240-6h et HT-210-2h en est témoin.
- ✓ La température et le temps de traitement en autoclave influent très peu sur la texture des matériaux ; la distribution de la taille des pores est pratiquement semblable, les diamètres moyens de pores également, les valeurs obtenues pour ces derniers indiquent un caractère mésoporeux pour ces solides.

Tableau III-12 : Surfaces BET des échantillons traités en autoclave.

Temps du traitement (h)	2	4	6	8	10	13
Température du traitement (°C)	<b>210</b>	<b>180</b>	-	-	-	<b>180</b>
	240	240	240	240	240	240
$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	<b>69.7</b>	<b>83.7</b>	-	-	-	<b>73.1</b>
	65.2	62.4	69.1	71.3	75.5	50.5

### Chapitre III Synthèse, activité catalytique et caractérisation de la ferrite de cobalt $\text{CoFe}_2\text{O}_4$

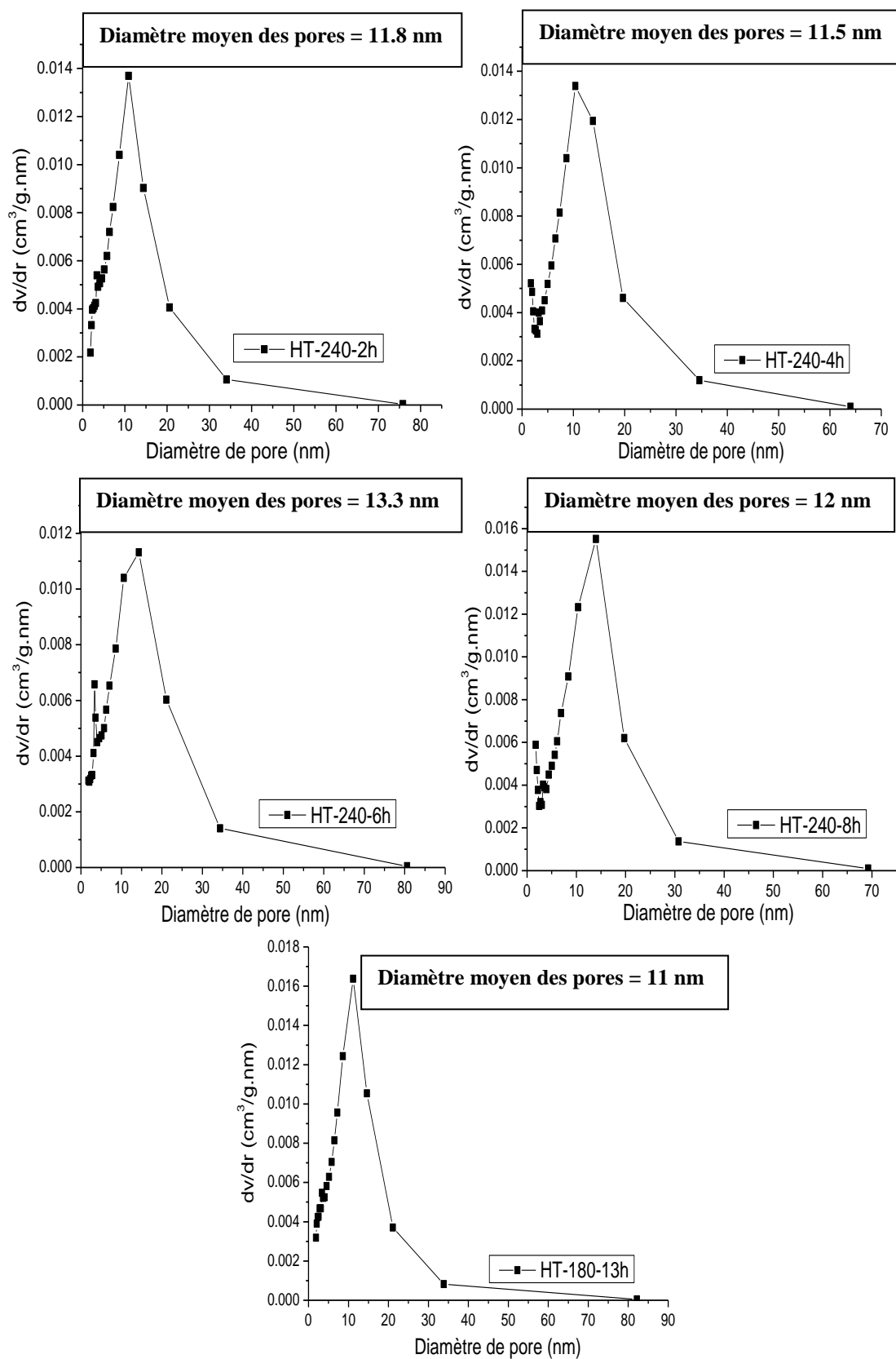


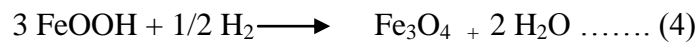
Figure III-32 : Distribution de la taille des pores sur les surfaces des solides traités en autoclave.

## Chapitre III Synthèse, activité catalytique et caractérisation de la ferrite de cobalt $\text{CoFe}_2\text{O}_4$

### ❖ Analyse RTP

La réduction sous hydrogène, à température programmée, a été effectuée pour quatre échantillons des séries HT-210-Xh et HT-240-Xh, conformément aux conditions expérimentales citées en page 66. Les profils obtenus sont représentés dans la figure III-33. Les signaux observés suggèrent la réduction de cinq phases différentes.

La séquence de plus faible température de réduction apparaît aux maxima de température 213-217°C, attribuée à la réduction de la phase goëthite  $\text{FeOOH}$  en magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [26-27].



Les quatre étapes suivantes sont similaires à celles observées pour les catalyseurs calcinés étudiés antérieurement. Les deux séquences, aux maxima de températures 302-310°C et 353-356°C correspondent à la réduction successive de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  en oxyde de cobalt  $\text{CoO}$  et de  $\text{CoO}$  en cobalt métallique. L'oxyde de fer III  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  se réduit en magnétite et cette dernière en fer métallique aux cours des deux dernières étapes ; maxima de températures 429-457°C et 505-540°C respectivement.

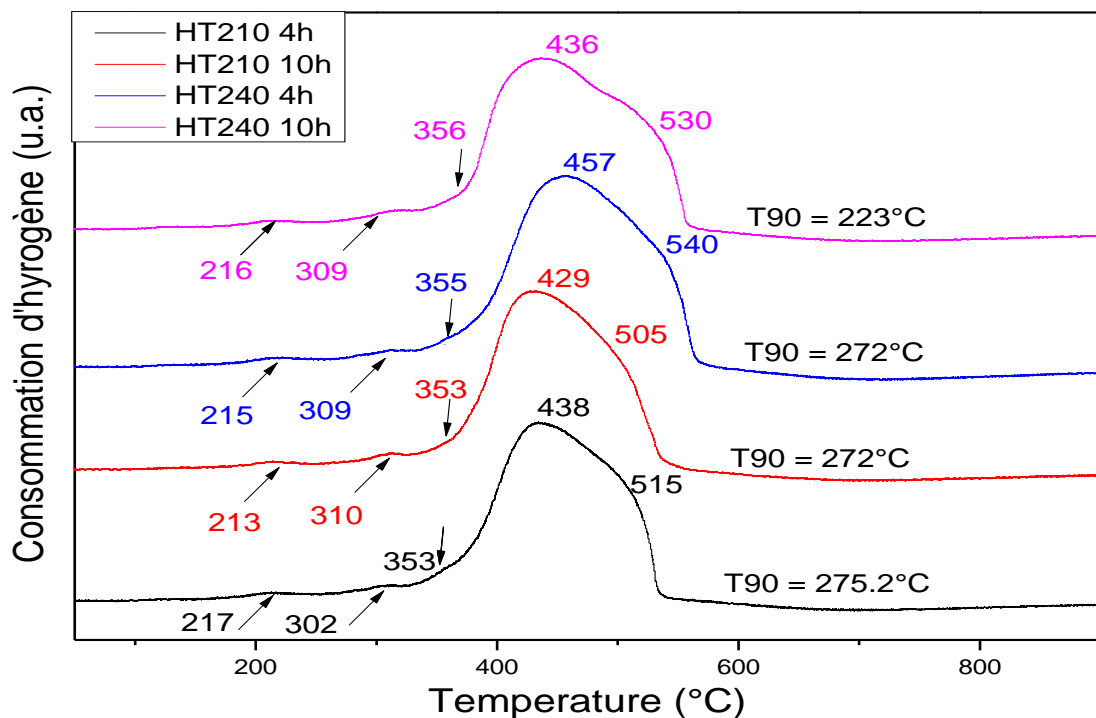


Figure III-33 : Profils RTP de quatre échantillons préparés par traitement hydrothermal de précurseurs nitrates, aux températures 210 et 240°C pour les temps de synthèse 4 et 10h.

### • Corrélation activité catalytique-propriétés

#### ❖ Propriétés structurales

La variation de la température d'isoconversion et de la taille de cristallite, en fonction du temps de synthèse, est représentée dans la figure III-34, pour les échantillons traités à  $240^\circ\text{C}$ . Les solides les plus réactifs (HT-240-2h et HT-240-10h) présentent les plus faibles tailles de cristallite. Ce résultat est similaire au précédent, obtenu pour les échantillons préparés à  $150^\circ\text{C}$ . La corrélation réactivité-taille de cristallite est donc confirmée, en procédant à une température et différents temps de traitement hydrothermal.

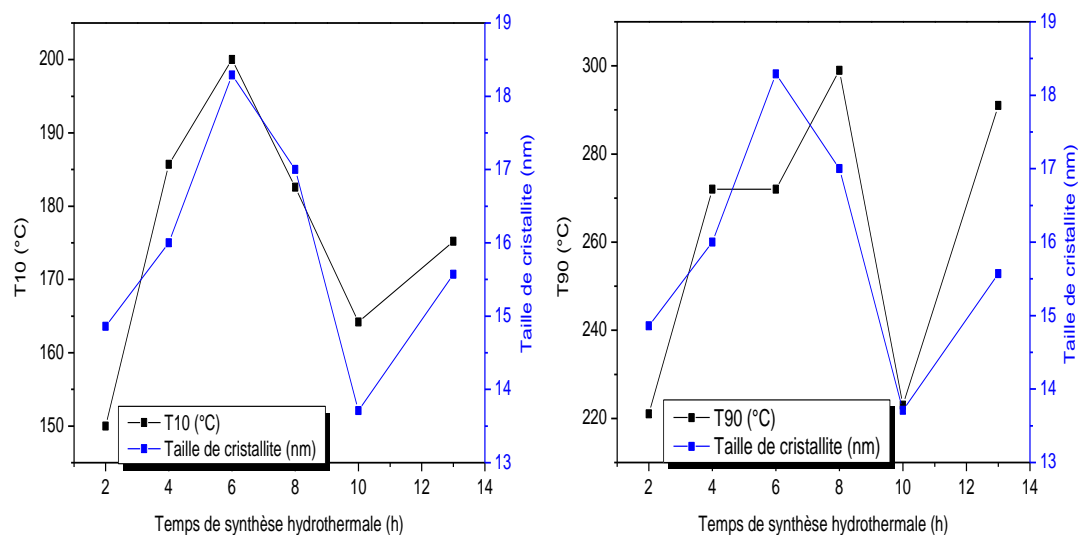


Figure III-34 : Variation de la température d'isoconversion et de la taille de cristallite, en fonction du temps de traitement hydrothermal, pour les solides obtenus via des précurseurs nitrates traités à  $240^\circ\text{C}$ .

En procédant à un temps constant de traitement hydrothermal et à des températures variées, la réactivité et la taille de cristallite ne sont pas en corrélation directe, de façon persistante, comme l'indiquent la figure III-35. Cependant, pour un faible taux de conversion, on remarque que les échantillons, de tailles de cristallite semblables, présentent des températures d'isoconversion de valeurs comparables.

Sur la base de cette étude, il semble qu'il n'est pas évident d'aboutir à une conclusion ferme quant à l'effet de la température hydrothermale sur la taille de cristallite, en corrélation avec la réactivité catalytique.

## Chapitre III Synthèse, activité catalytique et caractérisation de la ferrite de cobalt $\text{CoFe}_2\text{O}_4$

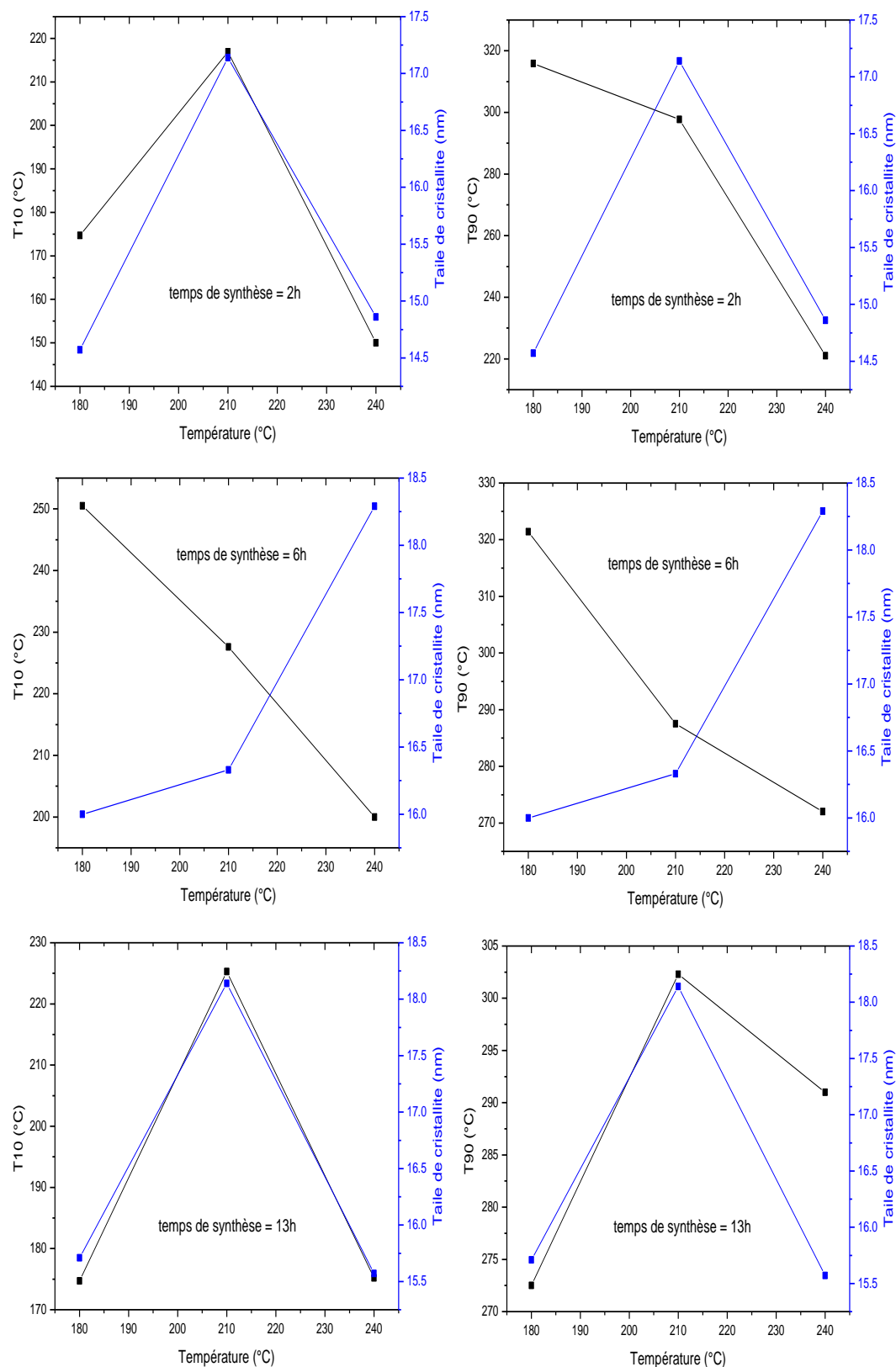


Figure III-35 : Variation de la température d'isoconversion et de la taille de cristallite, en fonction de la température du traitement hydrothermal.

## Chapitre III Synthèse, activité catalytique et caractérisation de la ferrite de cobalt $\text{CoFe}_2\text{O}_4$

---

### ❖ Propriétés redox

En reliant l'activité catalytique aux propriétés redox révélées par les résultats RTP, les constatations suivantes sont retenues :

✓ En considérant la même température de traitement hydrothermal, une meilleure activité catalytique est notée pour le catalyseur qui présente les plus faibles températures de réduction.

✓ En procédant à deux températures différentes et pour le même temps de traitement hydrothermal, le catalyseur obtenu à plus haute température s'avère le plus difficile à réduire mais aucune conclusion n'en découle à propos de l'activité catalytique.

✓ En opérant à des températures et temps différents, deux solides peuvent présenter une même activité catalytique et des températures de réduction différentes, c'est le cas des échantillons HT-210-10h et HT-240-4h.

✓ La réduction de l'espèce  $\text{CoO}$  a lieu pratiquement à la même température pour tous les solides considérés, les températures d'isoconversion sont en parallèle assez proches.

### ❖ Propriétés texturales

En consultant les résultats de l'analyse BET/BJH, aucune relation directe ne s'établit entre la réactivité des catalyseurs et leurs textures. Les matériaux HT-240-2h et HT-240-10h sont les plus réactifs, ils présentent des surfaces spécifiques similaires aux autres solides de la même série à l'exception de HT-240-13h. L'échantillon HT-180-4h présente l'aire spécifique la plus élevée parmi les valeurs rapportées, sa réactivité n'est pas conséquemment la meilleure.

## III.4. Discussion et conclusion

Au terme de cette étude sur la ferrite de cobalt, utilisée comme catalyseur dans la réaction de combustion de l'éthanol, il apparaît de façon claire que les conditions expérimentales adoptées pour la préparation des poudres catalytiques, influent étroitement sur les propriétés des matériaux élaborés.

La synthèse d'échantillons monophasiques de ferrite de cobalt, par la méthode de co-précipitation, nécessite un agent précipitant adéquat. Nous avons vu que la co-

### Chapitre III Synthèse, activité catalytique et caractérisation de la ferrite de cobalt $\text{CoFe}_2\text{O}_4$

---

précipitation, par l'hydroxyde d'ammonium, ne puisse être totale pour le fer et le cobalt. Contrairement à l'hydroxyde de sodium et l'acide oxalique qui permettent d'aboutir à des précurseurs stœchiométriques  $\text{Co/Fe} = 1/2$ . Dans ce cas, une étape de calcination sous air permet d'obtenir une phase spinelle  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  pure, mise en évidence par DRX et analyse MET. A l'inverse, un traitement hydrothermal de ces mêmes précurseurs, à différents temps et températures, mène à des échantillons multiphasiques constitués majoritairement de ferrite de cobalt.

Les résultats des tests catalytiques préconisent la préparation du  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  par co-précipitation de sels nitrates à la soude, on aboutit ainsi à des solides calcinés de plus grandes surfaces spécifiques impliquant de plus grandes réactivités. Ainsi, une bonne corrélation entre le comportement catalytique et les surfaces spécifiques a été établie. La substitution de l'étape de calcination par un traitement hydrothermal, ouvre une voie pour améliorer les performances catalytiques. Cependant, la température et le temps de séjour en autoclave, du précurseur considéré, sont deux facteurs imprévisibles quant à l'obtention de catalyseurs meilleurs. En effet, les échantillons traités en autoclave sont soumis à un mécanisme de solubilisation-cristallisation, dont la maîtrise n'est pas à la portée de nos moyens expérimentaux. Ce phénomène incontrôlable se répercute sur les propriétés structurales du matériau obtenu, de façon irrégulière. Ceci influe de la même manière, sur les propriétés catalytiques, impliquant ainsi une difficulté particulière quant à l'établissement d'une dépendance claire. Toutefois, en procédant à une température donnée et à différents temps, les solides les plus réactifs présentent les plus faibles tailles de cristallite, c'est d'ailleurs l'unique corrélation que nous avons pu établir.

L'étude de la réductibilité des échantillons calcinés de ferrite de cobalt, par analyse RTP, a permis de déduire que seule la séquence de réduction  $\text{CoO} \longrightarrow \text{Co}$  se manifeste à de faibles températures pour les catalyseurs les plus réactifs. Ceci a permis de conclure que la phase active, dans la réaction d'oxydation totale de l'éthanol, est l'espèce à base de cobalt.

D'après la recherche bibliographique que nous avons effectuée, la ferrite de

### Chapitre III Synthèse, activité catalytique et caractérisation de la ferrite de cobalt $\text{CoFe}_2\text{O}_4$

---

cobalt est un nouveau candidat pour catalyser la réaction de combustion de l'éthanol. Il est intéressant de comparer son activité catalytique à d'autres matériaux cités dans la littérature.

Les travaux récents de Rezlescu et al. [28] sont les premières données de la littérature quant à l'utilisation des ferrites spinelles  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  dans la réaction de combustion de l'éthanol ( $\text{M} = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Zn}$  et  $\text{Cd}$ ). D'après les résultats cités, les ferrites contenant un métal  $\text{M}$  de valence unique ( $\text{Zn}$  et  $\text{Cd}$ ) manifestent une réactivité inférieure à celles munies d'un métal à valence multiple ( $\text{Cu}$  et  $\text{Ni}$ ). Le caractère semi-conducteur des ferrites est à l'origine de cette conséquence ; il est déterminé par l'échange d'électrons entre le fer ferreux  $\text{Fe}^{2+}$  et le fer ferrique  $\text{Fe}^{3+}$ , engendrant ainsi une vacance en oxygène qui entraîne la formation de sites actifs dans une réaction d'oxydation. La formation de ces sites est d'autant plus favorisée dans le cas où le métal  $\text{M}$  est à valence multiple [29-30]. Le cobalt est justement à double valence,  $\text{Co(II)}$  et  $\text{Co(III)}$ , ce qui laisse prévoir une bonne réactivité pour la ferrite de cobalt utilisée pour catalyser une réaction d'oxydation. Le tableau III-13 regroupe les résultats de Rezlescu et al. et ceux obtenus dans le cadre de ce travail. Ce tableau contient aussi la température du début de conversion de l'éthanol, pour la réaction non catalysée (résultat reporté dans le chapitre II).

Tableau III-13 : Températures de début de conversion de l'éthanol via les ferrites spinelles : \* Rezlescu et al., \*\* Ce travail.

Catalyseur	Sans	$\text{CdFe}_2\text{O}_4$ *	$\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ *	$\text{NiFe}_2\text{O}_4$ *	$\text{CuFe}_2\text{O}_4$ *	$\text{CoFe}_2\text{O}_4$ **
Température de début de conversion de l'éthanol (°C)	360	360	360	280	250	150-200

La réactivité de la ferrite de cobalt s'annonce assez intéressante dans la réaction de combustion de l'éthanol ; un écart de 50-100°C est déjà constaté pour un début de conversion par rapport à  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ , une différence de 160-210°C est obtenue en comparaison avec la combustion non catalysée.

L'activité catalytique de la ferrite de cobalt s'avère, également, assez élevée en la comparant avec d'autres matériaux cités dans la littérature. La mise au point bibliographique de la combustion catalytique de l'éthanol, exposée dans le chapitre I,

## Chapitre III Synthèse, activité catalytique et caractérisation de la ferrite de cobalt $\text{CoFe}_2\text{O}_4$

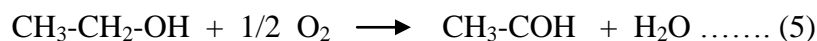
est résumée dans le Tableau III-14. Ce qui est remarquable, pour le catalyseur  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , c'est le saut de conversion obtenu en passant de la demi-conversion à la conversion totale ; 20°C seulement séparent les deux points.

Tableau III-14 : Températures d'isoconversion de l'éthanol via la ferrite de cobalt et d'autres matériaux relevés de la littérature.

Catalyseur	Masse du catalyseur (mg)	Température de début de conversion de l'éthanol (°C)	Température de demi-conversion de l'éthanol (°C)	Température de fin de conversion de l'éthanol (°C)
$\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [31]	300	100	160-200	220-260
La-Co-Fe-O [32]	300	-	200-250	-
Mn-Ni-O [33]	300	100-130	180	225-250
Mn-Fe-O [33]	300	100	150-175	225
$\text{LaCoO}_3$ [34]	100	140	210	260
$\text{CoFe}_2\text{O}_4$	200	150-200	200-250	220-270

En conclusion, il est permis d'affirmer la bonne réactivité de la ferrite de cobalt dans la réaction de combustion de l'éthanol. Cependant, une étude de sélectivité reste indispensable quant à la mise en évidence de la performance catalytique. Nous avons effectué des calculs de sélectivité et de rendement en produits d'oxydation partielle de l'éthanol, susceptibles de se former au cours de la réaction de l'éthanol avec l'oxygène. Les plus probables sont :

- ✓ L'oxydation de l'éthanol en acétaldéhyde :



- ✓ L'oxydation de l'éthanol en acide acétique



Pour tous les catalyseurs  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  testés, le pic secondaire détecté correspond à l'acétaldéhyde, il est assez appréciable dans le domaine de température des faibles conversions, il est plutôt infime aux températures de hautes conversions. Le

## Chapitre III Synthèse, activité catalytique et caractérisation de la ferrite de cobalt $\text{CoFe}_2\text{O}_4$

---

deuxième produit d'oxydation partielle est l'acide acétique, il est présent à de plus faibles quantités dans tout le domaine de température considéré.

A titre d'exemple, nous donnons dans les Tableaux III-15 et III-16, les résultats obtenus pour deux catalyseurs de réactivités distinctes. Ces valeurs sont reportées graphiquement, en fonction de la température de réaction, dans les figures III-36 et III-37. Les allures des courbes obtenues montrent que :

- ✓ Les deux catalyseurs présentent une sélectivité plus importante en acétaldéhyde qu'en acide acétique.
- ✓ La sélectivité en produits d'oxydation partielle est plus grande pour le catalyseur le plus réactif (CP-N-Na-600), dans le domaine de température des faibles conversions.
- ✓ Les rendements en produits secondaires  $\text{CH}_3\text{COH}$  et  $\text{CH}_3\text{COOH}$  tendent vers zéro en approchant la conversion totale de l'éthanol.

Tableau III-15 : Valeurs des conversions de l'éthanol (X (%)), sélectivités (S (%)) et rendements (R (%)) en acétaldéhyde  $\text{CH}_3\text{COH}$ .

Catalyseur Température de la réaction (°C)	CP-N-Na-600			CP-N-NH-600		
	X (%)	S(%)	R (%)	X (%)	S (%)	R (%)
200	2.9	17.069	0.495	0.8	13.728	0.109
225	12.1	8.273	1.001	2.5	10.450	0.261
250	31.1	2.374	0.795	5.5	8.423	0.463
275	99.7	0.798	0.738	10.5	5.354	0.562
300	99.9	0.004	0.005	21.6	3.315	0.716
325	-	-	-	34	0.798	0.271
350	-	-	-	94.7	0.051	0.048
375	-	-	-	99.8	0.003	0.004

## Chapitre III Synthèse, activité catalytique et caractérisation de la ferrite de cobalt $\text{CoFe}_2\text{O}_4$

Tableau III-16 : Valeurs des sélectivités (S (%)) et rendements (R (%)) en acide acétique  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

Catalyseur	CP-N-Na-600		CP-N-NH-600	
	Sélectivité	Rendement	Sélectivité	Rendement
200	10.100	0.293	0.001	0.0006
225	3.315	0.401	5.089	0.127
250	2.015	0.627	9.457	0.520
275	0.489	0.488	2.374	0.249
300	0.0002	0.0005	0.925	0.199
325	-	-	0.797	0.271
350	-	-	0.114	0.108
375	-	-	0.003	0.001

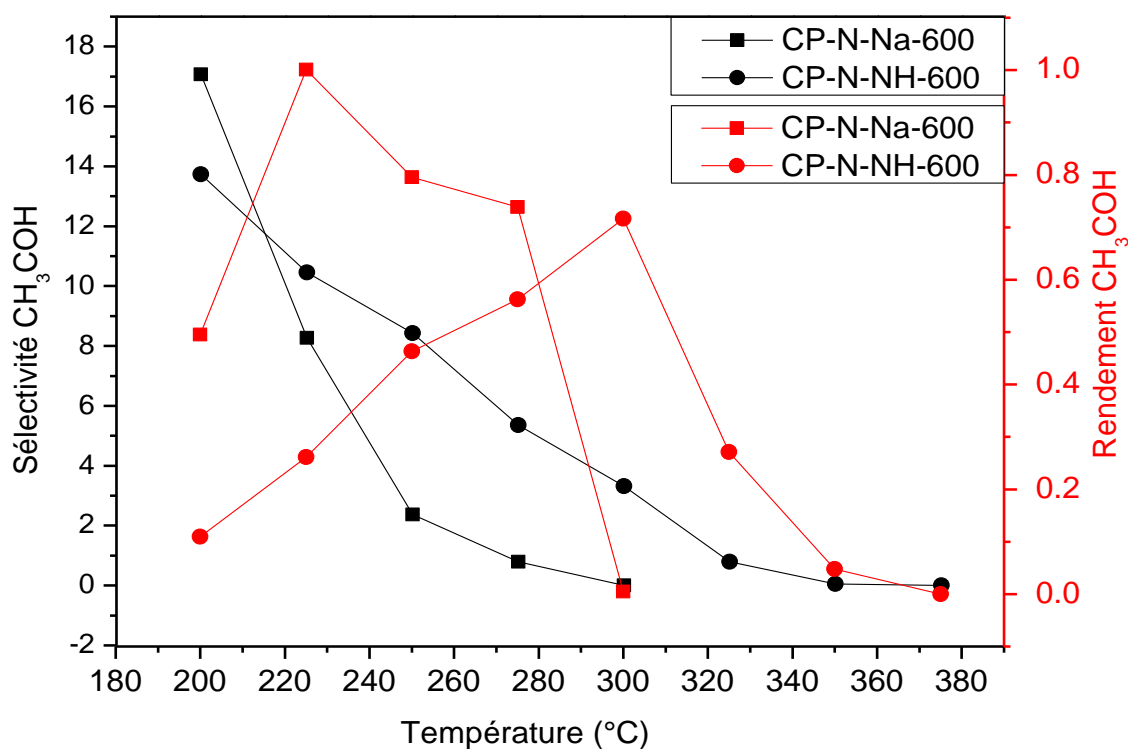


Figure III-36 : Variation de la sélectivité et rendement en acétaldéhyde en fonction de la température de la réaction.

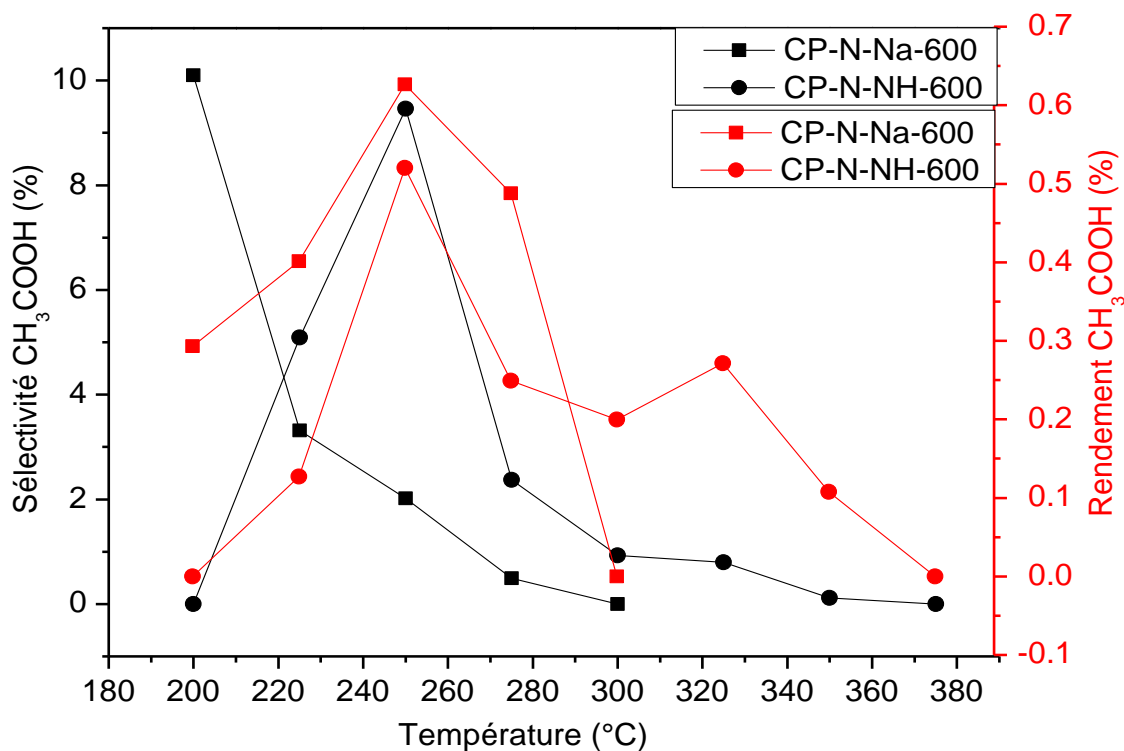


Figure III-37 : Variation de la sélectivité et rendement en acide acétique en fonction de la température de la réaction.

En conclusion, l'adaptation de la ferrite de cobalt à la combustion catalytique de l'éthanol est favorable ; une conversion totale est atteinte à des températures relativement basses avec des rendements négligeables en produits d'oxydation partielle. Il serait éventuellement possible d'améliorer la réactivité en faisant varier le rapport Fe/Co ou en considérant un dopage adéquat. Comme première initiative, une étude sur les matériaux  $\text{Co}_x\text{Fe}_{(3-x)}\text{O}_4$  ( $x = 0, 2, 3$ ) fera l'objet du chapitre suivant.

### Références bibliographiques

- [1] V.P. Svyatokhina, O.Yu. Isaeva, S.V. Pestrikov, N. N. Krasnogorskaya, Russ. J. Appl. Chem. 76 (2003) 320.
- [2] L. Zhao, H. Yang, Y. Cui, X. Zhao, S. Feng, J. Mater. Sci. 42 (2007) 4110.
- [3] A.C.C. Tseung, D.R. Goldstein, J. Mater. Sci. 7 (1972) 1383.
- [4] H. Wang, J. Huang, L. Ding, C. Wang, Y. Han, Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed. Apr. 2011.

### Chapitre III Synthèse, activité catalytique et caractérisation de la ferrite de cobalt $\text{CoFe}_2\text{O}_4$

---

- [5] A. Pui, D. Gherca, G. Carja, Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures 6 (2011) 1783.
- [6] S. Pauline, A. Persis Amaliya, Arch. Appl. Sci. Res. 3 (2011) 213.
- [7] J. E. Amonette, D. Rai, Clays Clay Miner. 38 (1990) 129.
- [8] Z. Liu, R. Ma, M. Osada, K. Takada, T. Sasaki, J. Am. Chem. Soc. 127 (2005) 13869.
- [9] M.A. Gabal, A.A. El-Bellihi, S.S. Ata-Allah, Mater. Chem. Phys. 81 (2003) 84.
- [10] A. Wladimirsky, D. Palacios, M.C. D'Antonio, A.C. González-Baró, E.J. Baran, The Journal of the Argentine Chemical Society 98 (2011) 71.
- [11] L. Ren, P. Wang, Y. Han, C. Hua, B. Wei, Chem. Phys. Lett. 476 (2009) 78.
- [12] G.V. Bazuev, O.I. Gyrdasova, I.G. Grigorov, O.V. Koryakova, Inorg. Mater. 41 (2005) 288.
- [13] D. Roth, P. Gélin, M. Primet, E. Tena, Appl. Catal., 203 (2000) 37.
- [14] O.I. Gyrdasova, G.V. Bazuev, I.G. Grigorov, O.V. Koryakova, Inorg. Mater. 42 (2006) 1126.
- [15] R. Alvero, A. Bernal, I. Carrizosa, A. Justo, J.A. Odriozola, J.M. Trillo, Journal of Less Common Metals 112 (1985) 347.
- [16] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, Pure & Appl. Chem. 57 (1985) 603.
- [17] D.A.M. Monti, A. Baiker, J. Catal. 83 (1983) 323.
- [18] P. Malet, A. Caballero, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 84 (1988) 2369.
- [19] A. Biabani-Ravandi, M. Rezaei, Z. Fattaha, Process Safety and Environmental Protection 91 (2013) 489.
- [20] D. Potoczna-Petru, L. Kepinski, Catal. Lett. 73 (2001) 41.
- [21] Y. Lv, Y. Li, W. Shen, Catal. Commun. 42 (2013) 116.
- [22] J. Zielinski, I. Zglinicka, L. Znak, Z. Kaszkur, Appl. Catal., A 381 (2010) 191.
- [23] M.E. Pérez Bernal, R.J. Ruano Casero, V Rives, Ceram. Silik. 48 (2004) 145.
- [24] Ya. I. Belyi, A. V. Zaichuk, Glass Ceram., 62 (2005) 290.
- [25] V.K. LaMer, R.H. Dinegar, J. Am. Chem. Soc. 72 (1950) 4847.
- [26] A.J.H.M. Kock, H.M. Fortuin, J.W. Geus, J. Catal. 96 (1985) 261.
- [27] W. F. de Souza, I. R. Guimaraes, L.C.A. Oliveira, M. C. Guerreiro, A.L.N. Guarieiro, K.T.G. Carvalho, J. Mol. Catal. A: Chem. 278 (2007) 145.

### Chapitre III Synthèse, activité catalytique et caractérisation de la ferrite de cobalt $\text{CoFe}_2\text{O}_4$

---

- [28] N. Rezlescu, E. Rezlescu, P.D. Popa, E. Popovici, C. Doroftei, M. Ignat, Mater. Chem. Phys. 137 (2013) 922.
- [29] D.R. Patil, B.K. Chouguleb, Mater. Chem. Phys. 117 (2009) 35.
- [30] P.P. Hankare, K.R. Sanadi, K.M. Garadkar, D.R. Patil, I.S. Mulla, J. Alloys Compd. 553 (2013) 383.
- [31] F. G. Duran, B. P. Barbero, L. E. Cadus, C. Rojas, M. A. Centeno, J. A. Odriozola, Appl. Catal., B 92 (2009) 194.
- [32] N. A. Merino, B. P. Barbero, P. Ruiz, L. E. Cadús, J. Catal. 240 (2006) 245.
- [33] M.R. Morales, B. P. Barbero, L.E. Cadus, Appl. Catal., B 74 (2007) 1.
- [34] B. Białobok, J. Trawczynski, W. Mista, M. Zawadzki, Appl. Catal., B 72 (2007) 395.

**Chapitre IV : Synthèse,  
activité catalytique et  
caractérisation des solides**



## Chapitre IV : Synthèse, activité catalytique et caractérisation des solides $\text{Co}_x\text{Fe}_{(3-x)}\text{O}_4$ ( $x=0, 2, 3$ )

---

### IV.1. Introduction

Nous exposons, dans ce chapitre, le travail réalisé sur la magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , l'oxyde de cobalt  $\text{Co}_3\text{O}_4$  et la cobaltite de fer  $\text{FeCo}_2\text{O}_4$ . Ces structures spinelles, d'une stabilité thermique moindre que la ferrite de cobalt  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , sont caractérisées par une distribution cationique répartie différemment entre les sites tétraédriques et octaédriques. Les ions  $\text{Co}^{3+}$ , de rayon ionique  $R_i = 0.63 \text{ \AA}$ , des sites octaédriques de l'oxyde de cobalt  $\text{Co}^{2+}[\text{2Co}^{3+}]\text{O}_4$  sont remplacés par les ions  $\text{Fe}^{3+}$  ( $R_i = 0.67 \text{ \AA}$ ) dans la cobaltite de fer  $\text{Co}^{2+}[\text{Co}^{3+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4$ . De même, les ions  $\text{Co}^{2+}$  ( $R_i = 0.82 \text{ \AA}$ ) de la ferrite de cobalt  $\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{3+}\text{Co}^{2+}]\text{O}_4$  substituent les ions  $\text{Fe}^{2+}$  ( $R_i = 0.78 \text{ \AA}$ ) de la magnétite  $\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{2+}]\text{O}_4$ . Les valeurs très voisines des rayons ioniques de ces cations métalliques permettent cette substitution aisée et l'obtention de ces solutions solides.

Les matériaux ont été préparés en utilisant les sels précurseurs et les agents précipitant énumérés dans le chapitre précédent. Nous donnons les résultats obtenus pour les solides calcinés et ceux préparés par traitement hydrothermal, à savoir les réactivités catalytiques ainsi que les caractérisations.

### IV.2. Synthèse par co-précipitation

La préparation des solides  $\text{Co}_x\text{Fe}_{(3-x)}\text{O}_4$  ( $x=0, 2, 3$ ) a été réalisée par co-précipitation des sels précurseurs chlorures ou nitrates, en milieu aqueux alcalin  $\text{NaOH}$  et/ou  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

#### VI.2.1. La magnétite $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ( $x=0$ )

Les données de la littérature, relative à la synthèse de la magnétite via la méthode de co-précipitation, affirment que cet oxyde a la propriété de se former à température ambiante comme rapporté dans le chapitre I. Dans ce travail, la magnétite a été obtenue par co-précipitation simultanée de sels chlorures ferreux et ferriques (rapport molaire 1/2) par :

✓ L'hydroxyde de sodium  $\text{NaOH}$  ; la co-précipitation est menée à température ambiante, sous agitation magnétique et sous un flux d'argon pour empêcher l'oxydation des ions ferreux en ions ferriques. La suspension formée est

## **Chapitre IV : Synthèse, activité catalytique et caractérisation des solides $\text{Co}_x\text{Fe}_{(3-x)}\text{O}_4$ ( $x=0, 2, 3$ )**

---

filtrée, abondamment lavée à l'eau bidistillée et séchée à 80°C. Le solide obtenu est finement broyé et désigné par la notation CP-Fe-Na.

✓ L'hydroxyde d'ammonium  $\text{NH}_4\text{OH}$ , en adoptant la procédure citée ci-dessus, la poudre résultante est notée CP-Fe-NH.

### **VI.2.2. L'oxyde de cobalt $\text{Co}_3\text{O}_4$ ( $x=3$ )**

Les précurseurs de l'oxyde de cobalt  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ont été préparés en précipitant les ions  $\text{Co}^{2+}$  de sel nitrate par l'hydroxyde de sodium en solution aqueuse. La précipitation a été réalisée à température ambiante (échantillon PF-Co-Na) et à 70°C (échantillon PC-Co-Na). Ces solides ont été calcinés à 500°C sous air atmosphérique, ils sont notés PF-Co-Na-500 et PC-Co-Na-500.

### **VI.2.3. la cobaltite de fer $\text{FeCo}_2\text{O}_4$ ( $x=2$ )**

La synthèse du spinelle  $\text{FeCo}_2\text{O}_4$  a été diversifiée en terme d'agents précipitant afin d'examiner l'effet de chacun sur la formation de cette solution solide bien différente de celle de la ferrite de cobalt  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Vu la disponibilité rare des sels de cobalt III, nous avons utilisé les sels nitrates de Co(II) et Fe(III) pour la co-précipitation en milieu alcalin et les sels chlorures de Co(II) et Fe(II) pour la préparation du précurseur oxalate. En fixant le rapport molaire des ions métalliques Fe/Co égal à 1/2, les mêmes étapes décrites précédemment (synthèse de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  par co-précipitation à 70°C) ont été suivies. Les solides obtenus ont été désignés par les notations CP'-N-Na-X, CP'-N-NH-X et CP'-Cl-OX-X ; ils correspondent respectivement à l'utilisation des agents précipitant NaOH,  $\text{NH}_4\text{OH}$  et  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , les notations N et Cl désignent les sels précurseurs nitrate et chlorure respectivement, X étant la température de calcination.

### **IV.3. Synthèse en autoclave**

La magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et l'oxyde de cobalt  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ont été synthétisés par traitement hydrothermal des co-précipités obtenus via les sels chlorures et nitrates respectivement, en milieu alcalin NaOH et à température ambiante. Les conditions expérimentales ont été fixées à une température de 150°C et un temps de séjour de 2 heures en autoclave pour la magnétite, le solide obtenu est noté HT-Fe-Na. La

## **Chapitre IV : Synthèse, activité catalytique et caractérisation des solides $\text{Co}_x\text{Fe}_{(3-x)}\text{O}_4$ ( $x=0, 2, 3$ )**

---

synthèse de l'oxyde de cobalt a été effectuée dans deux conditions expérimentales ; 150°C, 2h (échantillon HT150-Co-Na) et 240°C, 10h (échantillon HT240-Co-Na).

La synthèse du spinelle  $\text{FeCo}_2\text{O}_4$ , par traitement hydrothermal, n'a pas fait l'objet d'un travail détaillé dans le cadre de cette thèse. En fait, vu les résultats obtenus lors de la préparation de cet oxyde par la méthode de co-précipitation suivie d'une calcination, il semble que l'adoption de la voie hydrothermale serait un travail de longue haleine qui pourrait faire l'objet d'une perspective d'avenir que nous essayerons de développer dans le cadre d'un autre travail. Cette ambition s'est accrue plus après avoir constaté que l'échantillon de cobaltite de fer (échantillon HT'-N-2h), préparé par traitement hydrothermal à 150°C pendant 2h, d'un co-précipité de sels nitrate par la soude, a manifesté une performance catalytique importante en réaction de combustion de l'éthanol.

### **IV.4. Etude de l'activité catalytique**

- **La cobaltite de fer**

Les tests catalytiques, relatifs au système  $\text{FeCo}_2\text{O}_4$ , ont été effectués pour les solides préparés par co-précipitation d'hydroxydes et calcinés aux températures 500-800° et également pour l'échantillon HT'-N-2h. Les taux de conversion obtenus, via les solides calcinés, sont représentés dans les figures IV-1a et IV-1b. Ces derniers présentent la plus haute performance pour une température de calcination de 600°C.

## Chapitre IV : Synthèse, activité catalytique et caractérisation des solides $\text{Co}_x\text{Fe}_{(3-x)}\text{O}_4$ ( $x=0, 2, 3$ )

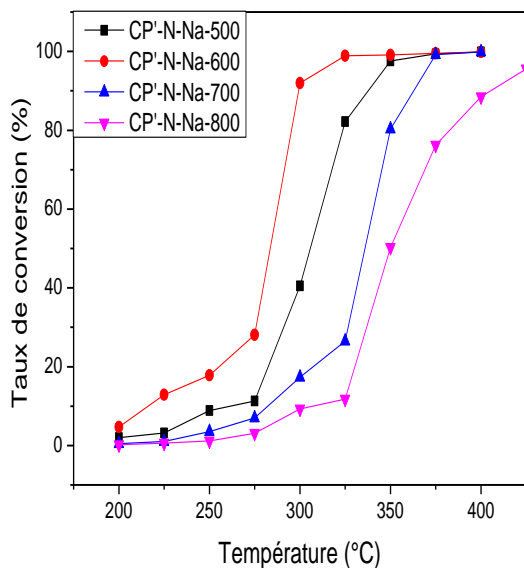


Figure IV-1a : variation du taux de conversion de l'éthanol via les solides de cobaltite de fer préparés par co-précipitation à la soude.

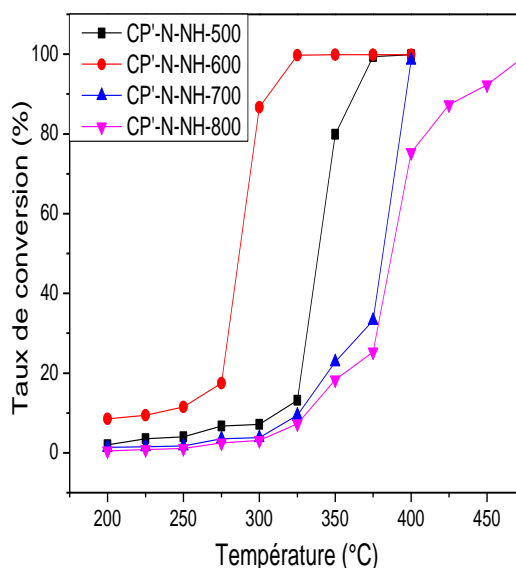


Figure IV-1b : variation du taux de conversion de l'éthanol via les solides de cobaltite de fer préparés par co-précipitation à l'ammoniaque.

La figure IV-2 illustre l'influence de l'agent précipitant et de la méthode de préparation sur la réactivité des échantillons de cobaltite de fer. Deux résultats en découlent :

- ✓ Le solide issu d'une co-précipitation par la soude présente une activité catalytique légèrement meilleure que son analogue préparé via  $\text{NH}_4\text{OH}$ .
- ✓ L'échantillon préparé par traitement hydrothermal s'avère le plus réactif.

## Chapitre IV : Synthèse, activité catalytique et caractérisation des solides $\text{Co}_x\text{Fe}_{(3-x)}\text{O}_4$ ( $x=0, 2, 3$ )

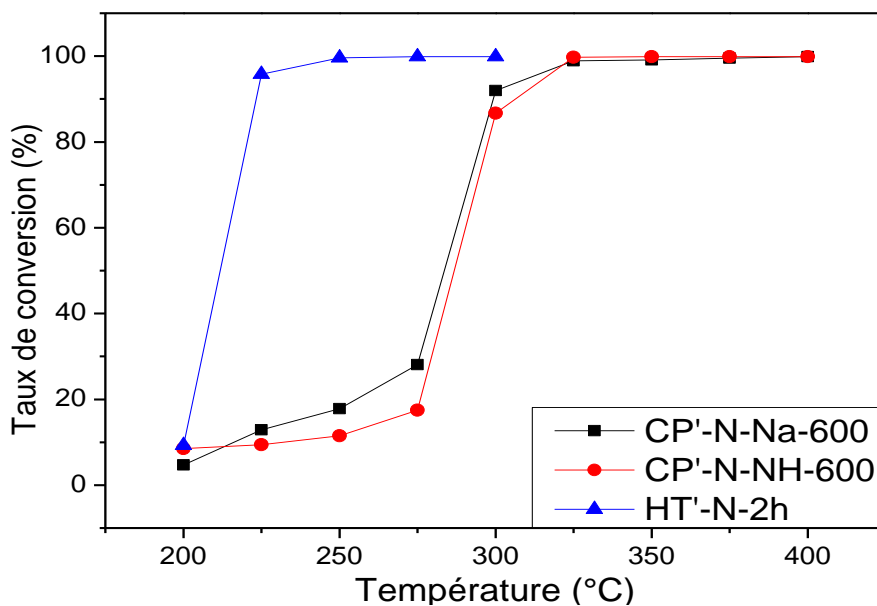


Figure IV-2 : Effet de l'agent précipitant et de la méthode de préparation sur le taux de conversion de l'éthanol via les échantillons de cobaltite de fer.

### • La magnétite et l'oxyde de cobalt

L'espèce  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  n'est pas un agent catalyseur adéquat en réaction d'oxydation, étant donné sa susceptibilité de subir elle-même une oxydation en présence d'oxygène surtout sous l'effet d'un chauffage. Cependant, les échantillons de magnétite préparés ont été testés, dans la réaction de combustion de l'éthanol, dans le but de comparer leurs activités catalytiques à celles des échantillons d'oxyde de cobalt  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Cette approche nous a permis de confirmer l'espèce active dans les oxydes mixtes fer-cobalt. A titre de comparaison, nous avons représenté les courbes de conversion de l'éthanol, obtenues via les oxydes simples et mixtes préparés par co-précipitation d'une part et par traitement hydrothermal d'autre part. Cette comparaison est consignée dans les figures IV-3 et IV-4 respectivement.

## Chapitre IV : Synthèse, activité catalytique et caractérisation des solides $\text{Co}_x\text{Fe}_{(3-x)}\text{O}_4$ ( $x=0, 2, 3$ )

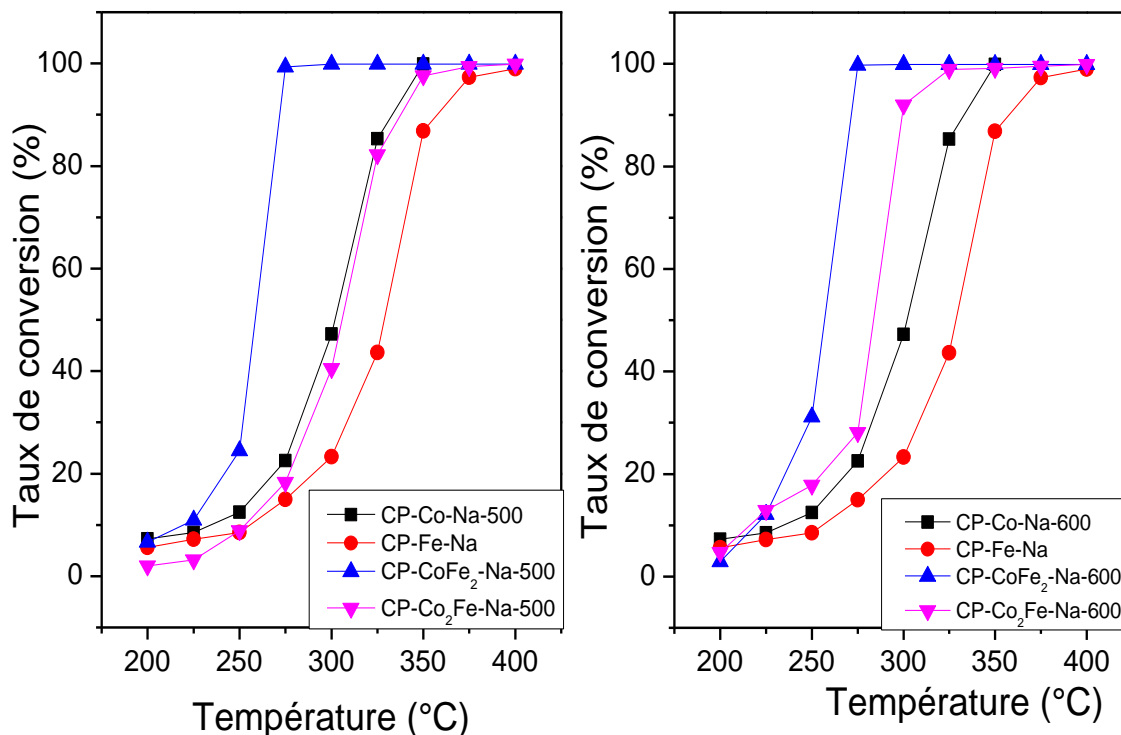


Figure IV-3 : Variation du taux de conversion de l'éthanol via les oxydes simples et mixtes, à base de fer et de cobalt, préparés par co-précipitation et calcinés à 500-600°C.

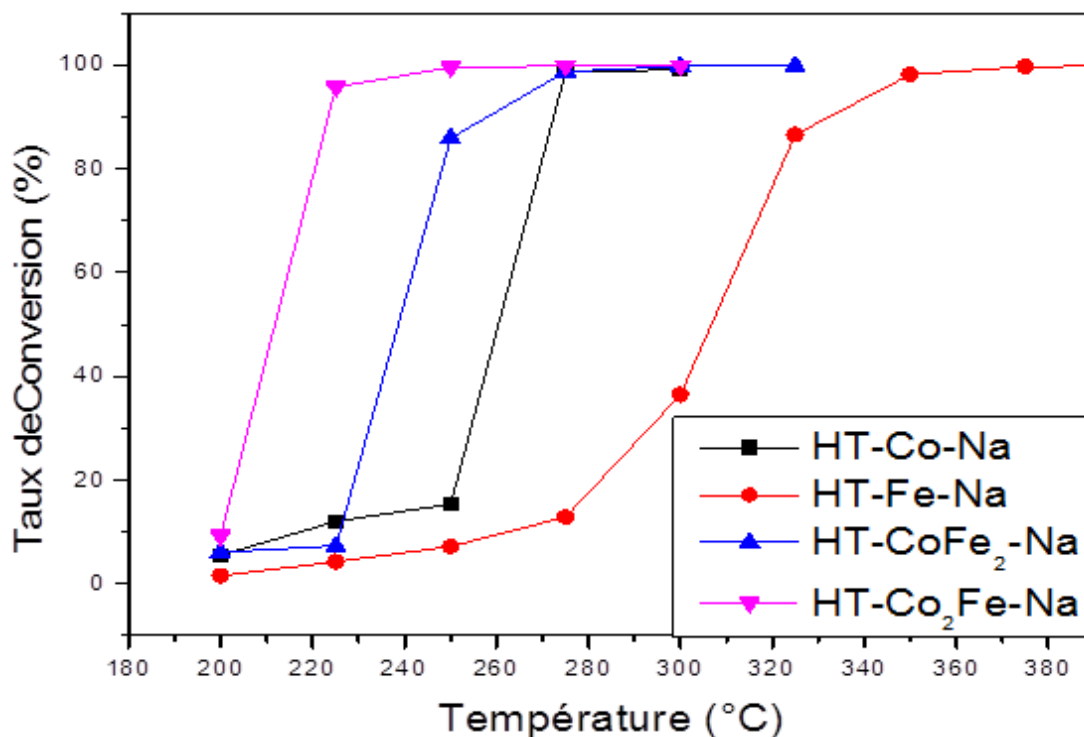


Figure IV-4 : Variation du taux de conversion de l'éthanol via les oxydes simples et mixtes, à base de fer et de cobalt, préparés par traitement hydrothermal à (150°C, 2h).

## Chapitre IV : Synthèse, activité catalytique et caractérisation des solides $\text{Co}_x\text{Fe}_{(3-x)}\text{O}_4$ ( $x=0, 2, 3$ )

---

Les résultats obtenus impliquent les conclusions suivantes :

- ✓ Les oxydes mixtes manifestent une activité catalytique nettement meilleure que les oxydes simples.
- ✓ L'échantillon de cobaltite de fer calciné à 500°C présente une activité catalytique pratiquement identique à celle de l'oxyde  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , alors que la réactivité du solide analogue, calciné à 600°C, est intermédiaire entre la ferrite de cobalt et l'oxyde de cobalt.
- ✓ La synthèse hydrothermale permet d'obtenir des catalyseurs plus réactifs quel que soit l'oxyde considéré.
- ✓ L'activité catalytique du solide à base de cobalt,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , est nettement plus importante que le catalyseur à base de fer ; la magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .
- ✓ La réactivité du solide HT- $\text{Co}_2\text{Fe-Na}$  est plus importante que celle du catalyseur HT- $\text{CoFe}_2\text{-Na}$ , contrairement aux analogues co-précipités et calcinés. Ce résultat est intéressant à exploiter en élargissant l'étude à des conditions opératoires variées du traitement hydrothermal. Ceci peut faire l'objet d'une perspective d'avenir.

L'ensemble des résultats soutirés permet d'affirmer que le cobalt est l'espèce active dans les systèmes spinelles considérés, cette conclusion est en accord avec les résultats RTP rapportés par la littérature et obtenus dans ce travail. En effet, les ions de cobalt se réduisent à des températures plus basses que les ions de fer, ce qui confère à un catalyseur à base de cobalt, la propriété d'être plus performant en réaction d'oxydation, qu'un catalyseur à base de fer. Cependant, l'amélioration de l'activité catalytique observée en passant de l'oxyde  $\text{Co}_3\text{O}_4$  aux espèces mixtes Fe-Co-O, est certainement reliée au caractère semi-conducteur de ces systèmes. Ce caractère est déterminé par l'échange d'électrons entre le fer ferreux  $\text{Fe}^{2+}$  et le fer ferrique  $\text{Fe}^{3+}$ , cet échange est plus prononcé dans le cas où le métal M est à valence multiple [1]. C'est le cas du cobalt ; l'ion  $\text{Co}^{2+}$  est habilité à passer à l'état  $\text{Co}^{3+}$ , engendrant ainsi une vacance en oxygène qui entraîne la formation de sites actifs dans une réaction d'oxydation [2].

### IV.5. Caractérisation des catalyseurs

- **La magnétite**

## Chapitre IV : Synthèse, activité catalytique et caractérisation des solides $\text{Co}_x\text{Fe}_{(3-x)}\text{O}_4$ ( $x=0, 2, 3$ )

Les échantillons CP-Fe-Na, CP-Fe-NH et HT-Fe-Na ont été caractérisés par diffraction des rayons X, analyse BET et Réduction à Température Programmée.

La figure IV-5 illustre les diffractogrammes des trois échantillons préparés. Ces derniers présentent des lignes de diffraction correspondantes à la phase spinelle  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , aucune phase secondaire n'est clairement détectée par diffraction des rayons X, mais la présence de petites quantités d'autres espèces ne peut être totalement exclue.

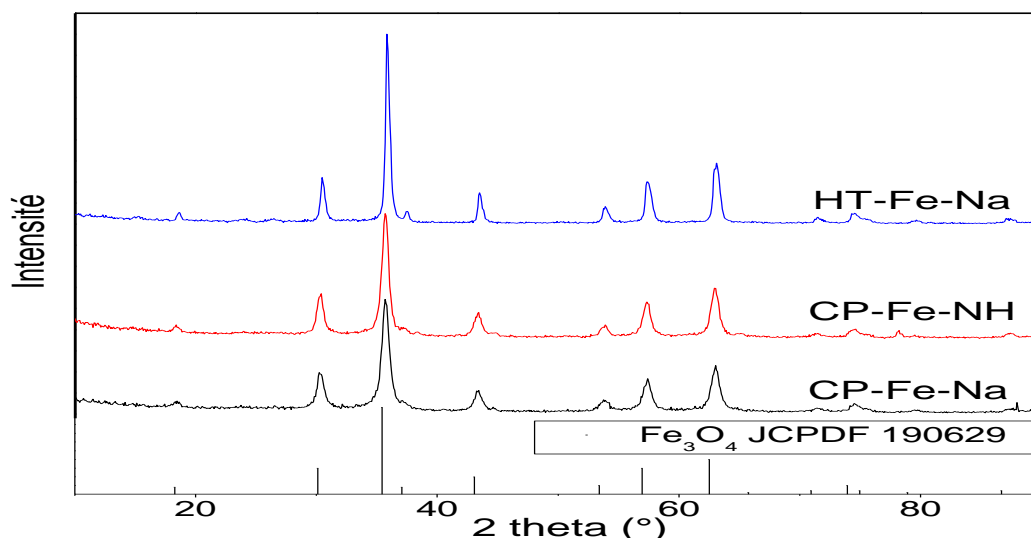


Figure IV-5 : Diffractogrammes des échantillons de magnétite obtenus par coprécipitation et traitement hydrothermal.

La croissance cristalline de la magnétite semble dépendre étroitement de la méthode de préparation comme l'indiquent les valeurs calculées des tailles de cristallite et paramètres de maille reportés dans le tableau IV-1.

Tableau IV-1 : Tailles de cristallite et paramètres de maille des échantillons de magnétite.

Echantillon	$\text{Fe}_3\text{O}_4$ JCPDF 190629	CP-Fe-Na	CP-Fe-NH	HT-Fe-Na
Taille de cristallite (nm)	-	13.05	14.41	24.75
Paramètre de maille (Å)	8.396	8.320	8.394	8.320

## Chapitre IV : Synthèse, activité catalytique et caractérisation des solides $\text{Co}_x\text{Fe}_{(3-x)}\text{O}_4$ ( $x=0, 2, 3$ )

La valeur du paramètre de maille (8.320 Å), pour les solides préparés via NaOH, est considérablement écartée de la valeur théorique de la structure cubique de la magnétite (8.396 Å). Ceci mène à supposer que les solides CP-Fe-Na et HT-Fe-Na présentent une structure riche en oxygène et donc une présence relativement plus abondante des ions  $\text{Fe}^{3+}$ , par rapport à la structure théorique. L'analyse EDAX de l'échantillon co-précipité par NaOH, dont les résultats sont reportés dans la figure IV-6, permet de vérifier l'exactitude de cette supposition. En effet, le solide CP-Fe-Na présente une composition plus riche en oxygène que l'oxyde spinelle magnétite comme indiqué dans le tableau IV-2.

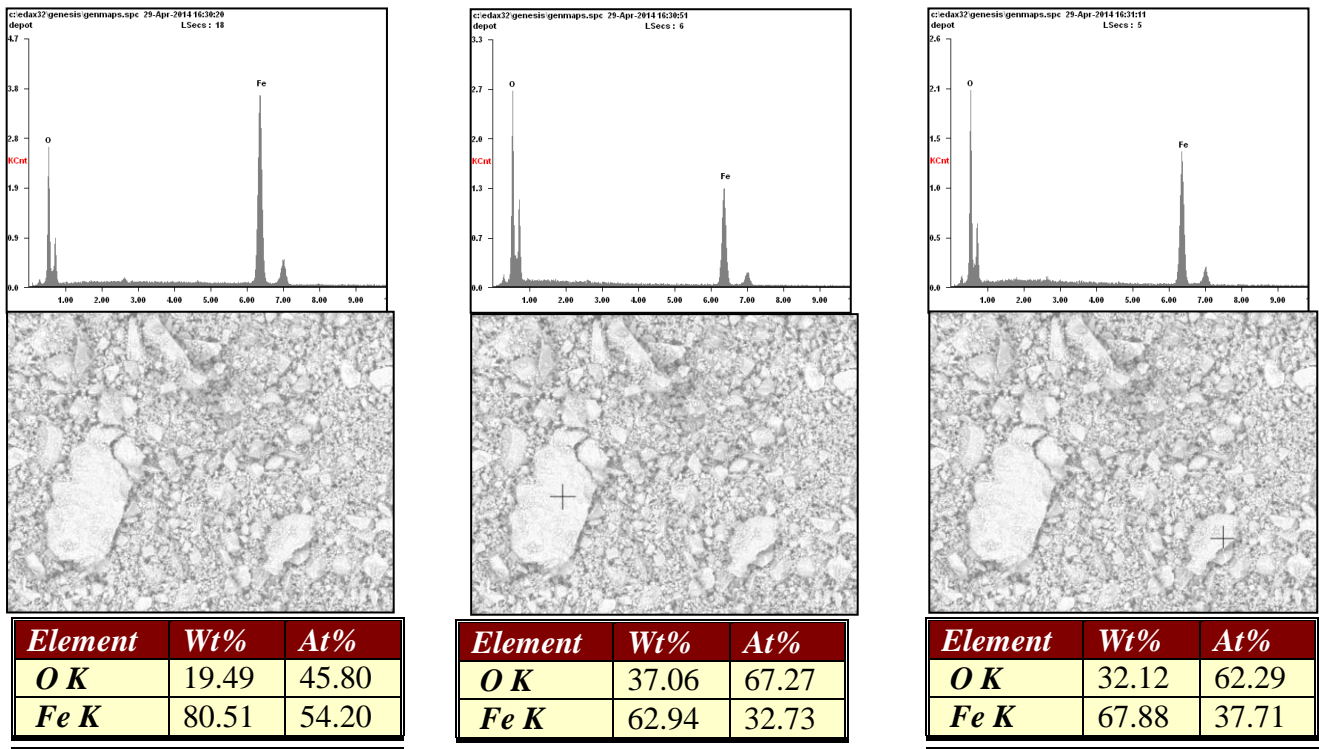


Figure IV-6 : Résultats MEB/EDAX pour le solide préparé par coprécipitation avec NaOH.

Tableau IV-2 : Composition atomique moyenne du solide CP-Fe-Na, estimée par analyse EDAX, en comparaison avec la composition théorique de la magnétite

Element	O K	Fe K
At% théorique (magnétite)	57.14	42.86
At% expérimental CP-Fe-Na	58.45	41.55

## Chapitre IV : Synthèse, activité catalytique et caractérisation des solides $\text{Co}_x\text{Fe}_{(3-x)}\text{O}_4$ ( $x=0, 2, 3$ )

Les profils RTP, représentés sur la figure IV-7, exhibent la présence de pics de réduction révélant la présence de divers composés dans les trois échantillons. Pour pouvoir identifier ces pics de réduction, nous avons eu recours aux données de la littérature relatives à la synthèse des oxyhydroxydes de fer et leur analyse par RTP.

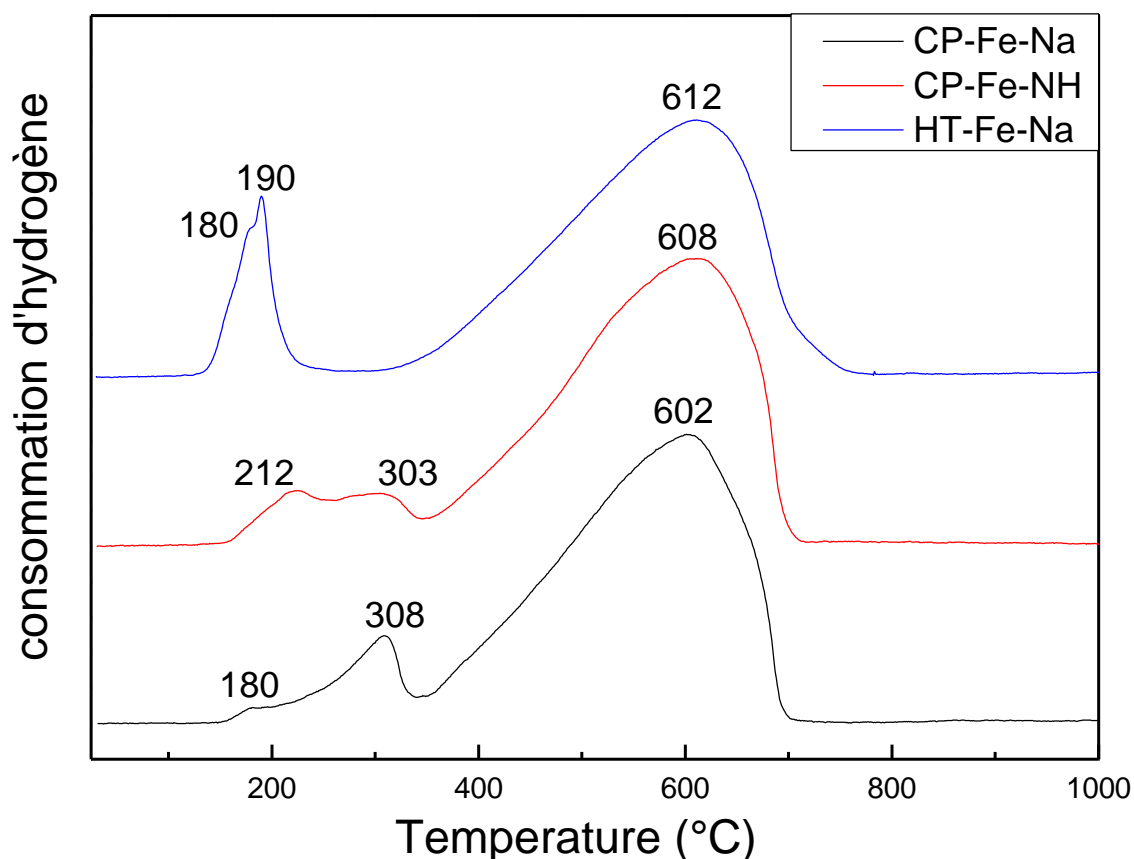


Figure IV-7 : Profils RTP des échantillons de magnétite.

La méthode de Davis [3] adaptée par Rancourt [4] utilise le sel de fer III précipité par NaOH, sous atmosphère d'azote, pour la synthèse de la ferrihydrite 2 lignes ( $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ). Ce mode opératoire est similaire à la synthèse de l'échantillon CP-Fe-Na, ce dernier contiendrait probablement un taux important de ferrihydrite.

Atkinson and coll. [5] préconisent un vieillissement de la suspension 'sel de fer III + KOH' à 60°C pendant 24h, pour la formation de la goéthite  $\alpha\text{-FeOOH}$ . Ceci pourrait indiquer une présence de l'espèce goéthite dans la préparation HT-Fe-Na.

## Chapitre IV : Synthèse, activité catalytique et caractérisation des solides $\text{Co}_x\text{Fe}_{(3-x)}\text{O}_4$ ( $x=0, 2, 3$ )

---

La synthèse de la lépidocrocite ( $\gamma\text{-FeOOH}$ ) a fait l'objet des travaux de Schwertmann et Thalmann [6] et Rancourt [4]; ces auteurs recommandent l'utilisation d'une solution d'ammoniaque, comme agent précipitant du sel de fer, pour l'obtention de l'espèce  $\gamma\text{-FeOOH}$ . Cette entité ferrait donc partie du solide CP-Fe-NH.

L'interprétation des résultats RTP, résumée dans le tableau IV-3, est basée sur les déductions précédemment citées ainsi que les données bibliographiques portant sur l'analyse RTP des oxyhydroxydes de fer [7-11]. Les résultats rapportés montrent que le rapport ( $\text{H}_2$  exp. /  $\text{H}_2$  théor.) est supérieur à l'unité, ce qui suggère une étape supplémentaire de réduction que nous attribuons aux phases secondaires présentes dans les échantillons analysés. En plus de la phase magnétite, la présence des espèces ferrihydrite et goethite se manifeste dans l'échantillon CP-Fe-Na, la ferrihydrite et la lépidocrocite dans la poudre de Fe-CP-NH, la goethite et la lépidocrocite dans la préparation hydrothermale. En outre, il est constaté que le pic de réduction de la magnétite est déplacé vers une température plus élevée dans le cas de l'échantillon HT-Fe-Na, impliquant une réduction plus difficile. Ce résultat est en accord avec les données DRX. Cette difficulté est attribuée à la taille de cristallite relativement plus grande pour HT-Fe-Na, comme indiqué dans le tableau IV-1.

Les surfaces spécifiques, obtenus par analyse BET, sont également énumérées dans le tableau IV-3. Certaines différences sont à relever entre l'échantillon synthétisé par voie hydrothermale et ceux co-précipités. Le solide HT-Fe-NaOH présente une faible surface ( $50,7 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) en comparaison avec CP-Fe-NaOH ( $85,9 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) et CP-Fe-NH ( $67,8 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) préparé par une simple co-précipitation sans traitement thermique. Etant donné que la co-précipitation a eu lieu à température ambiante, la diminution de la surface spécifique, après traitement hydrothermal de l'échantillon co-précipité, est probablement due à la formation d'agrégats, ce qui peut diminuer le nombre de pores accessibles à l'adsorption d'azote au cours de l'analyse BET. D'autre part, le solide co-précipité à l'ammoniaque présente un rapport ( $\text{H}_2$  exp. /  $\text{H}_2$  théor) supérieur à CP-Fe-Na, suggérant une présence plus abondante de phases secondaires. Cette observation peut expliquer la petite surface du solide CP-Fe-NH ; ces particules supplémentaires,

## Chapitre IV : Synthèse, activité catalytique et caractérisation des solides $\text{Co}_x\text{Fe}_{(3-x)}\text{O}_4$ ( $x=0, 2, 3$ )

déposées sur la surface de l'oxyde spinelle, peuvent provoquer un blocage additionnel des pores accessibles à l'adsorption.

Tableau IV-3 : Valeurs obtenues par analyses RTP et BET pour les échantillons de magnétite. 'M' Magnetite, 'G' Goethite, 'L' Lépidocrocite, 'F' Ferrihydrite.

Echantillon	CP-Fe-Na	CP-Fe-NH	HT-Fe-Na
Maxima de températures de réduction (°C)	180 308 602	212 303 608	180 190 612
Etapes de réduction	G → M F → M M → Fe	L → M F → M M → Fe	G → M L → M M → Fe
Consommation théorique d'hydrogène (mmol/g)	17.24	17.24	17.24
Consommation expérimentale d'hydrogène (mmol/g)	18.76	19.35	18.08
H <sub>2</sub> exp. / H <sub>2</sub> théor.	1.088	1.122	1.049
Surface BET (m <sup>2</sup> /g)	85.9	67.8	50.7

### • L'oxyde de cobalt

Les solides précurseurs PF-Co-Na et PC-Co-Na ont été analysés par diffraction des rayons X comme indiqué dans la figure IV-8. La précipitation à température ambiante entraîne la formation de l'hydroxyde de cobalt  $\text{Co}(\text{OH})_2$ , ce dernier se retrouve en mélange avec l'oxyhydroxyde de cobalt  $\text{CoOOH}$  lorsque la précipitation est menée à chaud.

## Chapitre IV : Synthèse, activité catalytique et caractérisation des solides $\text{Co}_x\text{Fe}_{(3-x)}\text{O}_4$ ( $x=0, 2, 3$ )

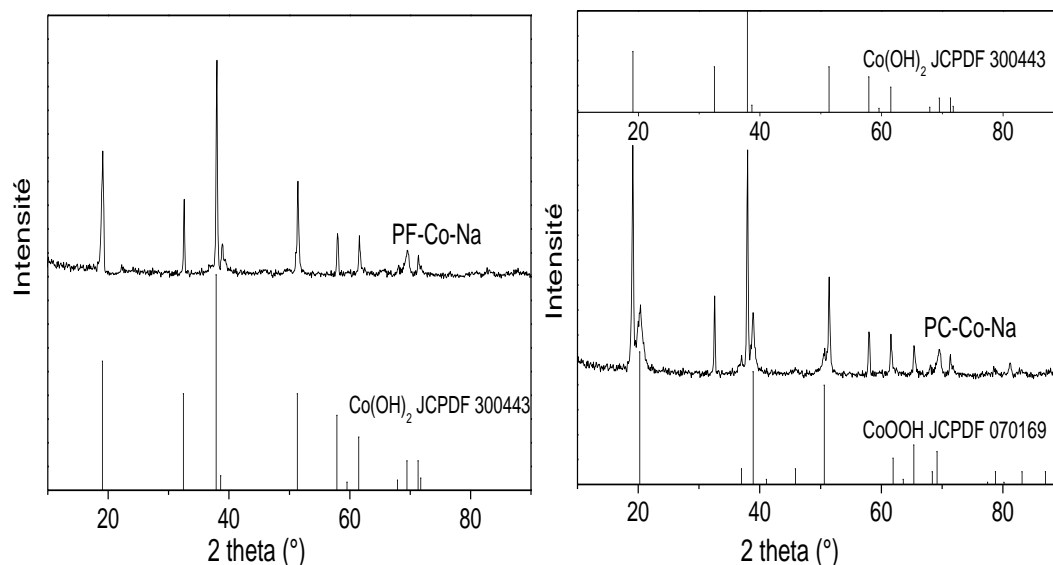


Figure IV-8 : Diffractogrammes des précurseurs à base de nitrate de cobalt précipité par l'hydroxyde de sodium, à température ambiante et à 70°C.

Bien que les ions  $\text{Co}^{2+}$  soient facilement oxydables par l'oxygène de l'air, à l'état  $\text{Co}^{3+}$ , la formation du spinelle  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ne peut avoir lieu ni à température ambiante ni même sous l'effet d'un simple chauffage ; un traitement thermique est indispensable comme le montre les diffractogrammes de la figure IV-9. Les pics de diffraction des échantillons calcinés PF-Co-Na-500 et PC-Co-Na-500 sont parfaitement superposables à la fiche ASTM de l'oxyde de cobalt  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , sans l'apparition de phases secondaires.

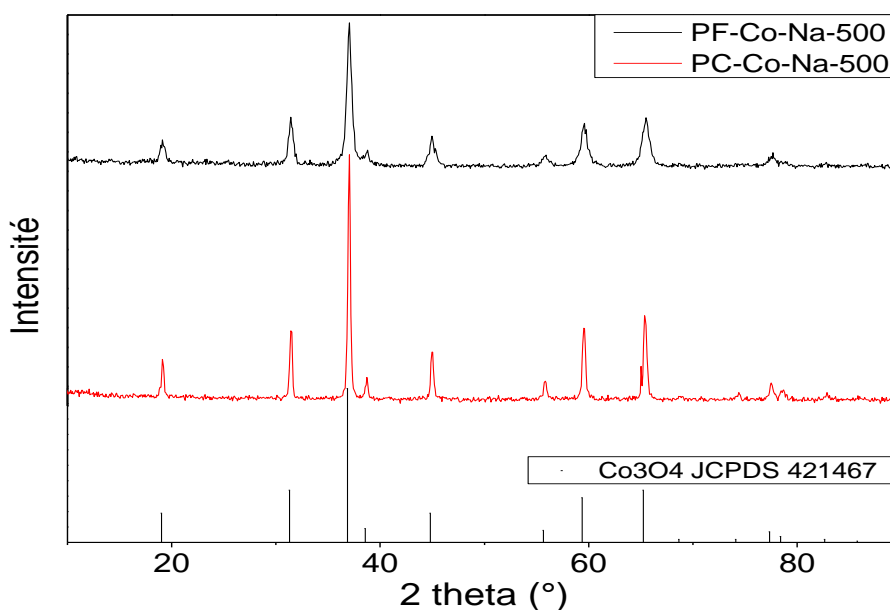


Figure IV-9 : Diffractogrammes des solides calcinés d'oxyde de cobalt.

## Chapitre IV : Synthèse, activité catalytique et caractérisation des solides $\text{Co}_x\text{Fe}_{(3-x)}\text{O}_4$ ( $x=0, 2, 3$ )

---

Cependant, les solides HT150-Co-Na et HT240-Co-Na, traités en autoclave, présentent des mélanges de l'hydroxyde  $\text{Co}(\text{OH})_2$  en plus de l'oxyde spinelle  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (figure IV-10). Ceci implique qu'une simple synthèse hydrothermale ne puisse mener à un échantillon spinelle monophasique. Pour produire une poudre monophasique d'oxyde  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , par voie hydrothermale, les travaux de la littérature préconisent trois procédures distinctes :

- ✓ Un traitement hydrothermal à haute température et haute pression [12].
- ✓ Une oxydation antérieure de l'hydroxyde  $\text{Co}(\text{OH})_2$  en utilisant un agent oxydant tel que le peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2$  [13-14].
- ✓ Une étape de calcination ultérieure au traitement à l'autoclave [15-16].

La deuxième méthode, simple et facile à mettre en œuvre, est la plus intéressante pour l'obtention d'un matériau de surface spécifique appréciable, en vue de son adaptation à un processus catalytique. Le diffractogramme reporté dans la figure IV-10, correspond à un échantillon noté HTO-Co préparé comme suit :

- ✓ A 25 mL d'une solution de chlorure de cobalt  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  0.25M, une solution d'hydroxyde de sodium  $\text{NaOH}$  2M est ajoutée goutte à goutte, sous agitation magnétique, jusqu'à  $\text{pH}=12$ .

- ✓ A la suspension obtenue, 15 mL d'une solution de peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2$  à 30% (V/V) sont ajoutés, en maintenant l'agitation magnétique pendant 15mn.

- ✓ Le mélange résultant est transféré dans un autoclave trempé dans un bain de sable maintenu à  $150^\circ\text{C}$  pendant 2h.

- ✓ La suspension récupérée est filtrée et abondamment rincée à l'eau bidistillée.

La pâte ainsi préparée est séchée à  $80^\circ\text{C}$  et finement broyée.

## Chapitre IV : Synthèse, activité catalytique et caractérisation des solides $\text{Co}_x\text{Fe}_{(3-x)}\text{O}_4$ ( $x=0, 2, 3$ )

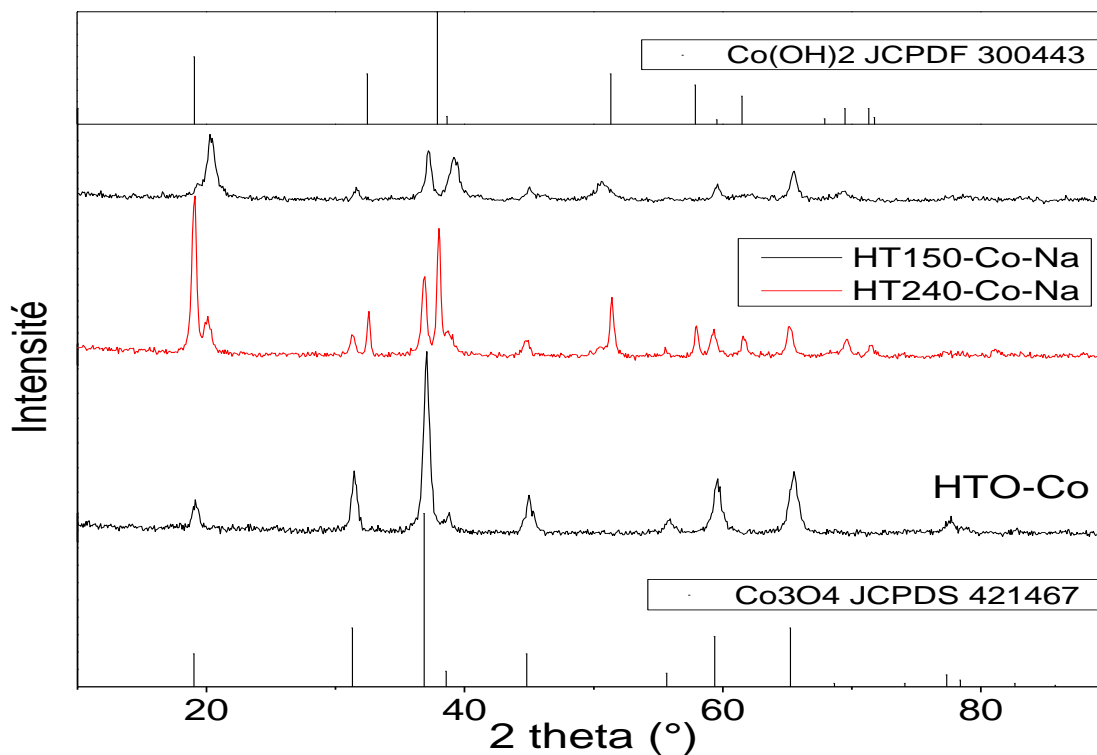


Figure IV-10 : Diffractogrammes des échantillons d'oxyde de cobalt préparés par traitement hydrothermal.

Le solide HTO-Co obtenu présente un diffractogramme caractéristique de l'oxyde spinelle  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Dans son profil RTP illustré par la figure IV-11, nous retrouvons les deux pics caractéristiques des deux séquences de réduction relatives à la phase  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Néanmoins, nous relevons deux autres petits signaux à 404.6 et 488.40°C dont l'attribution nous est restée inconnue, si ce n'est la présence d'impuretés.

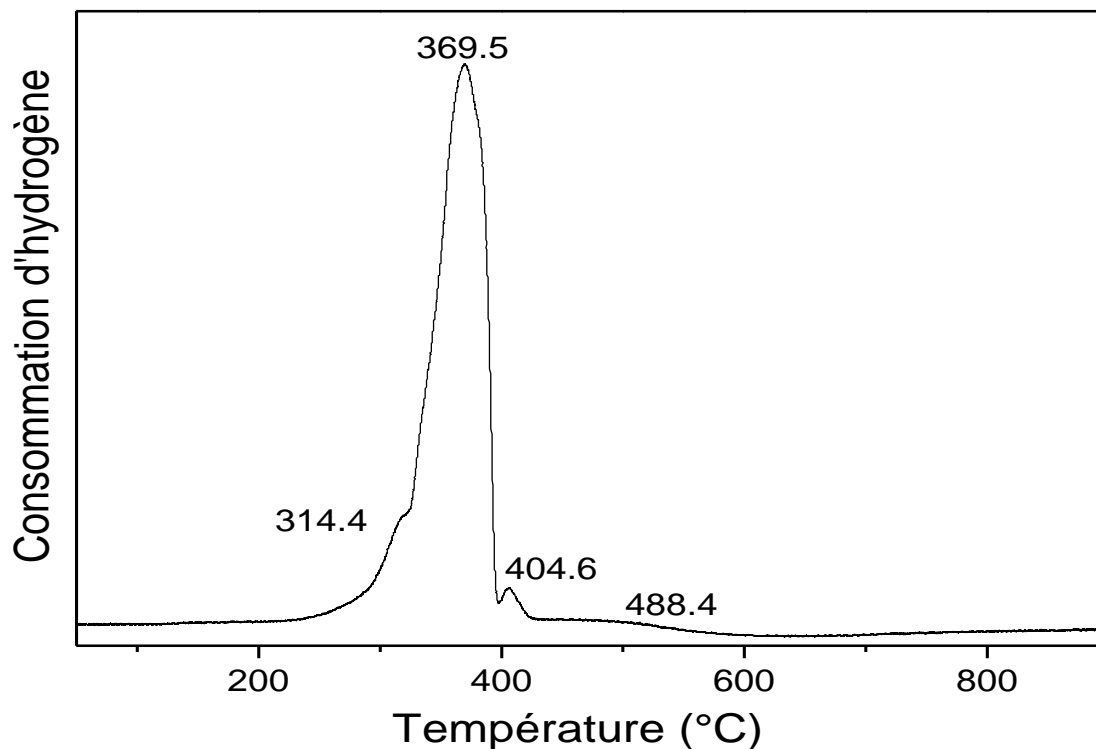


Figure IV-11 : Profile RTP du solide HTO-Co.

- **La cobaltite de fer  $\text{FeCo}_2\text{O}_4$**

Les structures cristallines des précurseurs obtenus ont été examinées par diffraction des rayons X, l'étude de leurs stabilités thermiques a été effectuée par analyse ATG/ATD.

Les diffractogrammes résultants sont représentés dans la figure IV-12. Pour les précurseurs à base d'hydroxyde, les pics de diffraction révèlent la présence d'une structure peu cristallisée. Le solide CP'-N-Na est certainement composé, partiellement, de la phase  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  dont la formation est aisée dans les conditions expérimentales envisagées comme il a été montré dans le chapitre III. De plus, une phase riche en cobalt, constituée d'un mélange d'hydroxyde  $\text{Co}(\text{OH})_2$  et d'oxyhydroxyde  $\text{CoOOH}$ , est susceptible de se former lors d'une précipitation à chaud. Le précurseur CP'-Cl-OX présente une structure mixte d'oxalates de fer et de cobalt dihydratés.

## Chapitre IV : Synthèse, activité catalytique et caractérisation des solides $\text{Co}_x\text{Fe}_{(3-x)}\text{O}_4$ ( $x=0, 2, 3$ )

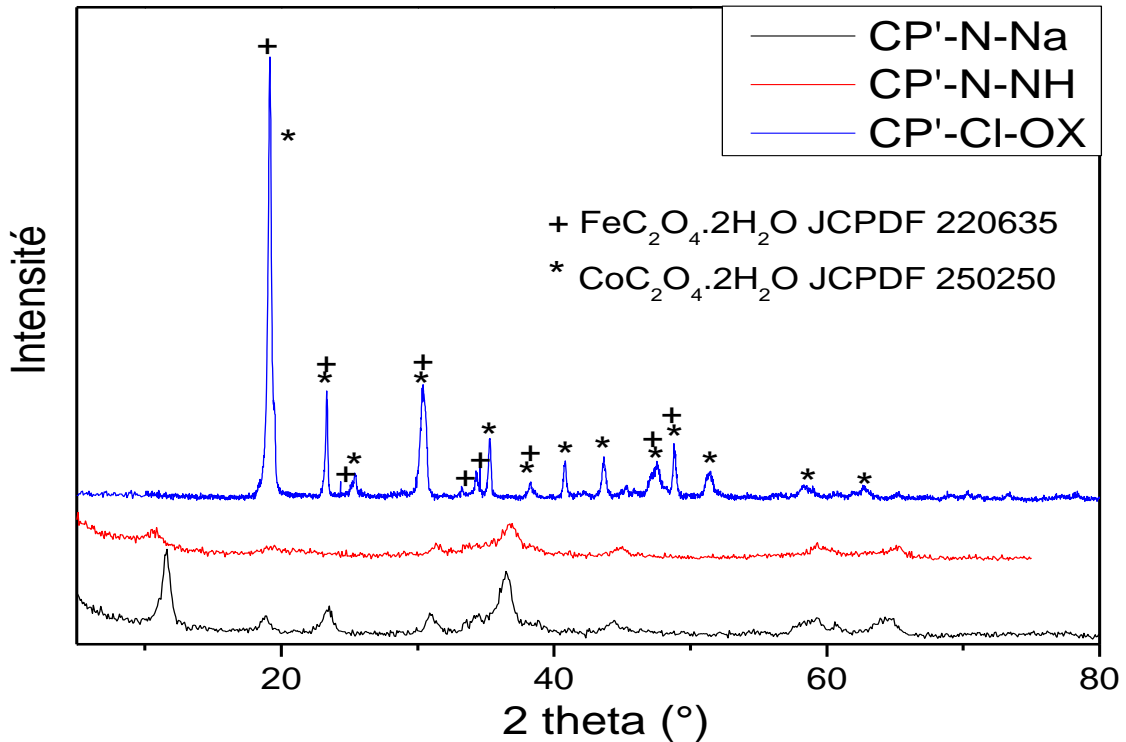


Figure IV-12 : Diffractogrammes des précurseurs de cobaltite de fer obtenus par co-précipitation à l'hydroxyde de sodium, l'hydroxyde d'ammonium et l'acide oxalique.

Les profils ATG/ATD des précurseurs hydroxydes, représentés dans la figure IV-13, présentent des allures similaires et engendrent les décompositions thermiques suivantes :

- ✓ Une déshydratation endothermique dans le domaine de température 50-200°C.
- ✓ Une transformation exothermique minimale avec environ 2% de perte de masse, située dans le domaine de température 300-500°C, elle correspond à la décomposition du mélange d'hydroxydes de fer et de cobalt présents dans l'échantillon.
- ✓ Un processus endothermique enregistré dans le domaine de température 800 - 900°C accompagné d'une perte de masse de 2.5%. Pour attribuer cette étape au type de transformation mise en jeu, nous nous sommes inspirées des données de la littérature, relatives à la décomposition spinodale du système Fe-Co-O, rapportée par plusieurs auteurs [17-19], en accord avec les résultats de la diffraction des rayons X des solides calcinés, donnés dans la figure IV-14.

## Chapitre IV : Synthèse, activité catalytique et caractérisation des solides $\text{Co}_x\text{Fe}_{(3-x)}\text{O}_4$ ( $x=0, 2, 3$ )

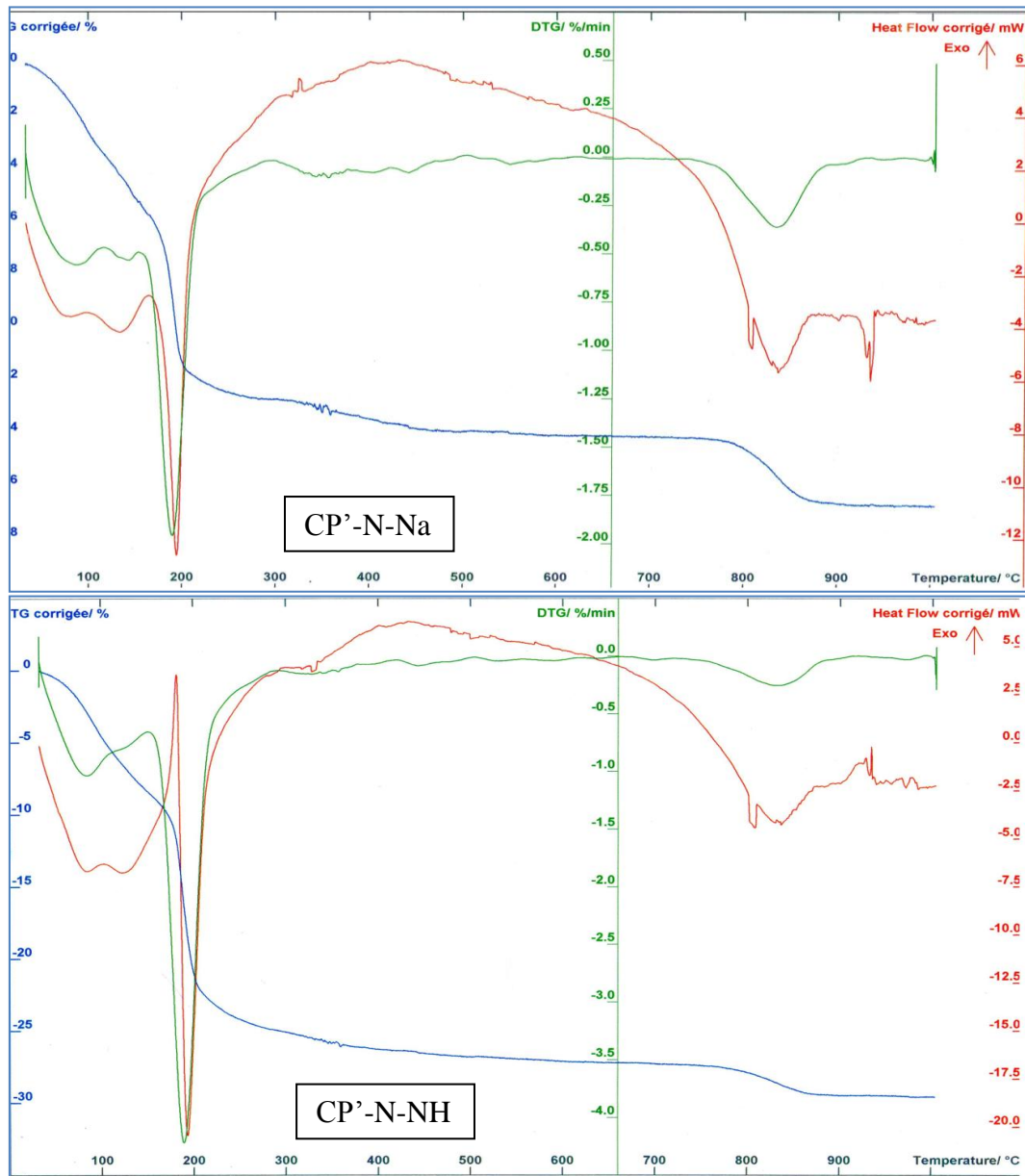


Figure IV-13 : Profils ATG/ATD des précurseurs de cobaltite de fer, à base d'hydroxyde.

Les diffractogrammes obtenus pour les solides calcinés sont représentés dans la figure IV-14.

Chapitre IV : Synthèse, activité catalytique et caractérisation des solides  $\text{Co}_x\text{Fe}_{(3-x)}\text{O}_4$  ( $x=0, 2, 3$ )

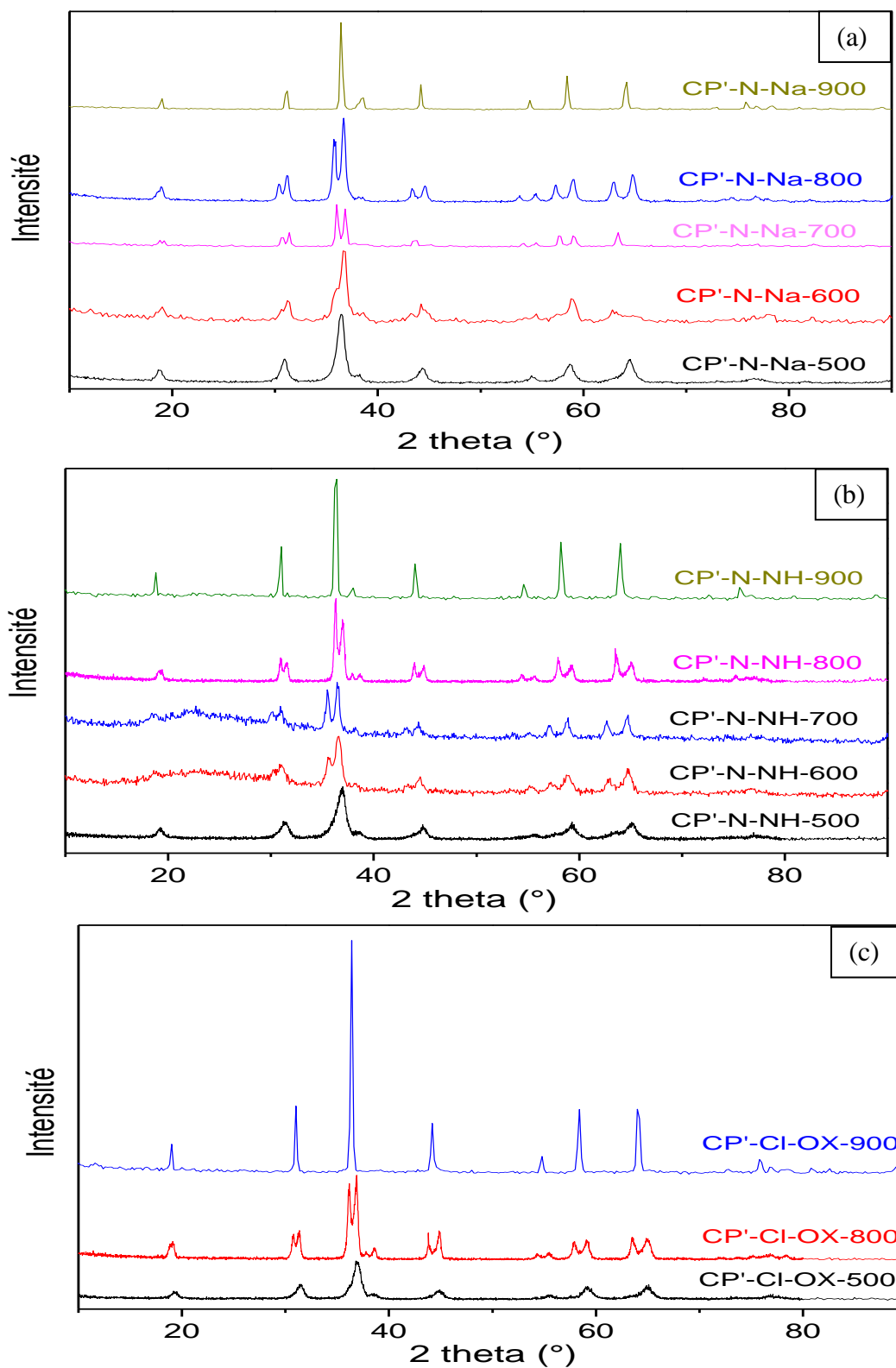


Figure IV-14 : Diffractogrammes des échantillons calcinés de cobaltite de fer, obtenus par coprécipitation à la soude (a), l'ammoniaque (b), l'acide oxalique (c).

## Chapitre IV : Synthèse, activité catalytique et caractérisation des solides $\text{Co}_x\text{Fe}_{(3-x)}\text{O}_4$ ( $x=0, 2, 3$ )

L'analyse DRX a révélé la présence de pics de diffraction positionnés à des angles  $2\theta$  compatibles avec une phase spinelle, ils sont dédoublés dans la plage de température de calcination 600-800°C, impliquant la présence de deux phases spinelles distinctes ; l'une riche en fer et la seconde riche en cobalt, en accord avec le diagramme de phase, représenté dans la figure IV-15, établi par Murray et Linnet [17], S. Hirano and coll. [20].

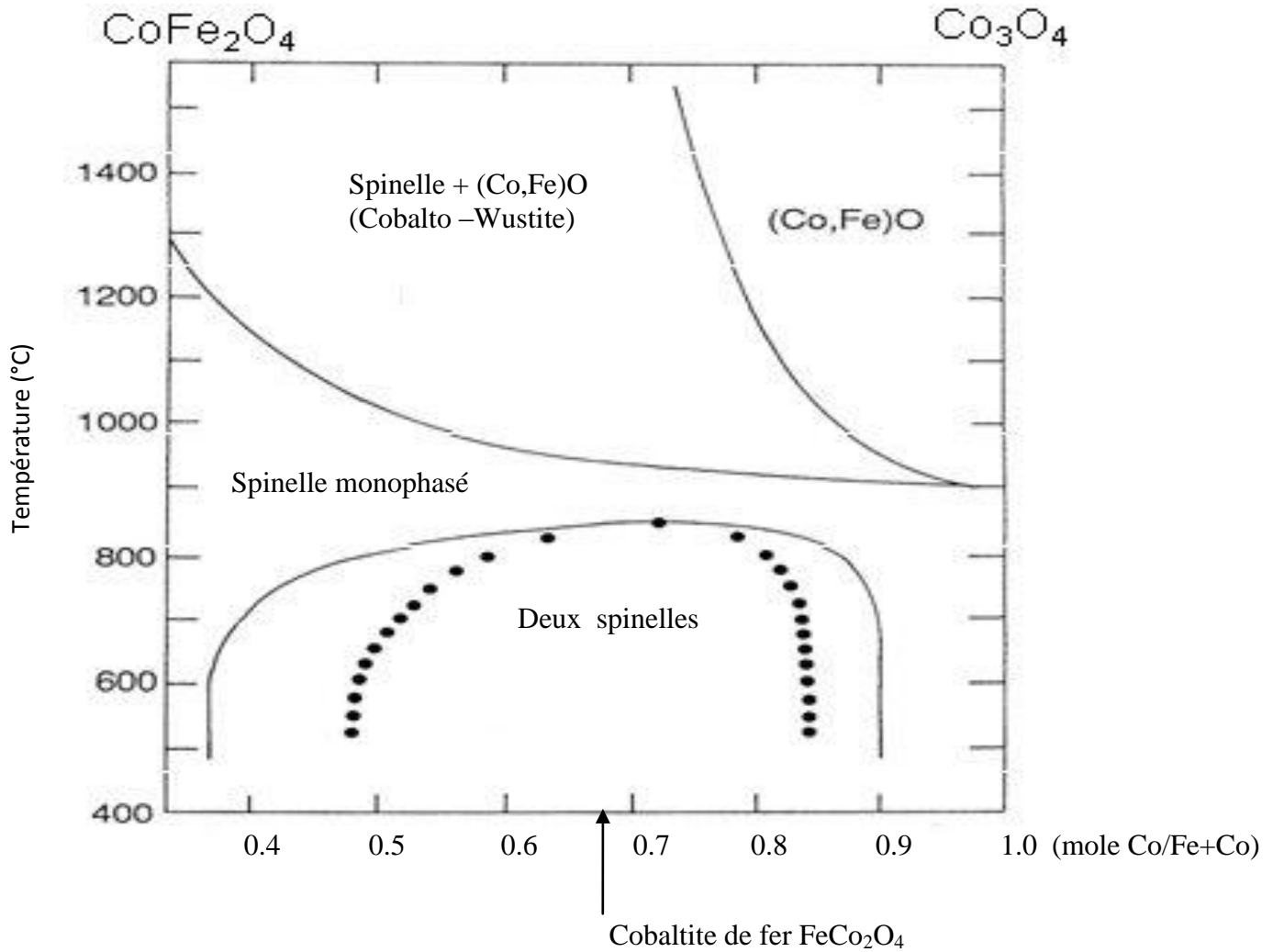


Figure IV-15 : Diagramme de phase du système  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ - $\text{Co}_3\text{O}_4$  en fonction de la température d'après S. Hirano et all. [20].

Les compositions des oxydes obtenus, dans le domaine de température 500-800°C, se trouvent dans la lacune de miscibilité dans laquelle les matériaux existent sous la forme de deux phases spinelles. Pour les échantillons CP'-N-Na-X, le tableau IV-4 regroupe les résultats, obtenus via l'analyse DRX du solide calciné à 800°C. Ce

## Chapitre IV : Synthèse, activité catalytique et caractérisation des solides $\text{Co}_x\text{Fe}_{(3-x)}\text{O}_4$ ( $x=0, 2, 3$ )

dernier présente des angles de diffraction  $2\theta$  et des distances inter-réticulaires  $d_{hkl}$  dont les valeurs sont intermédiaires entre les données caractéristiques des phases spinelles  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  et  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

Tableau IV-4 : Intensités relatives (I) des pics principaux ( $2\theta$ ,  $d_{hkl}$ ) observées pour le solide calciné à  $800^\circ\text{C}$ , comparées aux bandes caractéristiques des oxydes spinelles  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  et  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (JCPDF 221086)			CP'-N-Na-800			Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (JCPDF 421467)		
$2\theta$ (°)	$d_{hkl}$ (Å)	I(%)	$2\theta$ (°)	$d_{hkl}$ (Å)	I (%)	$2\theta$ (°)	$d_{hkl}$ (Å)	I(%)
18.29	4.85	10	18.78 - 19.04	4.89 - 4.69	12.2 - 17.40	19.00	4.67	19
30.08	2.97	30	30.60 - 31.36	2.92 - 2.85	23.2 - 33.8	31.27	2.86	34
<b>35.44</b>	<b>2.53</b>	<b>100</b>	<b>36.14 - 36.73</b>	<b>2.48 - 2.43</b>	<b>94.5 - 100</b>	<b>36.85</b>	<b>2.44</b>	<b>100</b>
37.06	2.42	8	37.00 - 38.50	2.43 - 2.34	7.5 - 10	38.54	2.33	9
43.06	2.09	20	43.64 - 44.70	2.06 - 2.03	18.8 - 18.9	44.81	2.02	19
53.45	1.71	10	53.98 - 55.26	1.70 - 1.66	10.7 - 12.2	55.66	1.65	8
56.97	1.62	30	57.56 - 59.22	1.60 - 1.56	26.7 - 26.5	59.36	1.56	29
62.59	1.48	40	63.32	1.47	33.7	65.24	1.43	34
70.95	1.33	4	71.88	1.31	6.9	77.34	1.23	7
74.00	1.28	9	74.87	1.27	9.3	78.41	1.22	4

D'autre part, le diffractogramme du solide calciné à  $500^\circ\text{C}$  illustre la présence d'un système monophasé, moins cristallisé que ses analogues calcinés à plus hautes températures. D'après le diagramme de phase représenté dans la figure IV-15, l'échantillon CP'-N-Na-500 est situé dans le domaine spinelle biphasé, ce qui permet d'affirmer qu'une seconde phase spinelle existe certainement mais n'a pas pu être détectée vu le degré de cristallinité faible à cette température de calcination. Par ailleurs, la structure monophasique manifestée par le diffractogramme de l'échantillon calciné à  $900^\circ\text{C}$ , est en accord avec le diagramme de phase ; ce solide est bien situé dans le domaine spinelle monophasé. Les DATA DRX des solides calcinés à  $500$  et  $900^\circ\text{C}$  sont récapitulées dans le tableau IV-5. L'exploitation de ces résultats permet de

## Chapitre IV : Synthèse, activité catalytique et caractérisation des solides $\text{Co}_x\text{Fe}_{(3-x)}\text{O}_4$ ( $x=0, 2, 3$ )

conclure que chacun de ces solides est de composition moyenne entre la ferrite de cobalt  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  et l'oxyde spinelle  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

Tableau IV-5 : Intensités relatives (I) des pics principaux ( $2\theta$ ,  $d_{hkl}$ ) observées pour les solides calcinés à 500°C (A) et 900°C (B) comparées aux bandes caractéristiques des oxydes spinelles  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  et  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (JCPDF 221086)			2θ(°)		d <sub>hkl</sub> (Å)		I (%)		Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (JCPDF 421467)		
2θ (°)	d <sub>hkl</sub> (Å)	I(%)	A	B	A	B	A	B	2θ (°)	d <sub>hkl</sub> (Å)	I(%)
18.29	4.85	10	18.74	18.86	4.73	4.70	22.5	13.7	19.00	4.67	19
30.08	2.97	30	30.95	30.97	2.89	2.88	37.8	22.3	31.27	2.86	34
<b>35.44</b>	<b>2.53</b>	<b>100</b>	<b>36.46</b>	<b>36.52</b>	<b>2.46</b>	<b>2.46</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>36.85</b>	<b>2.44</b>	<b>100</b>
37.06	2.42	8	38.12	38.38	2.36	2.34	16.5	14.6	38.54	2.33	9
43.06	2.09	20	44.36	44.29	2.04	2.04	25.4	29.8	44.81	2.02	19
53.45	1.71	10	55.01	54.81	1.67	1.67	14.4	11.7	55.66	1.65	8
56.97	1.62	30	58.69	58.46	1.57	1.58	30.6	39.3	59.36	1.56	29
62.59	1.48	40	64.50	63.99	1.44	1.45	37.5	32.3	65.24	1.43	34
70.95	1.33	4	72.44	72.83	1.30	1.30	3.6	3.9	77.34	1.23	7
74.00	1.28	9	76.59	76.00	1.24	1.25	11.2	10	78.41	1.22	4

En considérant l'évolution de la croissance cristalline, révélée par les diffractogrammes de la figure IV-14 et en accord avec le diagramme de phase illustré dans la figure IV-15, les affirmations suivantes en découlent :

✓ Un système spinelle biphasé est obtenu, après calcination des précurseurs, dans le domaine de températures 500-800°C.

✓ Les solides calcinés à 500°C présentent une cristallinité insuffisante quant à la mise en évidence de la décomposition spinodale de l'espèce  $\text{FeCo}_2\text{O}_4$

✓ La décomposition spinodale de la cobaltite de fer est détectée par diffraction des rayons X, pour les solides calcinés dans le domaine de température 600-800°C. Les solides obtenus sont caractérisés par la présence de deux phases ;

## Chapitre IV : Synthèse, activité catalytique et caractérisation des solides $\text{Co}_x\text{Fe}_{(3-x)}\text{O}_4$ ( $x=0, 2, 3$ )

l'une riche en fer proche de la structure  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  et l'autre riche en cobalt similaire au spinelle  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

✓ La calcination à  $900^\circ\text{C}$  permet d'atteindre un système monophasique. Le diffractogramme de l'échantillon correspondant révèle des raies de diffraction fines et intenses caractéristiques d'une phase spinelle bien cristallisée.

En se basant sur les résultats DRX et le diagramme de phase, un complément d'information vient s'ajouter à propos du comportement des précurseurs hydroxydes du spinelle  $\text{FeCo}_2\text{O}_4$ , dans le domaine de température  $800\text{-}900^\circ\text{C}$ . La perte de masse notée lors de l'analyse ATG, dans ce domaine de température, est probablement reliée à un 'phénomène de fusion' des deux phases coexistantes au dessous de  $800^\circ\text{C}$ . Le passage à un nouveau système spinelle monophasique est, en principe, accompagné d'un pic exothermique sur la courbe représentant le flux de chaleur. Cependant, ce passage n'est pas évident dans une atmosphère inerte ; la formation d'une phase spinelle est plutôt favorisée en milieu riche en oxygène.

Des mesures de surfaces spécifiques ont été effectuées pour les solides calcinés à  $500$  et  $600^\circ\text{C}$ . Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau IV-6

Tableau IV-6 : Surfaces BET des solides calcinés à  $500$  et  $600^\circ\text{C}$ .

Echantillon	CP'-N-Na-500	CP'-N-Na-600	CP'-N-NH-500	CP'-N-NH-600	CP'-Cl-OX-500	CP'-Cl-OX-600
$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	60.08	30.3	50.5	17.2	31.3	16.9

Les constatations relevées à propos de l'influence de la température de calcination et de l'agent précipitant, sur l'aire spécifique, sont les mêmes précédemment citées pour la ferrite de cobalt, à savoir :

✓ La surface spécifique diminue quand la température de calcination augmente, suite à l'agglomération des particules durant l'étape de calcination.

✓ Les catalyseurs obtenus par co-précipitation avec l'hydroxyde de sodium présentent des surfaces spécifiques plus grandes que celles des solides issus de l'acide oxalique.

## Chapitre IV : Synthèse, activité catalytique et caractérisation des solides $\text{Co}_x\text{Fe}_{(3-x)}\text{O}_4$ ( $x=0, 2, 3$ )

L'analyse RTP, réalisée pour deux échantillons sélectionnés, a donné les résultats illustrés dans la figure IV-16.

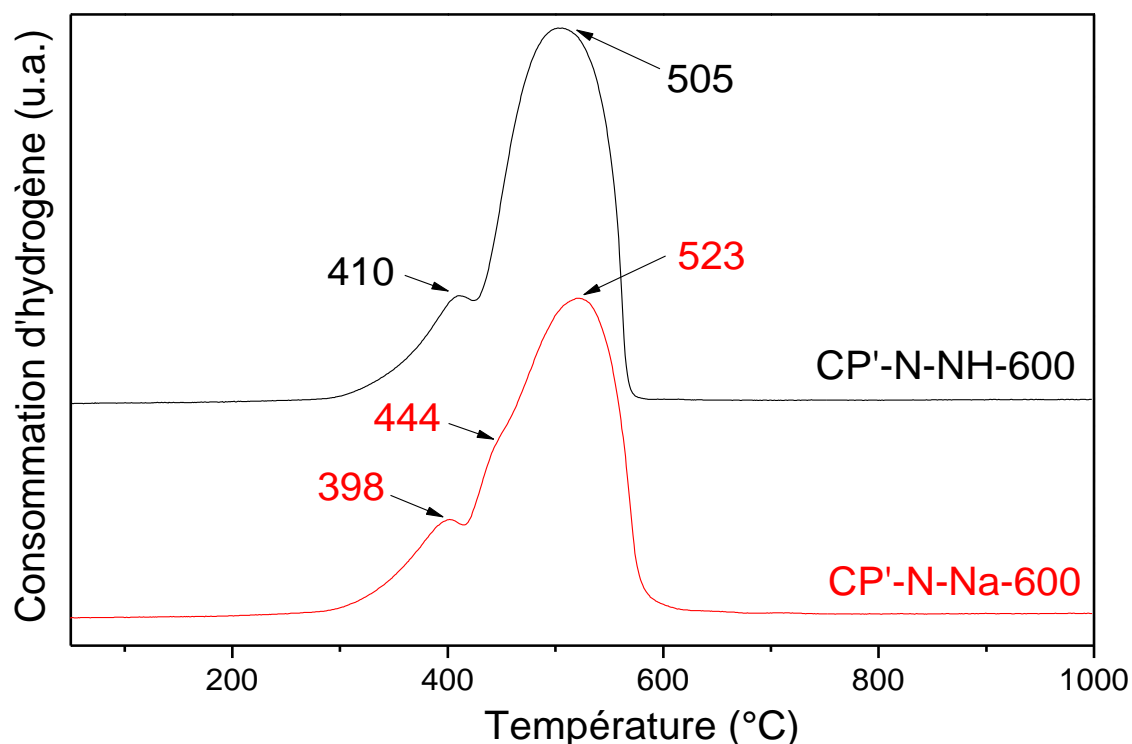
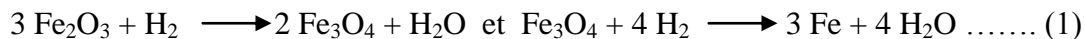


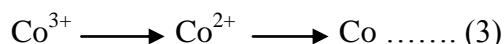
Figure IV-16 : Profils RTP des échantillons de cobaltite de fer, préparés par co-précipitation et calcinés à 600°C.

Nous constatons l'apparition de trois pics de réduction pour l'échantillon issu d'une co-précipitation à la soude et deux seulement pour le solide obtenu via l'agent  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Conformément aux travaux précédemment réalisés sur la ferrite de cobalt, nous affirmons que les pics de plus basses températures et de plus faible consommation d'hydrogène, sont attribués à la réduction des phases à base de cobalt. Les pics de plus hautes températures et de plus forte consommation d'hydrogène, résultent de la réduction des espèces ferriques. En effet, en considérant une réduction totale de toutes les entités qui peuvent faire partie de la composition de ces échantillons, les séquences importantes de réduction qui peuvent se produire sont décrites ci-dessous. La réduction d'une mole de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en fer métallique nécessite 3 moles d'hydrogène, alors qu'une mole de chaque oxyde de cobalt n'en consomme qu'une seule.

## Chapitre IV : Synthèse, activité catalytique et caractérisation des solides $\text{Co}_x\text{Fe}_{(3-x)}\text{O}_4$ ( $x=0, 2, 3$ )



Le profile RTP de l'échantillon CP'-N-Na-600 révèle la présence de deux pics de réduction des espèces à base de cobalt, situés aux maxima de températures 398 et 444°C. Ils correspondent, respectivement, aux séquences :



L'échantillon CP'-NH-Na-600 présente uniquement un pic de réduction des ions de cobalt ( $\text{Co}^{2+}$  et  $\text{Co}^{3+}$ ) à la température 410°C. Ce résultat peut être expliqué par une faible quantité d'une espèce ionique par rapport à l'autre, impliquant une mauvaise résolution des deux pics éventuellement présents.

En procédant par traitement hydrothermal, l'échantillon HT'-N-2h a été caractérisé par DRX, BET et RTP. Les résultats sont regroupés dans la figure IV-16.

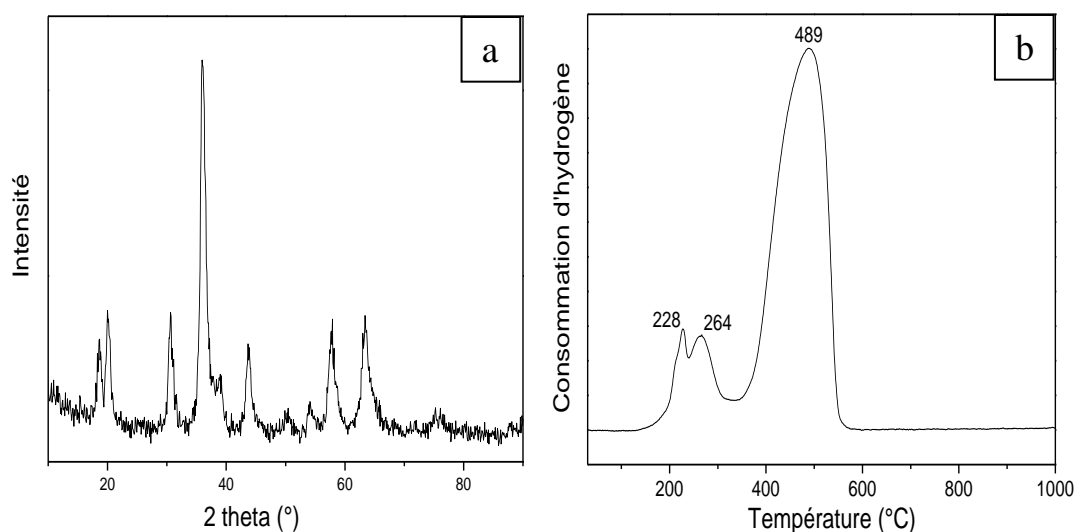


Figure IV-16 : Diffractogramme (a) et profile RTP (b) de l'échantillon HT'-N-2h.

Le diffractogramme obtenu montre que le traitement en autoclave, dans ces conditions expérimentales, aboutit à un matériau dont la structure n'est qu'un peu plus cristallisée que celle du précurseur. Cette faible cristallinité est, sans doute, à l'origine des faibles températures de réduction révélées par l'analyse RTP. Les pics, relatifs aux espèces à base de cobalt, apparaissent aux maxima de températures 228 et 264°C, ils correspondent respectivement aux séquences de réduction  $\text{Co}^{3+} \longrightarrow \text{Co}^{2+} \longrightarrow \text{Co}$ .

## Chapitre IV : Synthèse, activité catalytique et caractérisation des solides $\text{Co}_x\text{Fe}_{(3-x)}\text{O}_4$ ( $x=0, 2, 3$ )

---

Ce qui est remarquable, dans le profile RTP de l'échantillon traité en autoclave, c'est que les pics de réduction des ions de cobalt sont nets et assez bien séparés, par rapport aux échantillons calcinés. La présence des ions  $\text{Co}^{2+}$  se manifeste clairement, l'intensité du pic correspondant révèle leur présence abondante. Ceci indique que l'oxydation des ions  $\text{Co}^{2+}$  en espèces  $\text{Co}^{3+}$ , au cours de ce traitement hydrothermal du précurseur co-précipité, est moins favorable que dans le cas d'un traitement thermique classique. Il est clair, d'après l'étude relative aux solides calcinés, que l'obtention de la phase spinelle  $\text{FeCo}_2\text{O}_4$  nécessite un traitement thermique à haute température et probablement à haute pression en autoclave. Il serait donc intéressant d'envisager à faire varier les conditions expérimentales, en autoclave, en vue de s'approcher de la structure spinelle  $\text{FeCo}_2\text{O}_4$ .

Une mesure de la surface BET, pour le solide HT'-N-2h, a été effectuée. La valeur de la surface spécifique mesurée est de  $79,8 \text{ m}^2/\text{g}$ . Cette dernière est assez faible, relativement à la synthèse par traitement hydrothermal à cette température ( $150^\circ\text{C}$ ), pour laquelle les valeurs dépassent facilement la centaine pour un échantillon monophasique. La présence d'un système multiphasique peut être à l'origine de la 'faible' valeur de surface obtenue ; le nombre de pores, accessibles à l'adsorption de l'azote au cours de l'analyse, serait diminué par un phénomène d'agglomération mutuelle des particules d'une phase sur la surface de l'autre. Cette supposition reste à confirmer par l'élaboration de plusieurs échantillons à divers temps et températures de synthèse, ces deux facteurs sont importants quant à la composition finale du solide préparé.

### IV.6. Discussion et conclusion

Le travail mené, dans cette partie de thèse, nous a été très passionnant et incitant à réaliser plus ; ça ouvre une voie pour une curiosité scientifique que nous essayerons de satisfaire ultérieurement.

Les résultats obtenus indiquent que la synthèse de la magnétite et de l'oxyde de cobalt, est aisée aussi bien par la méthode de co-précipitation que par la voie hydrothermale.

## Chapitre IV : Synthèse, activité catalytique et caractérisation des solides $\text{Co}_x\text{Fe}_{(3-x)}\text{O}_4$ ( $x=0, 2, 3$ )

---

A l'inverse, l'obtention de la cobaltite de fer monophasique n'est possible qu'au-delà d'une température de calcination supérieure à 800°C. Au dessous de cette température, l'analyse DRX des échantillons élaborés a révélé la présence de deux phases en accord avec le diagramme de phase du système  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ - $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Procédant par voie hydrothermale, les facteurs expérimentaux doivent correspondre, probablement, à des valeurs de haute température et/ou de pression pour aboutir éventuellement, à la synthèse du spinelle  $\text{FeCo}_2\text{O}_4$ .

Les résultats des tests catalytiques montrent que l'oxyde spinelle de cobalt  $\text{Co}_3\text{O}_4$  est plus actif que la magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Ce résultat est en accord avec les résultats RTP, les espèces à base de cobalt se réduisent à des températures plus faibles que les entités à base de fer. Ceci confère à un catalyseur à base de cobalt, la propriété d'être plus performant, en réaction d'oxydation, qu'un catalyseur à base de fer. En parallèle, les oxydes mixtes  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  et  $\text{FeCo}_2\text{O}_4$  sont plus réactifs que les oxydes simples, dans la réaction d'oxydation totale de l'éthanol, ce qui peut être justifié par les propos suivants :

L'intérêt particulier d'utiliser un oxyde métallique, comme catalyseur dans une réaction d'oxydation, est la mise à profit de ses propriétés semi-conductrices qui sont généralement associées à des défauts dans le réseau cristallin [21]. En fait, lorsqu'il est à l'état de cristal parfait, il est plutôt isolant. Dans le cas des ferrites, leur caractère semi-conducteur est déterminé par l'échange d'électrons entre le fer ferreux  $\text{Fe}^{2+}$  et le fer ferrique  $\text{Fe}^{3+}$ . Ceci entraîne l'apparition de lacunes d'oxygène dans la structure cristalline, et donc la présence de sites actifs pour une réaction d'oxydation (sites susceptibles à l'adsorption d'oxygène). La présence d'un métal à valence multiple, dans la ferrite, augmente cette aptitude d'échange d'électrons et peut impliquer de multiples défauts de surface tels que les lacunes d'oxygène. L'activité catalytique améliorée des oxydes mixtes, par rapport aux oxydes simples, est due à la formation plus aisée de ces lacunes. Ceci permet une adsorption plus aisée de l'agent d'oxydation (l'oxygène) à la surface du catalyseur, ce qui faciliterait l'oxydation du réactif (l'éthanol) lorsque ce dernier rentre en contact avec le catalyseur.

## Chapitre IV : Synthèse, activité catalytique et caractérisation des solides $\text{Co}_x\text{Fe}_{(3-x)}\text{O}_4$ ( $x=0, 2, 3$ )

---

Cependant, la comparaison entre l'activité catalytique de la ferrite de cobalt et celle de la cobaltite de fer n'est pas évidente à discuter, mais quelques indices justificatifs ont pu être relevés :

- **Les solides calcinés**

Le solide  $\text{FeCo}_2\text{O}_4$ , calciné à  $600^\circ\text{C}$ , présente une réactivité intermédiaire entre les oxydes spinelles  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  et  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (Figure IV-3). A cette température, la cobaltite de fer est de composition moyenne entre ces deux spinelles, ce qui peut être à l'origine de son comportement catalytique.

D'autre part, le profil RTP de l'échantillon CP'-N-Na-600 présente un pic de réduction plus prononcé pour l'espèce cationique  $\text{Co}^{3+}$  que pour l'entité  $\text{Co}^{2+}$ , ce qui peut être dû à une faible proportion de cette dernière. En consultant les résultats DRX, le diffractogramme du solide CP'-N-Na-600 (Figure IV-14.a) montre que les pics de plus grandes valeurs de  $2\theta$  (proches de la phase  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , riche en ions  $\text{Co}^{3+}$ ), sont plus intenses que ceux de plus faibles valeurs de  $2\theta$  (voisins de la structure  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , riche en ions  $\text{Co}^{2+}$ ). La structure de cet échantillon doit être plus riche en ions  $\text{Co}^{3+}$  qu'en ions  $\text{Co}^{2+}$ . La présence de la phase active (phase  $\text{CoO}$ ), dans l'échantillon de cobaltite de fer, est probablement plus faible que dans le solide CP'-N-Na-600, entraînant éventuellement une diminution de la réactivité.

- **Les solides traités en autoclave**

Ce qui est remarquable, c'est la réactivité nettement améliorée de l'échantillon de cobaltite de fer, traité en autoclave, par rapport à son analogue de ferrite de cobalt (Figure IV-4). Ceci est certainement en relation avec les faibles températures de réduction des espèces de cobalt présentes dans le solide HT'-N-2h (Figure IV-16). Cette affirmation a été vérifiée en comparant les résultats RTP des deux catalyseurs HT'-N-2h et HT-N-2h. Le profil obtenu pour ce dernier présente, effectivement, des pics de réduction à des températures plus hautes comme le montre la figure IV-17. Le cobalt (II), constituant la phase active, se réduit à  $343^\circ\text{C}$  alors que

## Chapitre IV : Synthèse, activité catalytique et caractérisation des solides $\text{Co}_x\text{Fe}_{(3-x)}\text{O}_4$ ( $x=0, 2, 3$ )

la température de réduction de la même espèce est de 264°C seulement dans HT'-N-2h, ce résultat est relié au degré de cristallinité faible de ce solide.

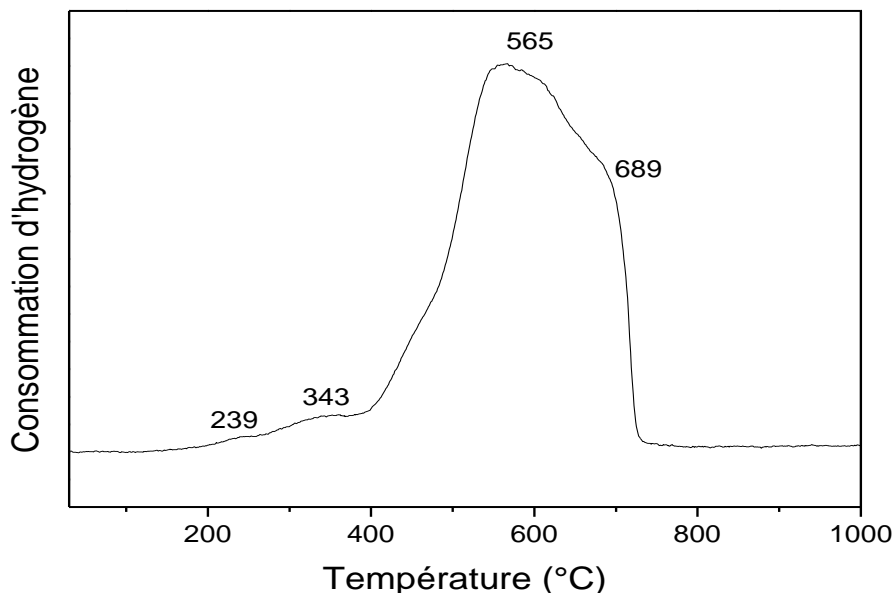


Figure IV-17 : Profile RTP de l'échantillon de ferrite de cobalt traité en autoclave à 150°C pendant 2h.

En conclusion, les conditions expérimentales de synthèse influent étroitement sur les réactivités des catalyseurs des oxydes spinelles considérés. Ce qui est certain, c'est qu'un oxyde mixte de fer et de cobalt est impérativement plus actif qu'un oxyde simple de ces mêmes métaux. La composition de la phase spinelle, en fer et cobalt, n'est pas un facteur en relation directe avec la réactivité, la méthode de synthèse s'impose plus quant à l'orientation de l'activité catalytique de ces matériaux.

### Références bibliographiques

- [1] Q. Trovarelli, G. Ddolcetti, C. Deleitenburg, J. Gasper, P. Finetti, A. Santoni, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 88 (1992) 1311.
- [2] H. Inaba, H. Tagawa, Solid State Ionics 83 (1996) 1.
- [3] J.A. Davis (1977). The Structure of the Oxide/Aqueous Electrolyte Interface. Thèse de doctorat. Stanford, Californie, Université de Stanford.

## **Chapitre IV : Synthèse, activité catalytique et caractérisation des solides $\text{Co}_x\text{Fe}_{(3-x)}\text{O}_4$ (x=0, 2, 3)**

---

- [4] L. Rancourt (1993). Adsorption de l'ion arséniate sur des oxyhydroxydes de fer. Mémoire de maîtrise. Sainte-Foy, Université du Québec.
- [5] J. Atkinson, A.M. Posner, J.P. Quirk, *J. Phys. Chem.*, 71 (1967) 550.
- [6] U. Schwertmann, H. Thalmann, *Clay Minerals*, 11 (1976) 189.
- [7] C.C. Regina Costa, C.C. Flávia Moura, J.D. Ardisson, J.D. Fabris, R.M. Lago, *Appl. Catal.*, B 83 (2008) 131–139.
- [8] F.W. De Souza, R.I. Guimaraes, C.A L. Oliveira, C M. Guerreiro, A.L.N. Guarieiro, K. T.G. Carvalho, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 278 (2007) 145.
- [9] B.C. Campoa, O. Rosseler, M. Alvarez, E. H. Rueda, M. A. Volpe, *Mater. Chem. Phys.* 109 (2008) 448.
- [10] J. Zielinski, I. Zglinicka, L. Znak, Z. Kaszkur, *Appl. Catal.*, A 381 (2010) 191.
- [11] A. Khan, P. G. Smirniotis, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 280 (2008) 43.
- [12] B. Basavalingu, J.A.K. Tareen, *J. Mater. Sci. Lett.* 5 (1986) 1227.
- [13] S. E. Hashemi Amiri, M. R. Vaezi, A. Esmailzadeh Kandjani, *Journal of Ceramic Processing Research*, 12 (2011) 327.
- [14] H. Hayashi, Y. Hakuta, *Materials* 3 (2010) 3794.
- [15] C. Shin, J. Manuel, D.S. Kim, H.S. Ryu, H.J. Ahn, J.H. Ahn, *Nanoscale Research Letters* 7 (2012) 73.
- [16] A. Fernandez-Osorio, A. Vazquez-Olmos, R. Sato-Berru, R. Escudero, *Rev. Adv. Mater. Sci.* 22(2009) 60.
- [17] P. J. Murray, J. W. Linnett, *I. Phy. Chem. Solids*, 37 (1976) 619.
- [18] T.A.S. Ferreira, J.C. Waerenborgh, M.H.R.M. Mendonça, M.R. Nunes, F.M. Costa, *Solid-State Sci.* 5 (2003) 383.
- [19] H. Le Trong, L. Presmanes, E. De Grave, A. Barnabé, C. Bonningue, P. M. Tailhades, *J. Magn. Magn. Mater* 334 (2013) 66.
- [20] S. Hirano, T. Yogo, K. Kikuta, E. Asai, K. Sugiyama, H. Yamamoto, *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (1993) 1788.
- [21] F. Oudrhiri Hassani, Thèse de Doctorat de l'Université de Toulouse, (2009).

**Chapitre V : Synthèse,  
réactivité et  
caractérisation des  
catalyseurs supportés**

## Chapitre V : Synthèse, réactivité et caractérisation des catalyseurs supportés

---

### V.1. Introduction

Ce chapitre traite les catalyseurs supportés, dans le but de comparer les performances catalytiques des oxydes spinelles massiques étudiés antérieurement et leurs analogues supportés. Nous donnons, dans un premier temps, une description des modes de synthèse adoptés pour la préparation des catalyseurs supportés. Nous exposons, en second lieu, l'étude de leur performance catalytique suivie des résultats obtenus par les différentes méthodes de caractérisation.

Les précurseurs et les supports utilisés sont décrits ci-dessous :

- ✓ Nitrate de cobalt (II) hexahydraté ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Merck, 99 %).
- ✓ Nitrate de fer (III) nonahydraté ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , Fluka, 99% ).
- ✓ Tetraethyl orthosilicate (TEOS, Aldrich, 98%)
- ✓ Oxyde de silicium ( $\text{SiO}_2$ , Sigma-Aldrich, 99.5%)
- ✓ Gamma-Alumine ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , Merck, 99.5%)
- ✓ Oxyde de magnésium ( $\text{MgO}$ , Sigma-Aldrich, 98%)

### V.2. Synthèse par imprégnation

Dans cette partie expérimentale, les trois supports ont été utilisés. Les phases actives considérées sont  $\text{Co}_x\text{Fe}_{(3-x)}\text{O}_4$  ( $x=1, 2, 3$ ). Les sels précurseurs nitrates ont été utilisés en quantités adéquates pour l'obtention de catalyseurs à 10% de phase active. La figure V-1 englobe les étapes détaillées du protocole expérimental suivi au cours de ces préparations. Les solides obtenus ont été notés IMP- $\text{Co}_x\text{-S}$  ( $x=1, 2, 3$ ), S étant le support.

### V.3. Synthèse par procédé sol-gel

La voie sol-gel a été adoptée pour la préparation des catalyseurs supportés sur silice, en utilisant le tetraethyl orthosilicate (TEOS) comme précurseur du support. Les étapes de synthèse sont récapitulées dans la figure V-2. Les catalyseurs ainsi préparés ont été désignés par les notations SG- $\text{Co}_x\text{-SiO}_2$  ( $x=1, 2, 3$ ).

## Chapitre V : Synthèse, réactivité et caractérisation des catalyseurs supportés

---

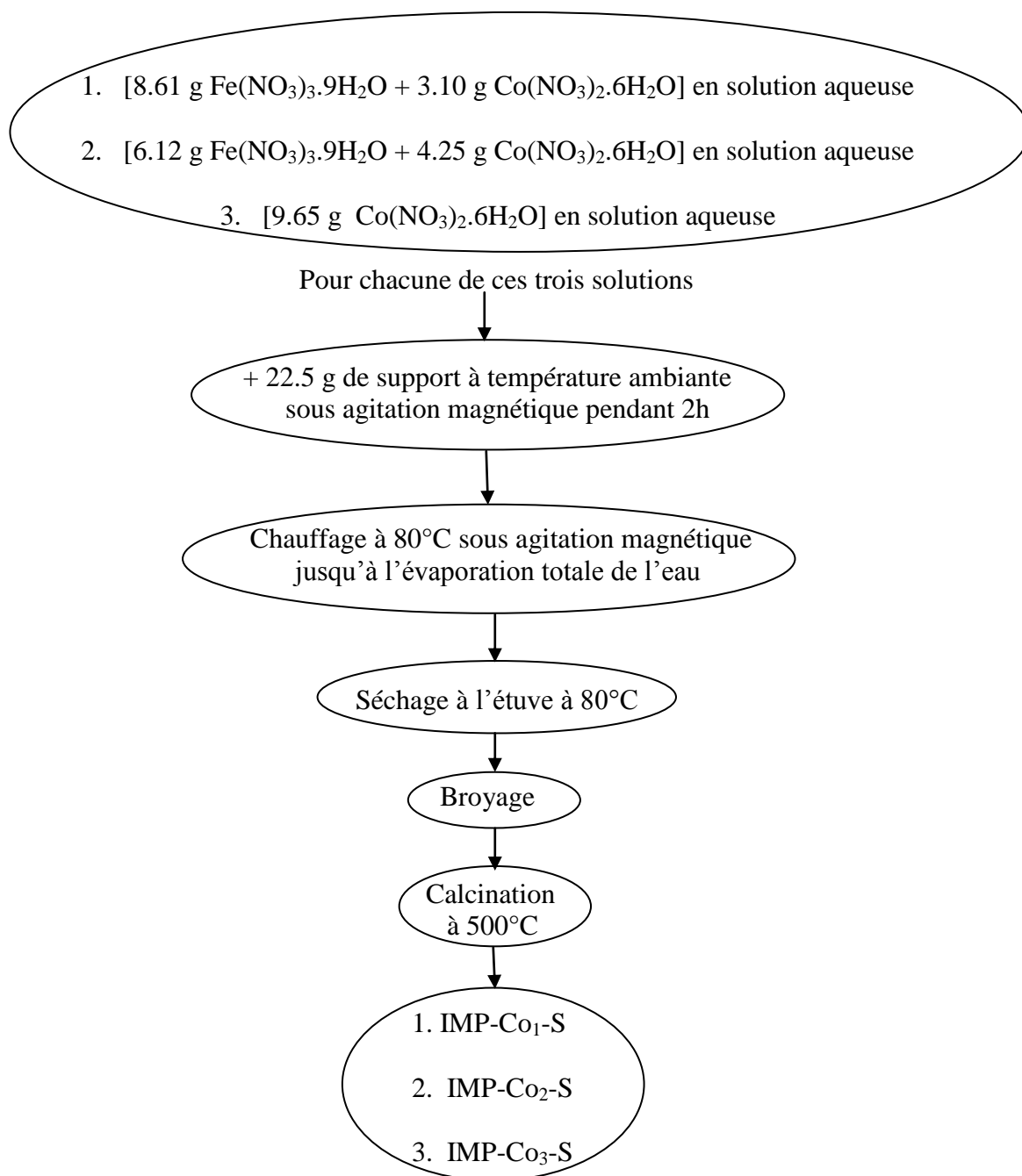


Figure V-1 : Protocole expérimental de préparation des catalyseurs supportés par imprégnation.

## Chapitre V : Synthèse, réactivité et caractérisation des catalyseurs supportés

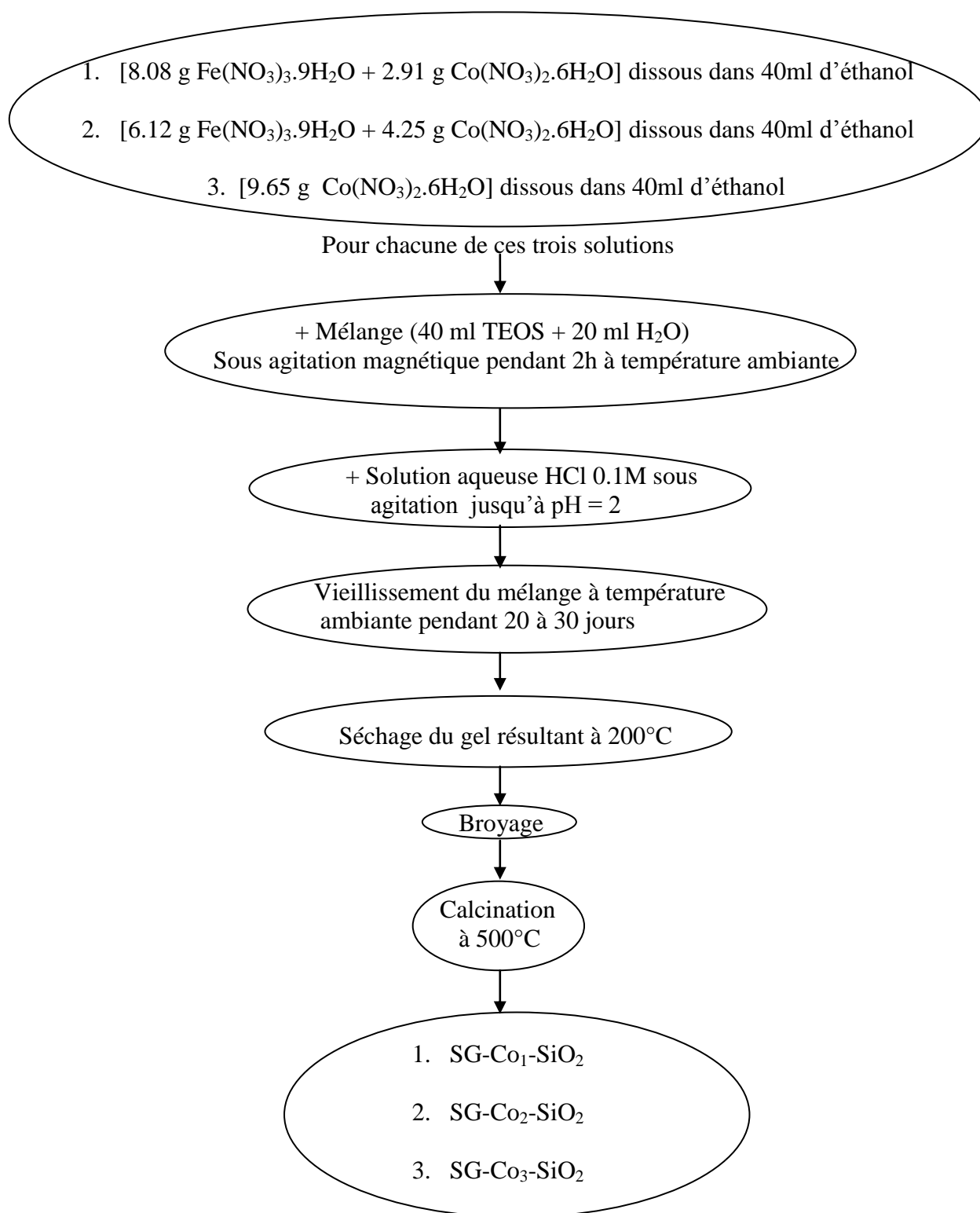


Figure V-2 : Protocole expérimental de préparation des catalyseurs supportés par voie sol-gel.

## Chapitre V : Synthèse, réactivité et caractérisation des catalyseurs supportés

### V.4. Etude de la performance catalytique

Afin d'examiner l'effet du support sur la performance catalytique des matériaux élaborés, les catalyseurs de ferrite de cobalt supportés ont été les premiers testés dans la réaction de combustion de l'éthanol. D'autre part, l'effet de la méthode de préparation a été également examiné en comparant les taux de conversion et de sélectivité via la ferrite de cobalt supportée sur silice par imprégnation et par voie sol-gel. Les Figures V-3a, V-3b et V-3c représentent l'effet du support.

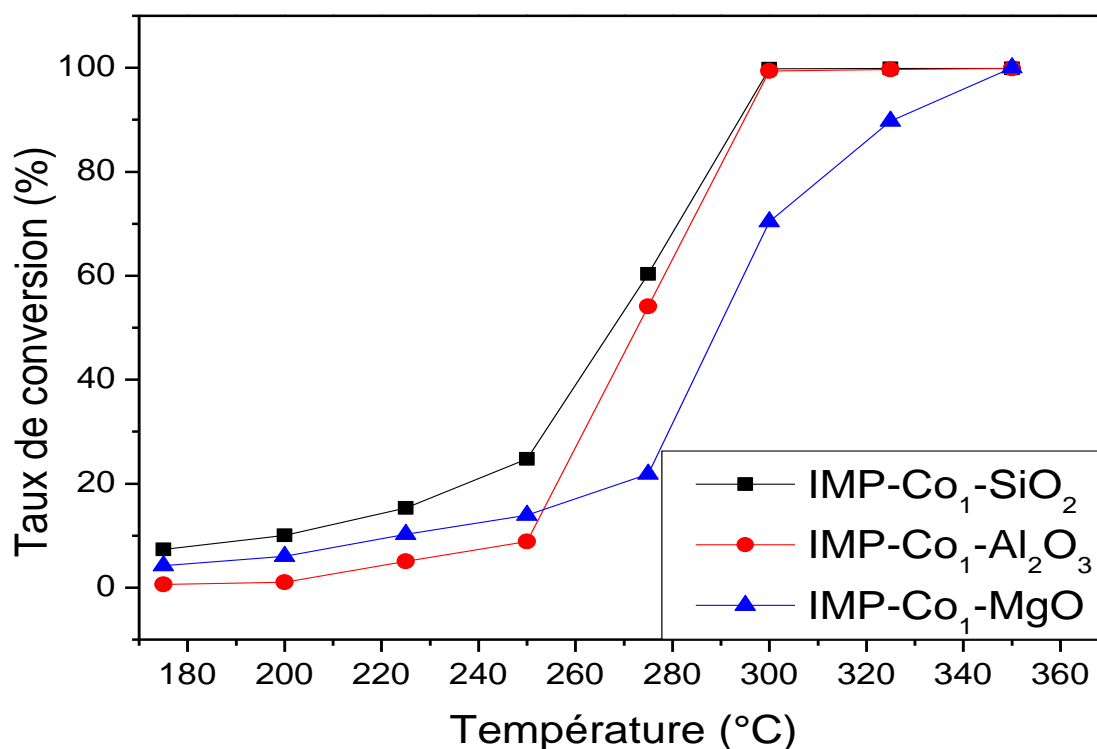


Figure V-3a : Effet du support sur le taux de conversion de l'éthanol obtenu via les échantillons de ferrite de cobalt supportée par imprégnation.

## Chapitre V : Synthèse, réactivité et caractérisation des catalyseurs supportés

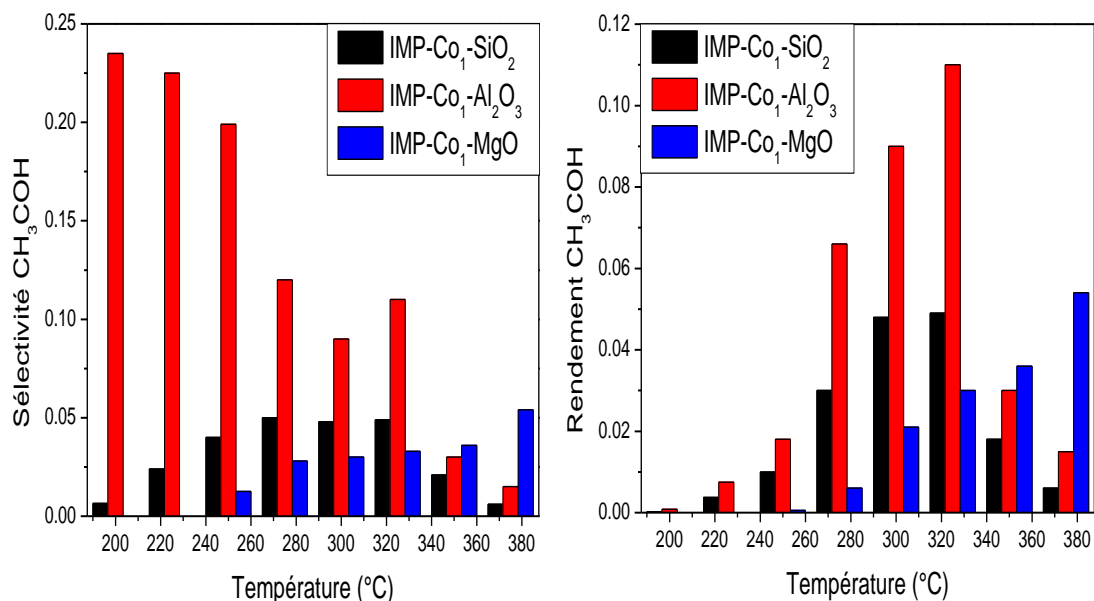


Figure V-3b : Effet du support sur les taux de sélectivité et rendement en acétaldéhyde, obtenus via les échantillons de ferrite de cobalt supportée par imprégnation.

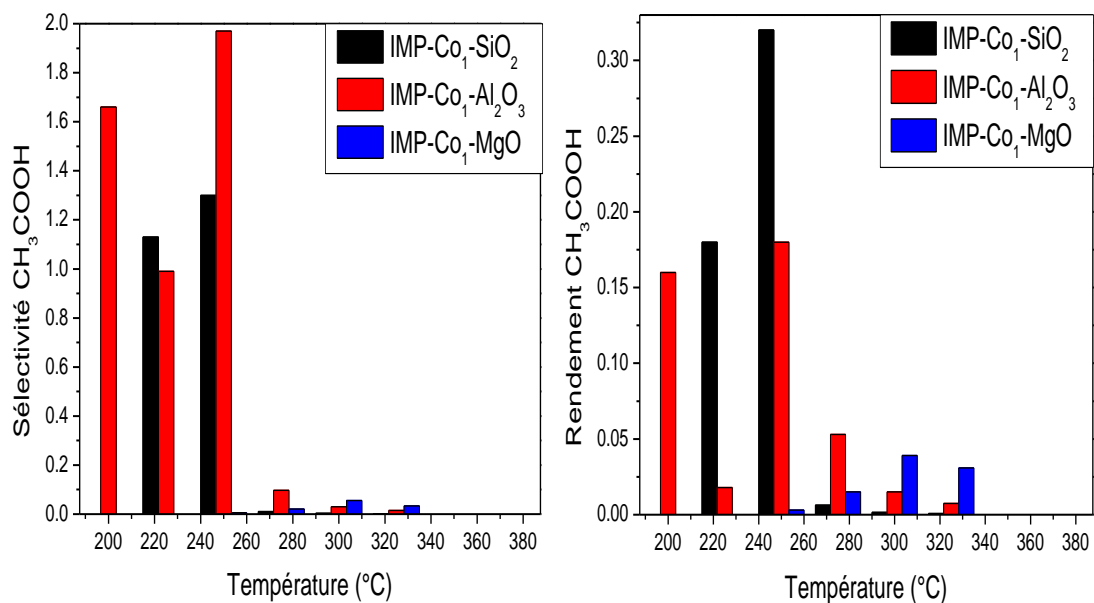


Figure V-3c : Effet du support sur les taux de sélectivité et rendement en acide acétique, obtenus via les échantillons de ferrite de cobalt supportée par imprégnation.

Les résultats obtenus mènent aux conclusions suivantes :

- ✓ Pour un taux de conversion inférieur à 60%, l'utilisation de l'oxyde de silicium mène aux catalyseurs les plus réactifs aux plus faibles températures de réaction.

## Chapitre V : Synthèse, réactivité et caractérisation des catalyseurs supportés

✓ Les catalyseurs imprégnés, sur silice et alumine, présentent un comportement catalytique similaire pour une conversion excédant 60%. Un taux de conversion de 100% est atteint à la température de 300°C.

✓ La ferrite de cobalt, imprégnée sur l'oxyde de magnésium exhibe, pour un taux de conversion inférieur à 15%, une réactivité intermédiaire entre ses analogues supportés sur silice et alumine. Au-delà de cette valeur, il est plutôt moins performant ; la conversion totale n'est achevée qu'à 350°C.

✓ Les taux de sélectivité et rendements, en produits d'oxydation partielle, sont faibles dans tout le domaine de température considéré jusqu'à la conversion totale de l'éthanol. Néanmoins, l'utilisation de la  $\gamma$ -Alumine mène, généralement, aux plus grandes valeurs de sélectivité et rendement.

✓ La ferrite de cobalt, imprégnée sur l'oxyde de silicium, semble être la meilleure alternative assurant un compromis entre une plus grande conversion en éthanol et de plus faibles sélectivités et rendements en produits secondaires.

L'étude des performances catalytique de la ferrite de cobalt, supportée sur l'oxyde de silicium par imprégnation et par voie sol-gel, a donné les résultats illustrés dans les figures V-4a, V-4b et V-4c.

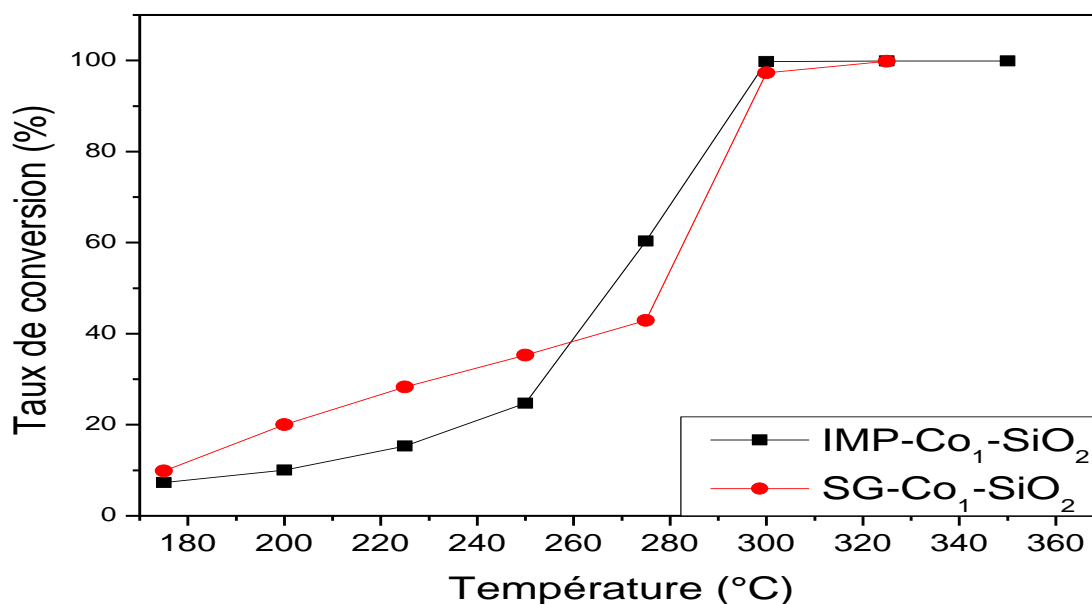


Figure V-4a : Effet de la méthode de préparation sur le taux de conversion de l'éthanol obtenu via les échantillons de ferrite de cobalt supportée sur la silice.

## Chapitre V : Synthèse, réactivité et caractérisation des catalyseurs supportés

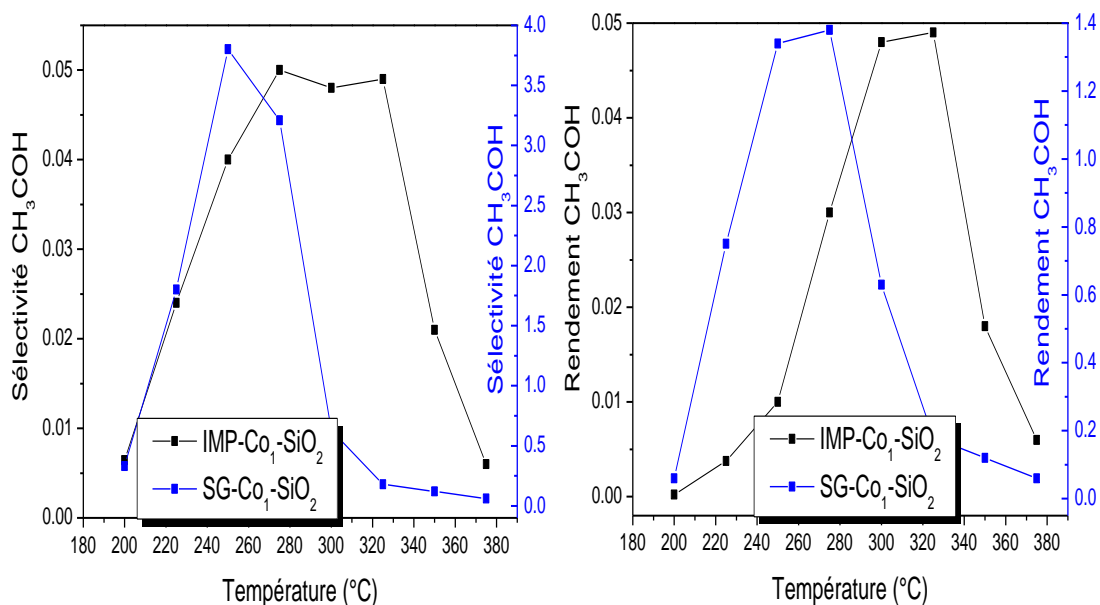


Figure V-4b : Effet de la méthode de préparation sur les taux de sélectivité et rendement en acétaldéhyde, obtenus via les échantillons de ferrite de cobalt supportée sur la silice.

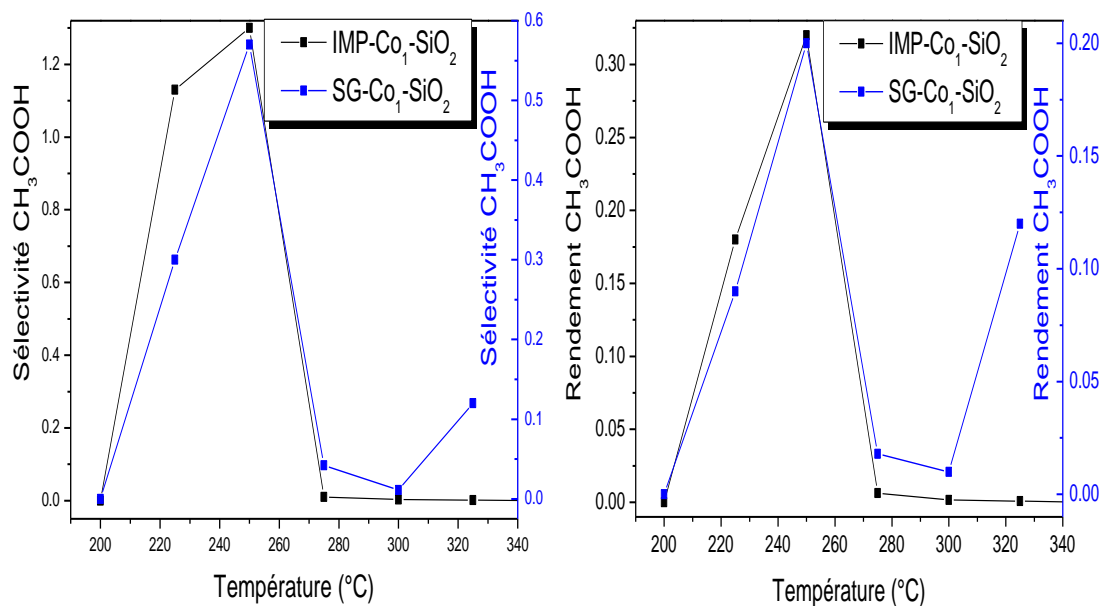


Figure V-4c : Effet de la méthode de préparation sur les taux de sélectivité et rendement en acide acétique, obtenus via les échantillons de ferrite de cobalt supportée sur la silice.

Cette étude permet de déduire que la ferrite de cobalt, synthétisée par voie sol-gel, ne manifeste pas un intérêt particulier en performance catalytique ; l'échantillon

## Chapitre V : Synthèse, réactivité et caractérisation des catalyseurs supportés

SG-Co<sub>1</sub>-SiO<sub>2</sub> nécessite une méthode de préparation beaucoup plus coûteuse que celle du solide IMP-Co<sub>1</sub>-SiO<sub>2</sub> sans toutefois être plus bénéfique. Dans les deux cas, la conversion totale en éthanol est achevée vers 300°C. A cette température, le rendement en acétaldéhyde est de 0.048% via le solide imprégné IMP-Co<sub>1</sub>-SiO<sub>2</sub> auprès de 0.63% par le biais du catalyseur sol-gel SG- Co<sub>1</sub>-SiO<sub>2</sub>, les rendements en acide acétique sont encore plus faibles.

En nous basant sur les résultats su-cités, la méthode d'imprégnation, sur les deux supports SiO<sub>2</sub> et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a été retenue pour l'étude de l'activité catalytique des catalyseurs restants. Les courbes, représentées dans la figure V-5 et V-6, illustrent les taux de conversion obtenus, en fonction de la température de réaction, via la cobaltite de fer et l'oxyde de cobalt imprégnés sur SiO<sub>2</sub> et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Les catalyseurs supportés sur l'oxyde de silicium s'avèrent plus performants que leurs analogues supportés sur l'oxyde d'aluminium ; un taux de conversion d'éthanol de 96% est obtenu via IMP-Co<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> à la température 275°C, alors que IMP-Co<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ne présente que 42% de conversion à cette température. En parallèle et à cette même température, IMP-Co<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> permet de convertir 78% d'éthanol auprès de 36% seulement via IMP-Co<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

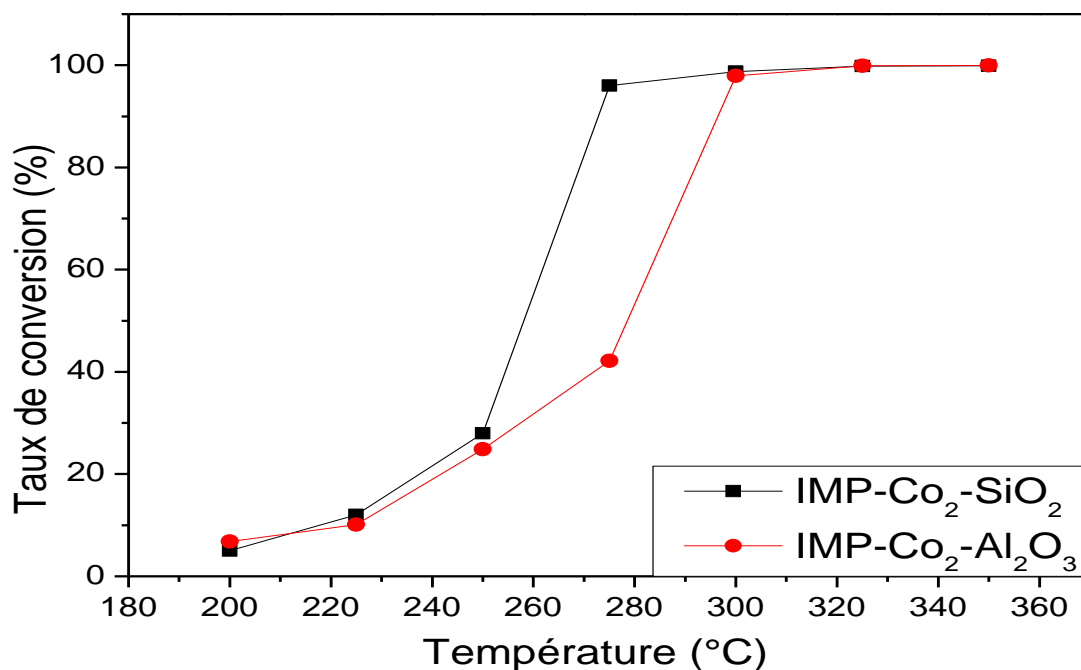


Figure V-5 : Effet du support sur le taux de conversion de l'éthanol obtenu via les échantillons de cobaltite de fer supportée par imprégnation.

## Chapitre V : Synthèse, réactivité et caractérisation des catalyseurs supportés

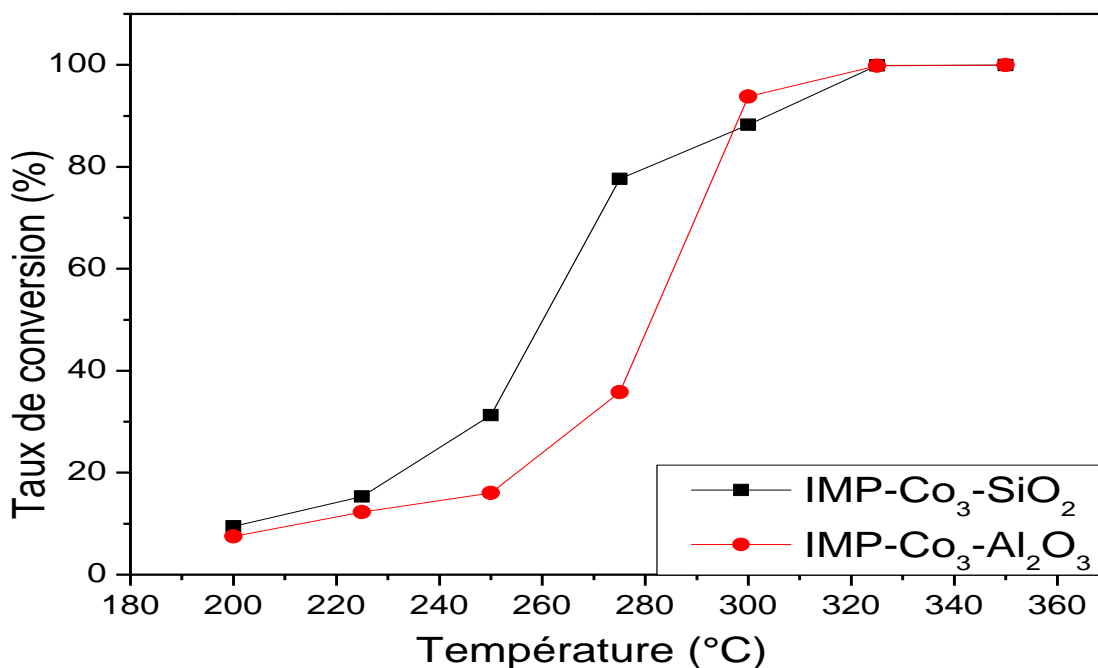


Figure V-6 : Effet du support sur le taux de conversion de l'éthanol obtenu via les échantillons d'oxyde de cobalt supporté par imprégnation.

### V.5. Caractérisation des catalyseurs supportés

#### • Résultats DRX

La figure V-7 illustre les diffractogrammes obtenus pour le support SiO<sub>2</sub> et les solides supportés par imprégnation sur l'oxyde de silicium. Ce dernier manifeste une structure amorphe dans tout le domaine de diffraction considéré. Les catalyseurs supportés présentent tous des pics de diffraction caractéristiques de la structure spinelle, ce qui permet de conclure que la synthèse, effectuée par imprégnation, aboutit aux phases actives désirées.

Par ailleurs, les catalyseurs supportés sur la  $\gamma$ -Alumine ont donné les diffractogrammes représentés dans la figure V-8. Les pics spécifiques à la structure spinelle apparaissent clairement et bien distincts de ceux relatifs au support, pour les solides IMP-Co<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et IMP-Co<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, contrairement au catalyseur IMP-Co<sub>1</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ceci est probablement dû à la faible cristallinité de ce solide.

## Chapitre V : Synthèse, réactivité et caractérisation des catalyseurs supportés

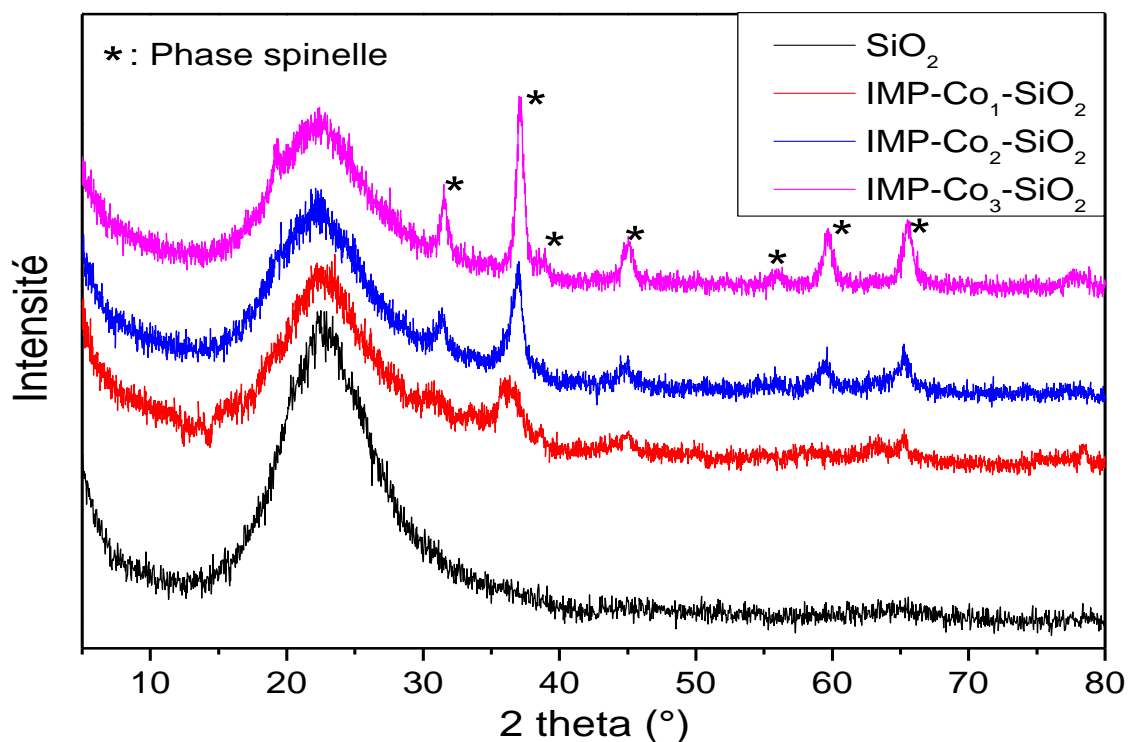


Figure V-7 : Diffractogrammes obtenus pour les catalyseurs imprégnés sur SiO<sub>2</sub>.

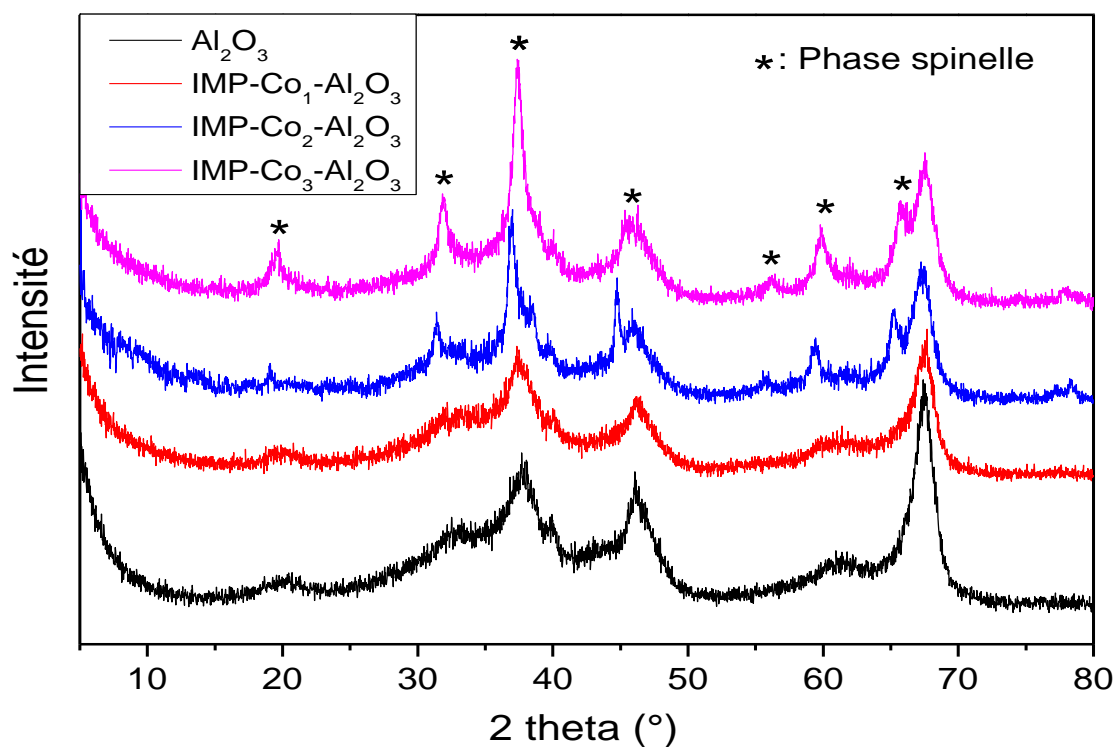


Figure V-8 : Diffractogrammes obtenus pour les catalyseurs imprégnés sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## Chapitre V : Synthèse, réactivité et caractérisation des catalyseurs supportés

---

### • Résultats BET

La mesure des aires spécifiques, effectuée pour la ferrite de cobalt imprégnée sur les trois supports, a été réalisée par la méthode BET. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau V-1. Le solide supporté sur l'oxyde de silicium possède la plus grande surface, celui imprégné sur l'oxyde de magnésium manifeste la plus faible. Ce résultat est en accord avec la variation de l'activité catalytique ; le catalyseur de plus grande surface spécifique est le plus réactif.

Tableau V-1 : Surfaces BET des échantillons de ferrite de cobalt imprégnée sur l'oxyde de silicium, la  $\gamma$ -alumine et l'oxyde de magnésium.

catalyseur	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
IMP-Co <sub>1</sub> -SiO <sub>2</sub>	162
IMP-Co <sub>1</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	124
IMP-Co <sub>1</sub> -MgO	80

### • Résultats RTP

Les catalyseurs supportés ont été soumis à une réduction sous hydrogène, à température programmée, dans les mêmes conditions expérimentales que les catalyseurs massiques étudiés au chapitre III. Cette analyse nous a permis d'examiner l'influence du support sur les propriétés redox des matériaux élaborés.

Afin de respecter les conditions recommandées par Monti et Mallet en vue d'une bonne résolution des pics de réduction, nous avons fixé la masse de chaque échantillon à analyser à 10 fois la valeur de la masse du catalyseur massique, étant donné que les catalyseurs supportés ne contiennent que 10% de la phase spinelle. Les quantités résultantes sont les suivantes :

- ✓ 104.5 mg pour les solides CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> supportés.
- ✓ 106 mg pour les solides FeCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> supportés.
- ✓ 71.6 mg pour les solides Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> supportés.

Les profils RTP obtenus sont représentés dans les figures V-9, V-10 et V-11.

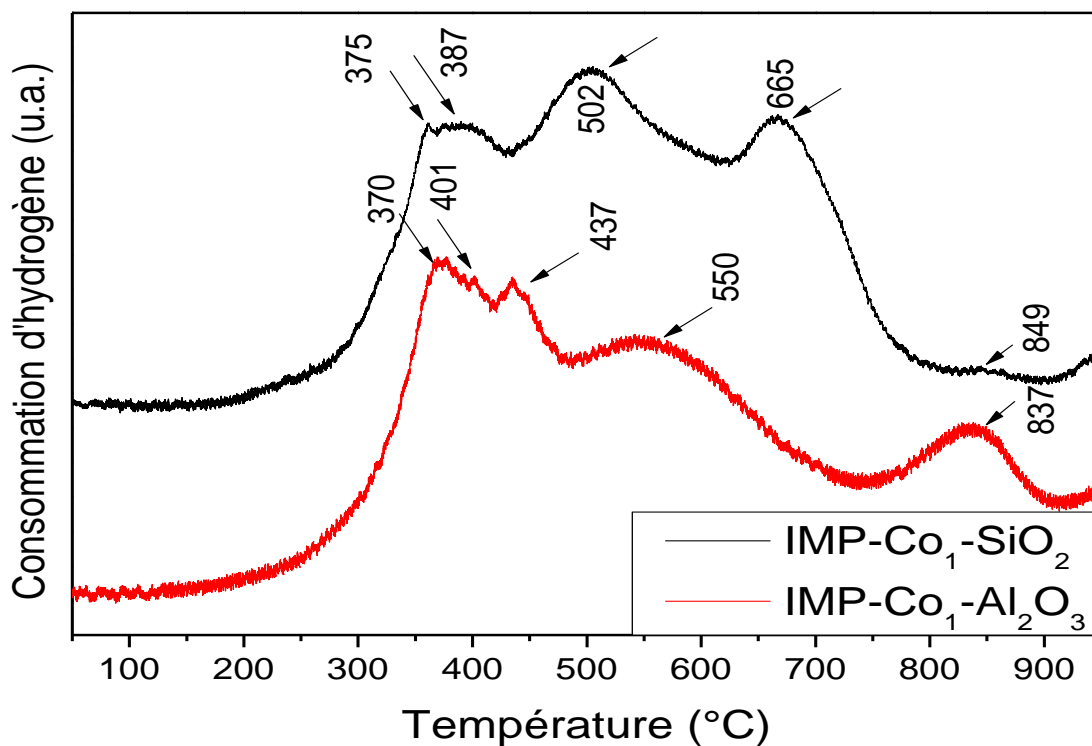


Figure V-9 : Profils RTP de la ferrite de cobalt supportée sur silice et alumine par imprégnation et calcinée à 500°C.

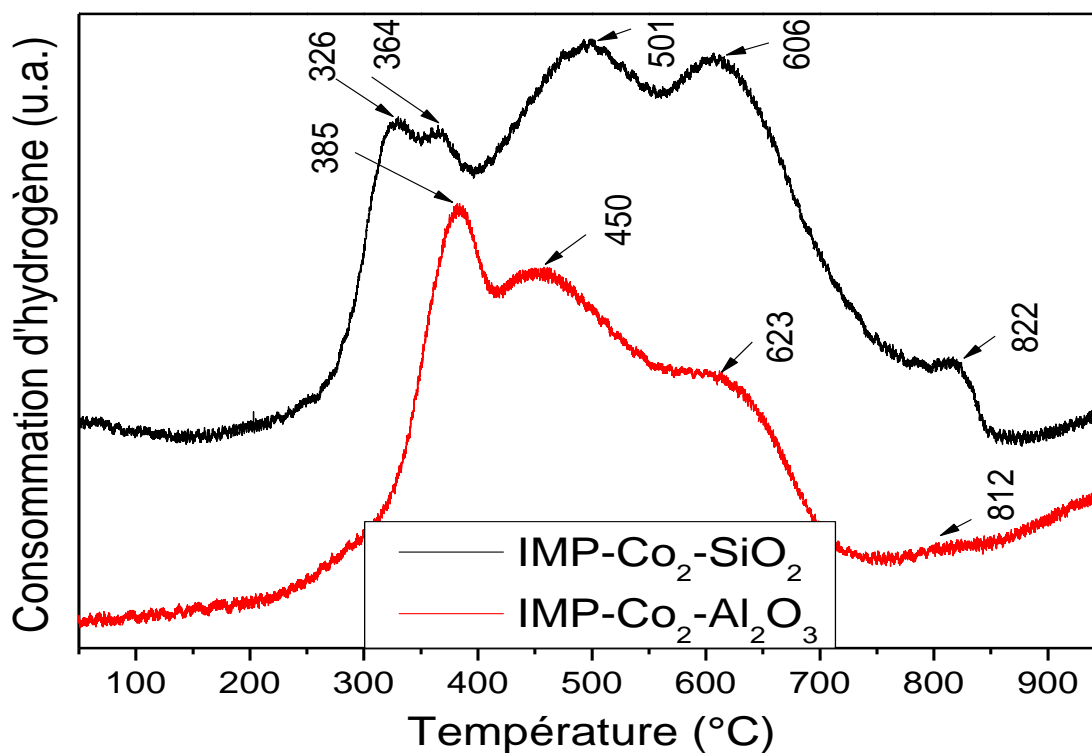


Figure V-10 : Profils RTP de la cobaltite de fer supportée sur silice et alumine par imprégnation et calcinée à 500°C.

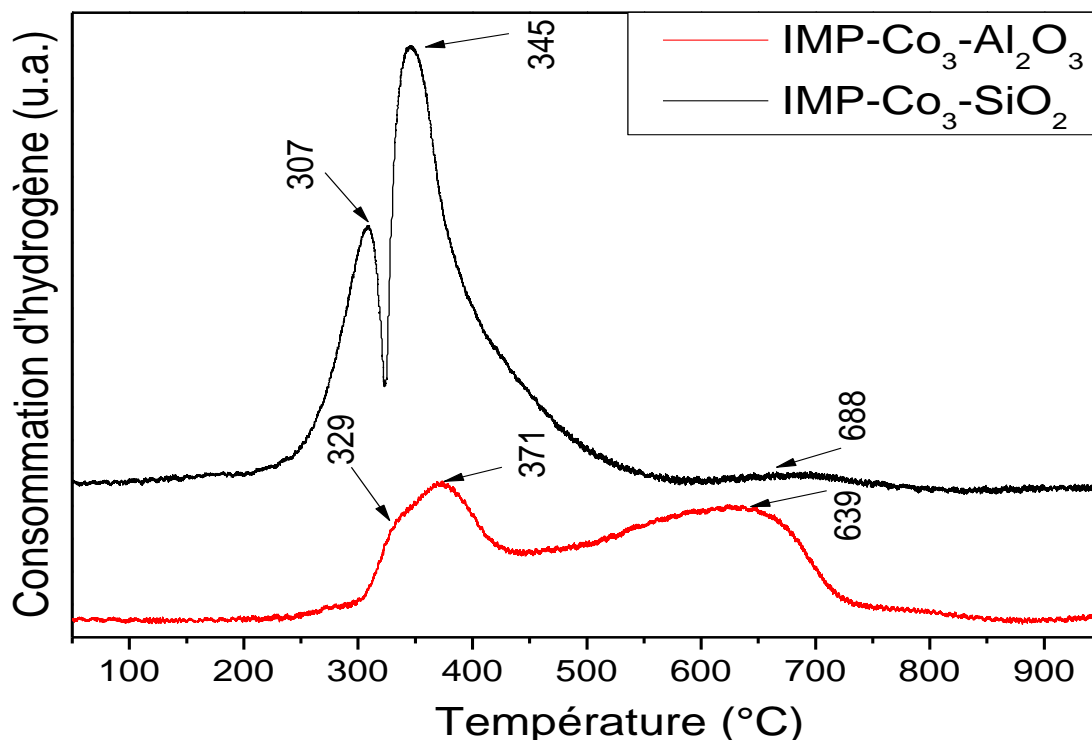


Figure V-11 : Profils RTP de l'oxyde de cobalt supporté sur silice et alumine par imprégnation et calciné à 500°C.

Outre les pics de réduction correspondants aux espèces précédemment identifiées lors de l'étude des catalyseurs massiques, les profils RTP des catalyseurs supportés montrent la présence de pics, à plus hautes températures, plus ou moins intenses, relatifs à la réduction de la phase spinelle en interaction avec le support. Cette interaction s'avère plus prononcée sur l'alumine que sur l'oxyde de silicium et ce, pour les catalyseurs de ferrite de cobalt et d'oxyde de cobalt supportés. Or, les résultats des tests catalytiques suggèrent une meilleure conversion de l'éthanol sur les catalyseurs supportés sur SiO<sub>2</sub> que leurs analogues supportés sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ceci laisse penser que la conversion n'est pas en relation directe avec l'interaction phase spinelle-support. D'autre part, les pics de réduction de l'espèce CoO apparaissent, dans tous les cas, aux plus basses températures, pour les catalyseurs supportés sur SiO<sub>2</sub> (387, 364 et 345°C respectivement pour IMP-Co<sub>1</sub>-SiO<sub>2</sub>, IMP-Co<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> et IMP-Co<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>). Cette constatation semble rejoindre un résultat important obtenu précédemment ; l'espèce à base de cobalt est la phase active dans la réaction de combustion de l'éthanol.

## Chapitre V : Synthèse, réactivité et caractérisation des catalyseurs supportés

---

### V.6. Conclusion

Le travail exposé dans ce chapitre rapporte les résultats relatifs aux oxydes spinelles  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_2\text{FeO}_4$  et  $\text{Co}_3\text{O}_4$  supportés sur trois matrices : l'oxyde de silicium, la  $\gamma$ -alumine et l'oxyde de magnésium. Deux voies de synthèse ont été adoptées ; la méthode d'imprégnation et le procédé sol-gel. Les performances catalytiques des matériaux élaborés ont été évaluées dans la réaction de combustion de l'éthanol.

Les résultats obtenus montrent que la nature du support est un facteur de base quant à l'obtention d'un matériau doué d'une bonne réactivité et d'une faible sélectivité en produits secondaires. L'utilisation de l'oxyde de silicium engendre les solides les plus performants. La méthode de préparation influe de manière moins importante ; la réactivité de la ferrite de cobalt, imprégnée sur  $\text{SiO}_2$  ou supportée par voie sol-gel, ne subie pas une évolution importante.

L'imprégnation du  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  sur les trois matrices aboutit à des matériaux de surfaces spécifiques croissantes dans l'ordre  $\text{MgO} \rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{SiO}_2$ , en accord avec l'évolution de l'activité catalytique. Les produits d'oxydation partielle, l'acétaldéhyde et l'acide acétique, sont obtenus à de faibles rendements via ces trois matériaux. Les plus grands rendements sont 0.037% en acétaldéhyde pour le solide imprégné sur  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  et 0.43% en acide acétique pour le catalyseur supporté sur  $\text{SiO}_2$ .

En parallèle, une meilleure conversion de l'éthanol a été obtenue via les catalyseurs supportés sur  $\text{SiO}_2$  en comparaison avec leurs analogues supportés sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Ce résultat n'est pas en relation directe avec l'interaction phase spinelle-support mais plutôt avec les températures de réduction de l'entité  $\text{CoO}$ . Cette dernière manifeste une réduction plus aisée pour une meilleure réactivité, impliquant ainsi son rôle catalytique en tant que phase active.

Contrairement aux catalyseurs massiques, la cobaltite de fer et l'oxyde de cobalt supportés manifestent des réactivités comparables à leurs analogues à base de ferrite de cobalt, surtout en utilisant la  $\gamma$ -alumine comme indiqué sur la figure V-12. L'interaction phase oxyde-support est certainement à l'origine de ce comportement

## Chapitre V : Synthèse, réactivité et caractérisation des catalyseurs supportés

catalytique comme le montre la figure V-13 ; le solide qui manifeste une meilleure interaction se prononce modérément plus réactif.

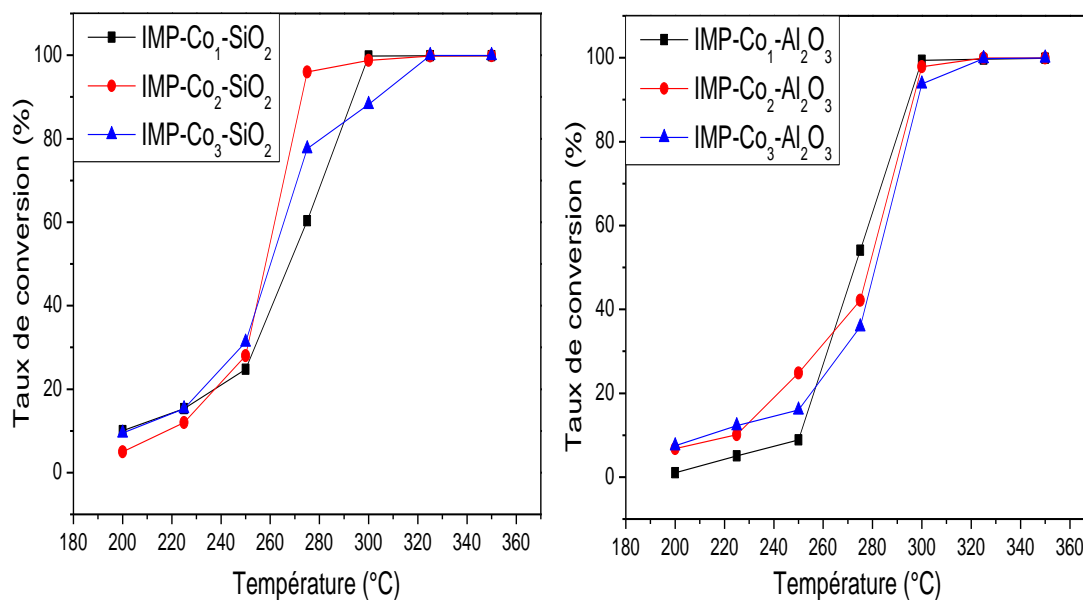


Figure V-12 : Taux de conversion de l'éthanol via l'oxyde simple  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , en comparaison avec les oxydes mixtes  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  et  $\text{Co}_2\text{FeO}_4$ , imprégnés sur l'oxyde de silicium et la Y-alumine.

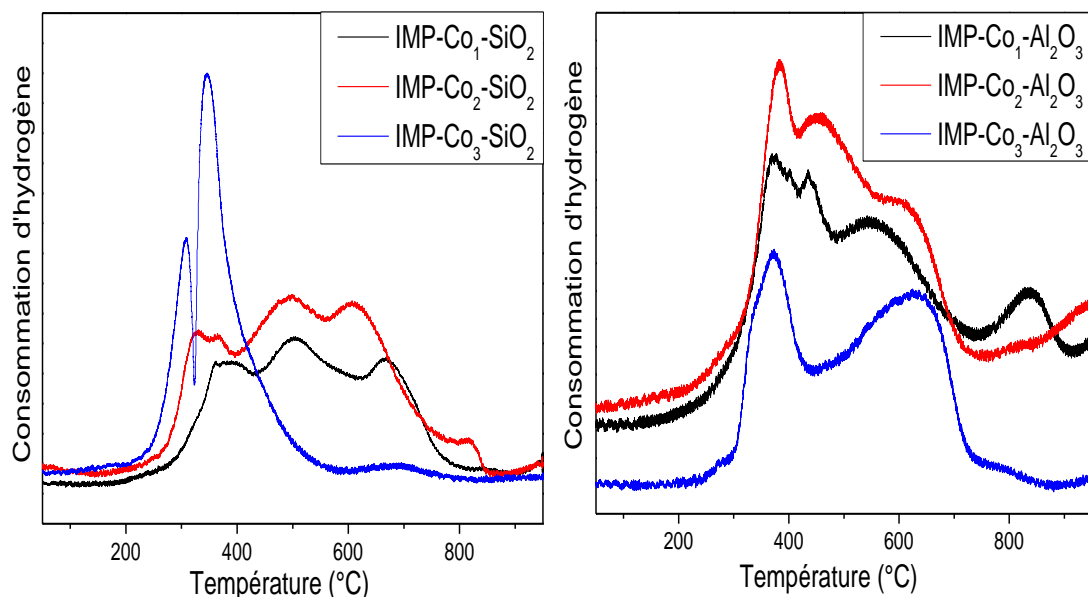


Figure V-13 : Profils RTP de l'oxyde simple  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , en comparaison avec les oxydes mixtes  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  et  $\text{Co}_2\text{FeO}_4$ , imprégnés sur l'oxyde de silicium et la Y-alumine.

## Chapitre V : Synthèse, réactivité et caractérisation des catalyseurs supportés

---

Ce résultat implique que la réactivité d'un oxyde simple peut atteindre celle d'un oxyde mixte, en le dispersant sur un support, ce qui ouvre une voie de recherche pour l'amélioration des performances catalytiques des oxydes simples. A titre de comparaison, le tableau V-2 regroupe les valeurs des températures d'isoconversion de l'éthanol obtenues via l'oxyde de cobalt massique et supporté et ses analogues de ferrite de cobalt. L'écart entre les valeurs de T90 est réduit de 62°C à 9°C en passant des catalyseurs massiques aux catalyseurs supportés sur SiO<sub>2</sub>. La réactivité reste pratiquement inchangée en considérant les solides imprégnés sur γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Tableau V-2 : Valeurs des températures d'isoconversion de l'éthanol via les catalyseurs d'oxyde de cobalt et de ferrite de cobalt massiques et supportés.

Catalyseur	T10 (°C)	T50 (°C)	T90 (°C)	Δ T90 (°C)
CP-Co-Na-500	233	302	333	62
CP-CoFe <sub>2</sub> -Na-500	216	258	271	
IMP-Co <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	200	260	303	9
IMP-Co <sub>1</sub> -SiO <sub>2</sub>	200	268	294	
IMP-Co <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	250	281	298	3
IMP-Co <sub>1</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	210	272	295	

Le dernier point important qui reste à discuter est la comparaison des performances catalytiques des solides massiques et leurs analogues supportés. Un premier résultat ressort de l'étude exposée dans ce chapitre ; les catalyseurs supportés présentent de plus faibles sélectivités en produits d'oxydation partielle, dans le domaine de température des faibles conversions en éthanol. Le tableau V-3 résume les valeurs de sélectivité en acétaldéhyde et en acide acétique, obtenues via les échantillons de ferrite de cobalt massique et supportée.

## Chapitre V : Synthèse, réactivité et caractérisation des catalyseurs supportés

---

Tableau V-3 : Performance catalytique de la ferrite de cobalt, massive et supportée.

Catalyseur	CP-N-Na-600	IMP-Co <sub>1</sub> -SiO <sub>2</sub>	IMP-Co <sub>1</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Température de réaction	225 <b>275</b>	225 <b>275</b>	225 <b>275</b>
Conversion (%)	12.1 <b>99.7</b>	15.6 <b>60.36</b>	5 <b>54.1</b>
Sélectivité en acétaldéhyde (%)	8.273 <b>0.798</b>	0.024 <b>0.049</b>	0.225 <b>0.121</b>
Sélectivité en acide acétique (%)	3.315 <b>0.489</b>	1.130 <b>0.011</b>	0.991 <b>0.097</b>

Ces faibles valeurs de sélectivité, en produits d'oxydation partielle, indiquent que les catalyseurs supportés orientent davantage la réaction vers une oxydation totale même pour une faible conversion.

Vu la faible proportion de la phase spinelle dans les catalyseurs supportés (un catalyseur supporté contient uniquement 10% de phase spinelle), la comparaison des réactivités n'est pas significative, la détermination des vitesses spécifiques est indispensable. Ce dernier point est inclus dans le chapitre suivant, dans le cadre d'une étude comparative des catalyseurs massiques et supportés.

**Chapitre VI : Etude  
comparative des catalyseurs  
massiques et supportés**

## Chapitre VI : Etude comparative des catalyseurs massiques et supportés

### VI.1. Introduction

Afin de comparer les performances catalytiques des solides massiques et supportés, étudiés dans le cadre de ce travail, une étude cinétique est proposée dans ce chapitre. Nous commençons par la détermination des vitesses spécifiques dont les valeurs, exprimées par gramme de phase active et par unité de temps, permettent une comparaison significative entre l'activité d'un catalyseur massique et son analogue supporté. Ces valeurs sont ensuite utilisées pour accéder aux énergies d'activation, ces dernières sont exploitées pour mettre en évidence l'effet de compensation en analogie avec les travaux de la littérature. Des tests de vieillissements des catalyseurs font aussi l'objet d'un paragraphe de ce chapitre.

### VI.2. Calcul des vitesses spécifiques

La détermination des vitesses spécifiques de réaction a été effectuée en appliquant les relations préalablement citées dans le chapitre II. Les calculs ont été faits à deux températures différentes, de façon à maintenir la conversion de l'éthanol inférieure à 30%. Les catalyseurs examinés sont ceux préparés à base de sels nitrates, massiques et supportés sur l'oxyde de silicium, calcinés à 500°C. Les valeurs obtenues sont regroupées dans le tableau VI-1.

Tableau VI-1 : Taux et vitesses de conversion de l'éthanol via les catalyseurs massiques et supportés sur l'oxyde de silicium et calcinés à 500°C.

Catalyseur	Température de réaction 200°C		Température de réaction 250°C	
	X (%)	V ( $\mu\text{mol} / \text{s}\cdot\text{g}$ )	X (%)	V ( $\mu\text{mol} / \text{s}\cdot\text{g}$ )
CP-N-Na-500	6.68	0.36	24.5	1.15
IMP-Co <sub>1</sub> -SiO <sub>2</sub>	10.1	5.48	24.75	11.61
CP'-N-Na-500	2	0.11	7.6	0.41
IMP-Co <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>	5	2.71	28	12.83
CP-Co-Na-500	7.3	0.39	12.5	0.63
IMP-Co <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	9.5	5.15	31.3	13.99

## Chapitre VI : Etude comparative des catalyseurs massiques et supportés

En consultant les valeurs des vitesses de réaction, reportées dans le tableau VI-1, un premier résultat en découle : la réactivité d'un catalyseur supporté est nettement meilleure que son analogue massique. Les sites actifs sont certainement plus accessibles, dans le catalyseur supporté, ce qui est dû à leur dispersion sur la surface du support. Ceci entraîne une augmentation de la surface spécifique comme reporté dans le chapitre précédent, ce facteur est généralement à la faveur de la réactivité d'un catalyseur.

### VI.3. Calcul des énergies d'activation

La détermination des énergies d'activation a été effectuée pour les six catalyseurs cités dans le tableau VI.1, en traçant les courbes  $\ln V = f(1/T)$  comme indiqué sur les figures VI-1a, VI-1b et VI-1c. La pente de la droite est égale à  $(-E_a/R)$ , les valeurs obtenues sont regroupées dans le tableau VI-2. Les vitesses spécifiques considérées, dans ces tracés, correspondent à la conversion globale de l'éthanol, leurs valeurs sont valables pour la détermination des énergies d'activation du chemin réactionnel de la combustion vu les faibles quantités détectées en produits secondaires, à savoir l'acétaldéhyde et l'acide acétique.

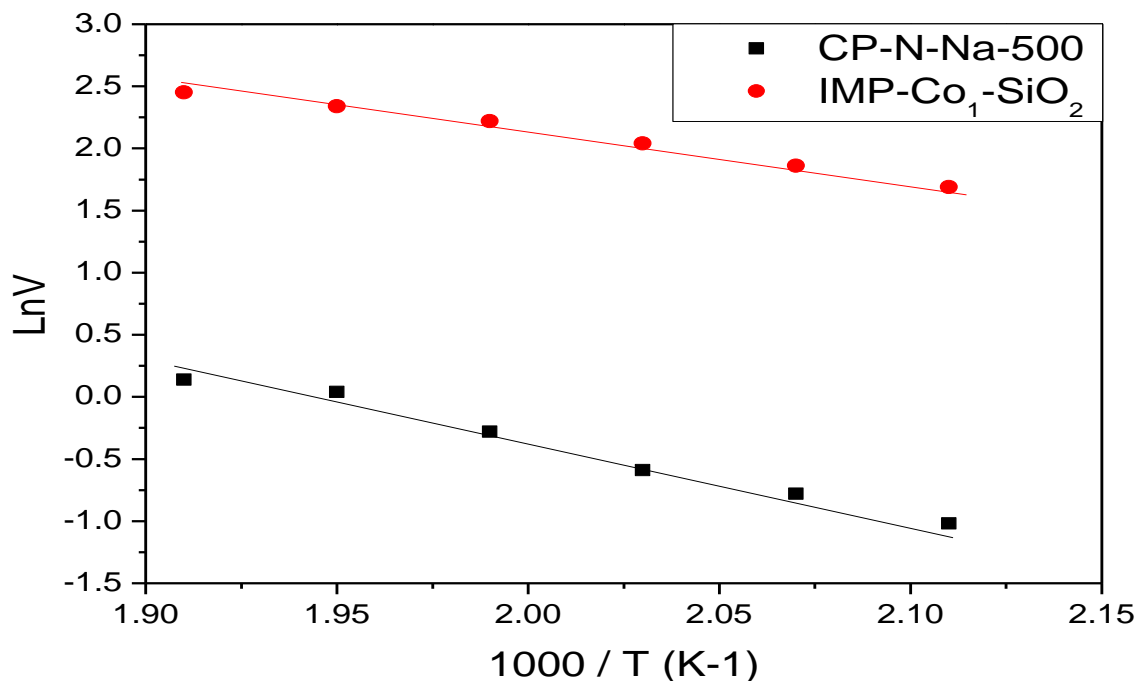


Figure VI.1a : Courbes d'Arrhenius de la réaction de combustion de l'éthanol via les catalyseurs de ferrite de cobalt massique et supportée sur SiO<sub>2</sub>, calcinés à 500°C.

## Chapitre VI : Etude comparative des catalyseurs massiques et supportés

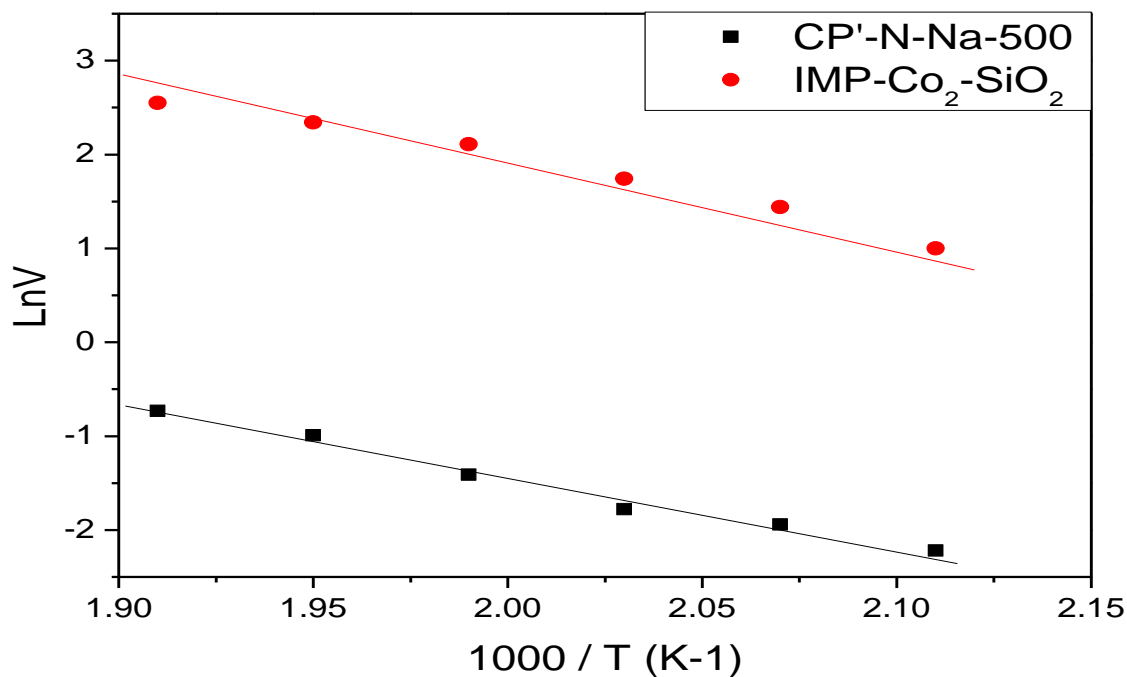


Figure VI.16 : Courbes d'Arrhenius de la réaction de combustion de l'éthanol via les catalyseurs de cobaltite de fer massique et supportée sur SiO<sub>2</sub>, calcinés à 500°C.

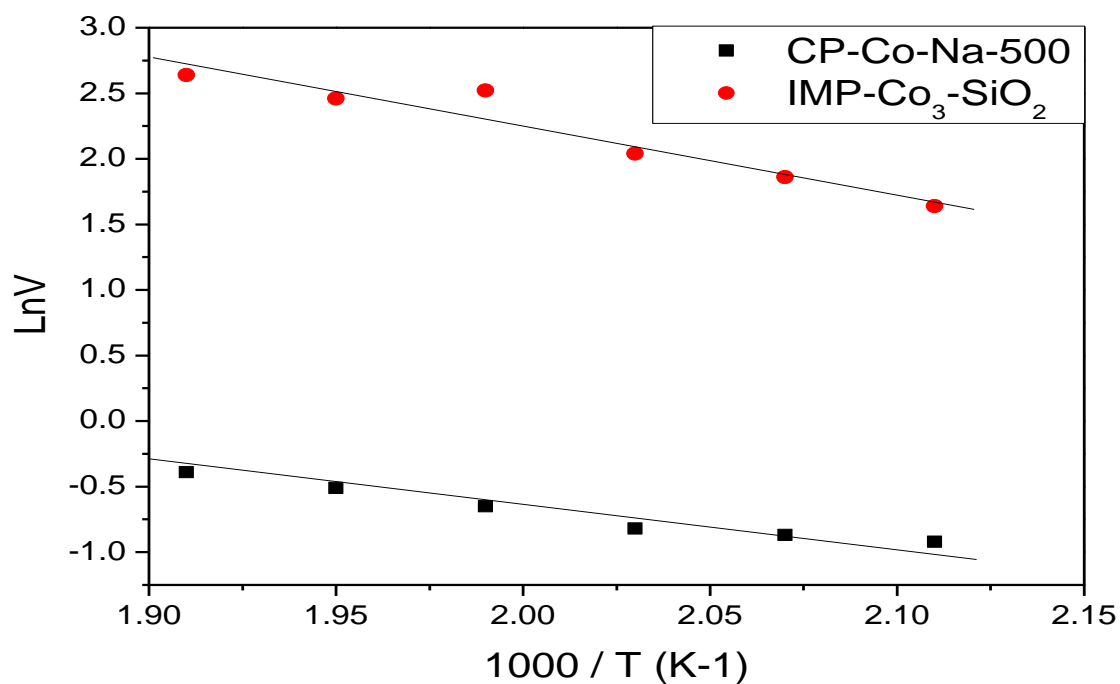


Figure VI.1c : Courbes d'Arrhenius de la réaction de combustion de l'éthanol via les catalyseurs d'oxyde de cobalt massique et supporté sur SiO<sub>2</sub>, calcinés à 500°C.

## Chapitre VI : Etude comparative des catalyseurs massiques et supportés

---

Tableau VI.2 : Valeurs des énergies d'activation obtenues pour les six systèmes catalytiques sélectionnés.

Catalyseur	CP-N-Na-500	CP'-N-Na-500	CP-Co-Na-500	IMP-Co <sub>1</sub> -SiO <sub>2</sub>	IMP-Co <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>	IMP-Co <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>
E <sub>a</sub> ( KJ/mol)	47.4	61.2	26.7	37.7	76.9	50.8

Les données de la littérature, relatives aux paramètres cinétiques de la réaction de combustion de l'éthanol, sont rares de façon générale et pratiquement inexistantes pour les systèmes catalytiques à base d'oxydes spinelles. Cependant, les travaux de quelques auteurs rapportent des valeurs d'énergie d'activation que nous prendrons comme référence, à titre de comparaison avec nos résultats.

Delimaris et Ioannides [1-2] ont étudié la combustion de l'éthanol sur des catalyseurs à base de manganèse, cuivre et cérium, à des rapports molaires Mn/Ce et Cu/Ce différents. Les valeurs des énergies d'activation, rapportées par ces auteurs, sont cernées dans le domaine 85-122 KJ/mol pour les catalyseurs Mn/Ce, et 101-135 KJ/mol pour les systèmes Cu/Ce. Oyama et al. [3] rapportent une valeur de 89 KJ/mol, en réalisant la combustion de l'éthanol sur des catalyseurs à base de manganèse.

En comparant nos résultats à ceux trouvés dans la littérature, il semble que les oxydes spinelles soient de bons candidats pour catalyser la réaction de combustion de l'éthanol ; les valeurs des énergies d'activation obtenues sont relativement basses.

Par ailleurs, une étude bibliographique nous a révélé un phénomène important rapporté par la plupart des auteurs qui se sont intéressés à l'aspect cinétique de la réaction de combustion de l'éthanol. Selon les travaux recensés dans la littérature, cette réaction obéit à la relation 'Constable Crémer', établie suite aux travaux de Laidler [4]. Cette relation exprime l'effet de compensation qui consiste en une corrélation linéaire entre le logarithme du facteur préexponentiel de l'équation d'Arrhenius et l'énergie d'activation, elle s'écrit :

$$\ln A = m E_a + c \dots\dots (1) , m \text{ et } c \text{ étant des constantes.}$$

Dans ce contexte, et dans le but de valoriser les résultats obtenus dans le cadre de ce travail, nous avons calculé les valeurs de 'Ln A' par extrapolation des courbes

## Chapitre VI : Etude comparative des catalyseurs massiques et supportés

d'Arrhenius (figures VI.1a, VI.1b et VI.1c). Les ordonnées à l'origine représentent les valeurs apparentes de  $\ln A$ , comme indiqué dans la figure VI.2, à titre d'exemple.

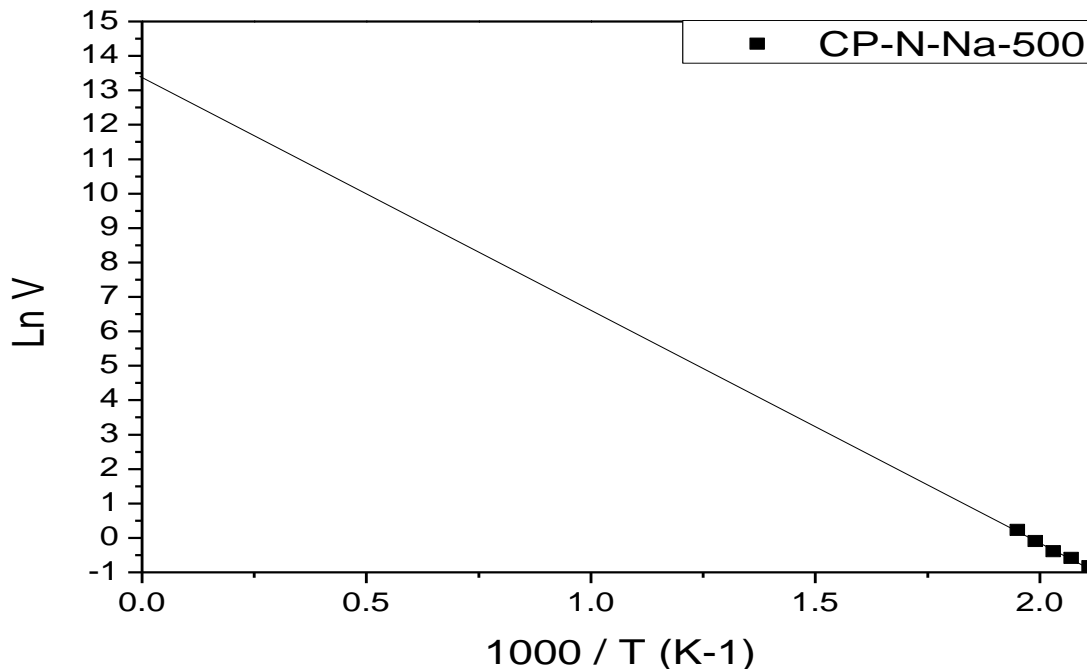


Figure VI.2 : Détermination graphique de  $\ln A$

Les valeurs de  $\ln A$ , ainsi déterminées pour les six catalyseurs précédemment cités, ont été reportées graphiquement en fonction des valeurs des énergies d'activation. Ces résultats sont illustrés dans le tableau VI.3 et la figure VI.3.

Tableau VI.3 : Valeurs de  $\ln A$  obtenues pour les six catalyseurs sélectionnés.

Catalyseur	CP-N-Na-500	CP'-N-Na-500	CP-Co-Na-500	IMP-Co <sub>1</sub> -SiO <sub>2</sub>	IMP-Co <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>	IMP-Co <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>
$\ln A$	13.4	15.9	5.9	10.3	20.8	14.2

## Chapitre VI : Etude comparative des catalyseurs massiques et supportés

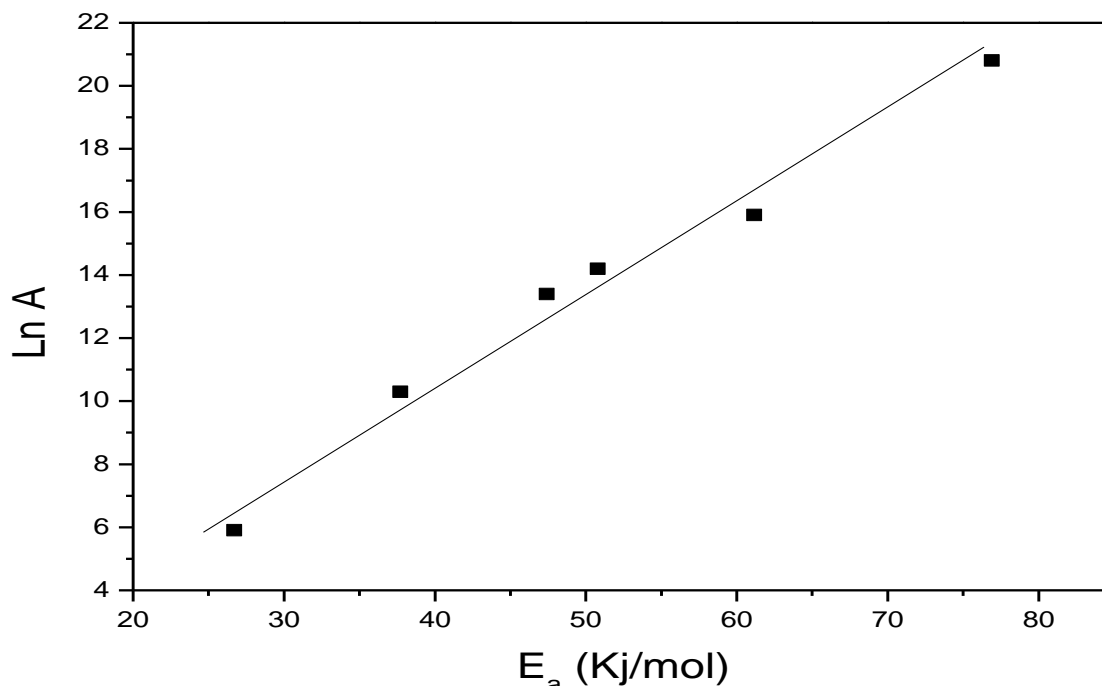


Figure VI.3 : Illustration de l'effet de compensation dans la réaction de combustion de l'éthanol, catalysée par les oxydes spinelles.

Les résultats, illustrés dans la figure VI.3, rejoignent les données de la littérature quant à l'existence d'un effet de compensation, en réalisant la combustion de l'éthanol via les systèmes considérés dans ce travail. Delimaris et Ioannides rapportent cet effet sur des catalyseurs de type Cu/Ce et Mn/Ce [1-2].

### VI.4. Tests de vieillissement des catalyseurs

La durée de vie d'un catalyseur est un facteur important, en plus de sa réactivité et sa sélectivité. Un catalyseur peut perdre son activité, au cours du temps, pour plusieurs raisons, citons :

- L'empoisonnement par une impureté présente dans le circuit catalytique. Ce poison s'adsorbe sur les sites actifs de façon temporaire ou permanente selon sa force d'adsorption.
- L'encrassement qui consiste en un blocage physique des sites par dépôt de poussière par exemple.
- Le frittage des particules qui se traduit par une migration des petits cristallites métalliques pour se rassembler en cristaux de taille supérieure. Ceci

## Chapitre VI : Etude comparative des catalyseurs massiques et supportés

---

diminue la dispersion des sites actifs et conduit donc à la diminution de l'aire active du catalyseur.

- La perte effective de sites actifs, ces derniers peuvent se convertir en d'autres espèces moins actives.
- L'augmentation de la cristallisation d'un catalyseur qui entraîne forcément la diminution de sa réactivité.

Dans ce cadre, quelques tests de vieillissement ont été réalisés sur les systèmes catalytiques étudiés dans ce travail. Trois systèmes catalytiques, à base de ferrite de cobalt, ont pu être testés :

- Le solide CP-N-Na-500 préparé par co-précipitation de sels nitrates avec la soude et calciné à 500°C.
- Le catalyseur HT-240-2h préparé par co-précipitation de sels nitrates avec la soude et traité en autoclave à 240°C pendant 2h.
- Le système IMP-Co<sub>1</sub>-SiO<sub>2</sub> préparé par imprégnation de sels nitrates sur l'oxyde de silicium et calciné à 500°C.

Les résultats obtenus sont représentés dans la figure VI.4, les conclusions suivantes en découlent :

- Le catalyseur imprégné montre une durée de vie plus courte que ses analogues massiques. Ceci peut être dû à un phénomène de frittage qui conduit à la diminution de la surface active du catalyseur.
- Le solide traité en autoclave manifeste, au-delà de 20h de test, une stabilité catalytique moins importante que son analogue calciné. Une augmentation de la cristallisation est probablement à l'origine de la diminution de la réactivité de ce catalyseur.
- La durée de vie du système CP-N-Na-500, préparé par co-précipitation et calciné à 500°C, s'annonce la plus importante parmi les catalyseurs testés. Ce solide s'avère le plus résistant aux différents phénomènes cités précédemment. Son mode de préparation, particulièrement l'étape de calcination, lui confère un caractère de stabilité thermique et donc une durée de vie catalytique plus intéressante.

## Chapitre VI : Etude comparative des catalyseurs massiques et supportés

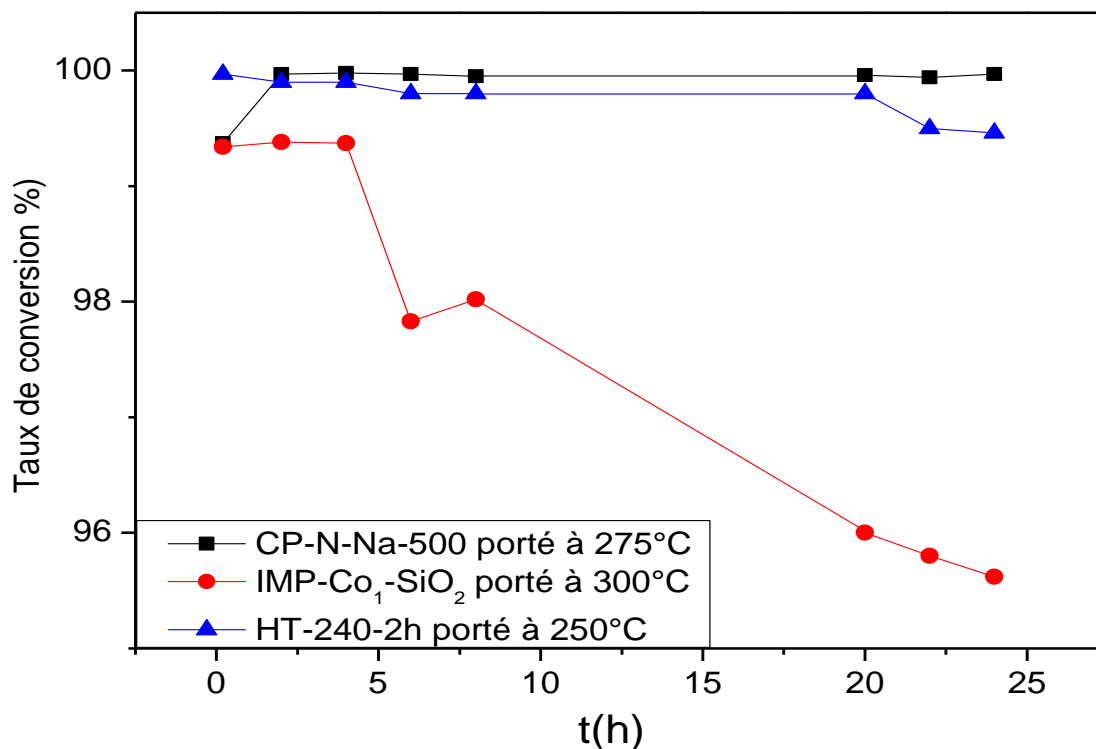


Figure VI.4 : Etude du vieillissement des catalyseurs à base de ferrite de cobalt.

### VI.5. Conclusion

L'étude comparative entre les solides massiques et supportés, menée dans ce chapitre, nous permet de conclure que :

✓ Un catalyseur supporté est plus réactif que son analogue massique. Ce résultat est valable pour les trois phases considérées ;  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_2\text{FeO}_4$  et  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

✓ L'évaluation des énergies d'activation a donné des résultats intéressants quant à l'utilisation des oxydes spinelles comme catalyseurs dans la réaction de combustion de l'éthanol. Les valeurs obtenues sont relativement faibles, en comparaison avec celles de la littérature, par rapport à d'autres systèmes catalytiques.

✓ En accord avec les travaux de la littérature, la réaction de combustion de l'éthanol, catalysée par les systèmes spinelles  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_2\text{FeO}_4$  et  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , obéit à la relation 'Constable-Cremer'. L'effet de compensation est mis en évidence par une corrélation linéaire entre le logarithme du facteur préexponentiel de l'équation d'Arrhenius et l'énergie d'activation.

## Chapitre VI : Etude comparative des catalyseurs massiques et supportés

---

✓ La résistance thermique d'un catalyseur massique calciné est plus grande que celle de son analogue traité en autoclave, elle est également nettement meilleure que si le solide est supporté.

Un compromis entre la réactivité et la stabilité thermique doit être envisagé, en vue d'une rentabilité meilleure du processus catalytique adopté.

A l'échelle de laboratoire où les catalyseurs sont utilisés en petites quantités, la voie hydrothermale s'avère intéressante ; elle permet la conception de matériaux plus réactifs que ceux préparés par les voies classiques.

Lorsque les catalyseurs sont plutôt conçus pour une utilisation à l'échelle industrielle, leur coût et leur durée de vie sont deux facteurs importants à considérer. Les résultats issus du présent travail préconisent l'utilisation d'un catalyseur massique calciné plutôt qu'un solide traité en autoclave pour deux principales raisons :

✓ L'utilisation de la méthode classique de co-précipitation suivie d'une calcination est de moindre coût que l'adoption de la voie hydrothermale.

✓ Un solide calciné est généralement mieux cristallisé que son analogue traité en autoclave. Ceci lui confère une stabilité thermique meilleure et donc une durée de vie plus grande, à condition de l'utiliser à des températures inférieures à sa température de cuisson. C'est le cas des ferrites spinelles  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , préparés par co-précipitation de sels nitrates à la soude et calcinés à 500-600°C. L'utilisation de ces matériaux permet de réaliser la combustion totale de l'éthanol aux environs de 270°C, tout en gardant la meilleure stabilité thermique.

Concernant les catalyseurs supportés, leur point fort réside dans les faits suivants, en comparaison avec les catalyseurs massiques :

- ✓ Leur faible contenance en espèce active.
- ✓ Leur mode de préparation aisé qui consiste en un simple chauffage.
- ✓ Leur réactivité élevée.

Cependant, les solides supportés sont susceptibles au phénomène de frittage, d'après les résultats des tests de vieillissement effectués, ce qui constitue un inconvénient majeur pour un processus catalytique. La diminution consécutive de la

## Chapitre VI : Etude comparative des catalyseurs massiques et supportés

---

réactivité doit être étudiée de façon plus détaillée, en élargissant l'étude à des tests catalytiques pour des temps plus longs.

### Références bibliographiques

- [1] D. Delimaris, T. Ioannides, *Appl. Catal. B: Environ.* 84 (2008) 303.
- [2] D. Delimaris, T. Ioannides, *Appl. Catal., B* 89 (2009) 295.
- [3] S.T. Oyama, W. Li, W. Zhang, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 121 (1999) 105.
- [4 ] K.J. Laidler, *Chemical Kinetics* (Prentice Hall; 3rd Edition,1987).

# **Conclusion Générale**

## Conclusion Générale

---

Le travail entrepris, dans le cadre de cette thèse, porte sur les oxydes métalliques, de type spinelle, à base de fer et/ou de cobalt, de formule générale  $\text{Co}_x\text{Fe}_{(3-x)}\text{O}_4$ ,  $x = 0, 1, 2, 3$ . Ces matériaux ont été préparés par chimie douce et par voie hydrothermale, évalués comme catalyseurs massiques dans la réaction de combustion de l'éthanol et caractérisés par analyses DRX, ATG/ATD, MET/EDX, BET/BJH et RTP. Une autre étude similaire a été réalisée en considérant ces matériaux en termes de catalyseurs supportés sur trois matrices ; l'oxyde de silicium, la  $\gamma$ -alumine et l'oxyde de magnésium.

La ferrite de cobalt  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , de structure spinelle, a fait l'objet d'une grande partie de ce travail. Les méthodes de synthèse, ici adoptées, ont permis de préparer plusieurs échantillons dont la structure, la texture et la morphologie diffèrent selon les conditions expérimentales utilisées. Ces caractéristiques distinctes influent étroitement sur les propriétés catalytiques de ce matériau.

Une étude préliminaire, portant sur l'activité catalytique des échantillons élaborés, a permis de sélectionner les plus réactifs, à savoir :

- ✓ Les poudres calcinés à 500 et 600°C, issus d'une co-précipitation de sels nitrates par l'hydroxyde de sodium.
- ✓ Les solides traités en autoclave aux températures 180 et 240°C, à différents temps de synthèse.

L'obtention d'un système  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  monophasique est aisément réalisable par la méthode de co-précipitation, suivie d'un traitement thermique classique : une étape de calcination à des températures de 500-900°C. Cependant, le choix de l'agent précipitant joue un rôle primordial quant à la stœchiométrie du précurseur fer/cobalt obtenu par co-précipitation. Cette dernière doit être totale pour pouvoir aboutir à une phase pure de ferrite de cobalt, c'est le cas par co-précipitation :

- ✓ d'hydroxydes en utilisant l'hydroxyde de sodium.
- ✓ d'oxalates par l'acide oxalique.

Les solides obtenus, après calcination des deux précurseurs, exhibent des structures caractéristiques du spinelle  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  mais des textures entièrement différentes. Les isothermes d'adsorption/désorption révèlent une texture mésoporeuse

## Conclusion Générale

---

pour les solides à base d'hydroxyde, les poudres qui dérivent de l'agent oxalate ont plutôt un caractère non poreux. Les surfaces spécifiques correspondantes sont, en conséquence, plus importantes pour les solides issus de co-précipitation avec la soude.

L'analyse morphologique, par microscopie électronique à transmission des deux échantillons CP-Cl-Na-500 et CP-Cl-OX-500, montre la présence d'un réseau cristallin CFC et des diffractions caractéristiques d'une structure spinelle pure. L'analyse EDX révèle un rapport molaire Fe/Co  $\approx$  2 et une composition plus riche en oxygène que la composition  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , surtout pour le solide CP-Cl-Na-500. Cette richesse en oxygène est certainement accompagnée d'un taux cationique différent de la composition théorique.

L'étude de la réductibilité par RTP confirme la présence d'un pic correspondant à la réduction d'ions  $\text{Co}^{3+}$ , son intensité est plus remarquable dans le profil de CP-Cl-Na-500. Ce résultat prouve que la structure spinelle correspondante est riche en oxygène, en accord avec les résultats EDX, ce qui est à l'origine des paramètres de maille écartés de la valeur théorique. Les autres pics présents dans les profils RTP correspondent aux étapes de réduction prévues pour la phase  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , à savoir les séquences  $\text{CoO} \rightarrow \text{Co}$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}$ .

En corrélant la réactivité du spinelle  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , évaluée dans la réaction de combustion de l'éthanol, avec ses propriétés révélées par les méthodes de caractérisation, nous arrivons aux conclusions suivantes :

✓ En comparant les solides qui résultent d'un même sel précurseur d'une part et ceux qui dérivent d'un même agent précipitant d'autre part, les catalyseurs de plus grandes surfaces spécifiques manifestent la meilleure performance catalytique.

✓ L'exploitation des résultats RTP montre que seule la séquence de réduction  $\text{CoO} \rightarrow \text{Co}$  se manifeste à une température plus basse pour le catalyseur le plus actif (CP-Cl-Na-500), ce qui permet d'affirmer que l'espèce à base de cobalt est la phase active.

Une amélioration de la réactivité a été obtenue par des échantillons de ferrite de cobalt, traités en autoclave. Partant d'un précurseur de sels nitrates co-précipités par l'hydroxyde de sodium, un traitement hydrothermal à 240°C pendant 2h permet

## Conclusion Générale

---

d'obtenir un catalyseur engendrant une conversion totale d'éthanol à une température de 225°C. Avec un même précurseur calciné à 500°C, la conversion de l'éthanol n'est achevée qu'à 275°C. Cependant, la température et le temps de séjour en autoclave sont deux facteurs imprévisibles quant à l'obtention de catalyseurs meilleurs, suite au mécanisme complexe de la synthèse hydrothermale. La corrélation réactivité-propriétés est très restreinte et se limite à la variation de la taille de cristallite en fonction du temps, en procédant à température constante ; les solides de plus faibles tailles de cristallite ont manifesté la meilleure réactivité.

Relativement aux données de la littérature, les propriétés catalytiques du spinelle  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  s'avèrent intéressantes à exploiter dans la réaction de combustion de l'éthanol, surtout que les produits d'oxydation partielle sont détectés à de faibles quantités, notamment aux températures de hautes conversions.

Les autres spinelles étudiés, dans le cadre de cette thèse, sont la cobaltite de fer, la magnétite et l'oxyde de cobalt. Ces matériaux ont été synthétisés identiquement à la ferrite de cobalt et évalués comme catalyseurs dans la réaction de combustion de l'éthanol.

Les systèmes  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ont été aisément préparés par les deux voies de synthèse et approuvés par analyse DRX. La présence de petites quantités de phases secondaires a été mise en évidence par analyse RTP des échantillons de magnétite.

La synthèse du spinelle  $\text{FeCo}_2\text{O}_4$ , par co-précipitation et traitement thermique classique, aboutit à des structures cristallines biphasées au dessous de 900°C. Ce résultat est en relation avec le phénomène de la décomposition spinodale de l'espèce  $\text{FeCo}_2\text{O}_4$ , en accord avec le diagramme de phase du système  $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-Co}_3\text{O}_4$ .

Les activités catalytiques de ces matériaux, évaluées dans la réaction de combustion de l'éthanol, ont fait l'objet d'une comparaison mutuelle et d'une approche d'évaluation en commun avec la ferrite de cobalt. Les résultats obtenus affirment que :

✓ L'oxyde spinelle à base de cobalt est plus actif que son analogue à base de fer, conformément aux basses températures de réduction des espèces de cobalt ( $\text{Co}_3\text{O}_4$  et  $\text{CoO}$ ) en comparaison avec les entités de fer ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

## Conclusion Générale

---

✓ Les oxydes mixtes sont plus réactifs que les oxydes simples, en accord avec les données de la littérature relatives à la réactivité des oxydes. Cette caractéristique est en relation directe avec les propriétés semi-conductrices que développe un oxyde mixte selon la nature des métaux qui le composent. Ces propriétés sont généralement associées à des défauts dans le réseau cristallin, dans notre cas c'est un excès d'oxygène dans la structure spinelle. Elles sont également dues à l'aptitude d'échange d'électrons entre les ions constituant l'oxyde, cette dernière augmente dans le cas de la présence d'un métal à valence multiple, c'est le cas du cobalt dans les systèmes  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  et  $\text{FeCo}_2\text{O}_4$ .

Les phases  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_2\text{FeO}_4$  et  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ont été supportés sur l'oxyde de silicium, la  $\gamma$ -alumine et l'oxyde de magnésium. L'objectif principal est de comparer les réactivités des oxydes spinelles massiques étudiés antérieurement et leurs analogues supportés. Les résultats des tests catalytiques se résument comme suit : les solides de ferrite de cobalt imprégnés manifestent une réactivité décroissante dans le sens de l'imprégnation sur  $\text{SiO}_2$  --  $\text{Al}_2\text{O}_3$  --  $\text{MgO}$ , en accord avec la décroissance des surfaces spécifiques 162 -- 124 -- 80 ( $\text{m}^2/\text{g}$ ). L'utilisation du support  $\text{SiO}_2$  reste la plus adéquate pour une meilleure réactivité des autres phases.

Les résultats de l'analyse DRX a montré que la synthèse des catalyseurs supportés, effectuée par imprégnation, aboutit à l'obtention des phases spinelles désirées.

Les profils de réductibilité, issus de l'analyse RTP, présentent les pics de réduction des entités suivantes :

- ✓ Les espèces précédemment identifiées lors de l'étude des catalyseurs massiques.
- ✓ La phase spinelle en interaction avec le support.

Les pics de réduction de l'espèce  $\text{CoO}$  apparaissent dans tous les cas, aux plus basses températures pour les catalyseurs supportés sur  $\text{SiO}_2$ , c'est-à-dire les plus actifs. Ce résultat est similaire à celui obtenu pour les catalyseurs massiques, la même conclusion est donc retenue ; la phase à base de cobalt est l'espèce active. Ce résultat est renforcé par le fait que la conversion n'est pas en relation directe avec l'interaction

## Conclusion Générale

---

phase spinelle-support ; l'interaction est plus prononcée sur l'alumine que sur la silice.

Les performances catalytiques des catalyseurs massiques et supportés ont été comparées en calculant les vitesses spécifiques de réaction, ces grandeurs sont plus significatives que les conversions car leur évaluation fait intervenir la masse du catalyseur et le flux du réactif.

Les résultats obtenus affirment que la réactivité d'un catalyseur supporté est nettement meilleure que son analogue massique ; la vitesse de réaction via un catalyseur supporté est augmentée de 10 à 30 fois. Ceci indique que la dispersion de la phase spinelle, sur le support, permet une accessibilité plus aisée aux sites actifs au cours de la réaction.

Les tracés des courbes d'Arrhenius présentent une linéarité correcte. La détermination graphique des énergies d'activation donne des valeurs intéressantes en comparaison avec les données de la littérature ; ces valeurs sont relativement basses et assurent une cinétique intéressante à exploiter.

Les grandeurs cinétiques, obtenues dans ce travail, ont été utilisées pour mettre en évidence l'effet de compensation auquel est soumise la réaction de combustion de l'éthanol. Les résultats obtenus rejoignent ceux de la littérature ; la relation de Constable Crémer est satisfaite.

Nous clôturons la conclusion du présent travail par les résultats issus des tests de vieillissement effectués sur quelques catalyseurs de ferrite de cobalt massiques et supportés. La meilleure stabilité thermique a été observée pour le catalyseur massique calciné, son mode de préparation lui confère l'avantage d'être plus résistant aux différents phénomènes de déstabilisation thermique, recensés essentiellement dans le frittage et l'augmentation de la cristallisation. Ces deux facteurs se retrouvent généralement inaltérés, le plus longtemps, pour un catalyseur calciné à une température nettement plus haute que la température de la réaction.