



**HAL**  
open science

# Préparation, caractérisation et réactivité de catalyseurs xerogels et aerogels à base de zirconium, d'aluminium et de porosité contrôlée pour les réactions d'estérification et d'hydrogénation

Wafa Ksila

► **To cite this version:**

Wafa Ksila. Préparation, caractérisation et réactivité de catalyseurs xerogels et aerogels à base de zirconium, d'aluminium et de porosité contrôlée pour les réactions d'estérification et d'hydrogénation. Catalyse. Université de Lille; Université de Tunis El Manar, 2021. Français. NNT : 2021LILUR039 . tel-03545526

**HAL Id: tel-03545526**

**<https://theses.hal.science/tel-03545526>**

Submitted on 27 Jan 2022

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

## THÈSE

En vue de l'obtention du

**DOCTORAT EN Chimie**

Préparée au sein des Laboratoires

De Chimie des Matériaux et Catalyse de Tunis

Et

Unité de Catalyse et Chimie du Solide de Lille

Présentée par

**Wafa KSILA**

***Préparation, caractérisation et réactivité de catalyseurs xerogels et aerogels à base de zirconium, d'aluminium et de porosité contrôlée pour les réactions d'estérification et d'hydrogénation.***

Soutenue le **20/11/2021** Devant le jury composé de

---

Mme Nadine ESSAYEM	Directrice de recherche CNRS à Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement- IRCELYON	Rapporteuse
M. Kais NAHDI	Professeur à la Faculté des Sciences de Bizerte	Rapporteur
Mme Pascale MASSIANI	Directrice de recherche au laboratoire de Réactivité des Surfaces Sorbonne Université-Paris	Examinatrice
M. Nouredine AMDOUNI	Professeur à la Faculté des Sciences de Tunis	Président
M. Mohamed Kadri YOUNES	Professeur à la Faculté des Sciences de Tunis	Directeur de thèse
M. Alain RIVES	Professeur à l'université de Lille	Directeur de thèse

---

## **Remerciements**

Tout d'abord, je tiens à adresser mes vifs remerciements à mes deux directeurs de thèse Professeur Mohamed Kadri YOUNES et Professeur Alain RIVES, qui ont été mes encadrants pendant toute cette thèse, qui m'ont fait confiance pour la réalisation de cette thèse, qui ont su me rassurer quand des baisses de moral étaient présentes, qui m'ont appris les vraies valeurs d'une thèse. J'ai vraiment apprécié partager des idées avec eux, et rien de tout ce qui est dans la suite de cette thèse n'aurait été possible sans leurs soutiens au quotidien.

Mes sincères remerciements vont également à M. Noureddine AMDOUNI, Professeur à la Faculté des Sciences de Tunis pour avoir accepté de juger ce travail et de présider le jury.

Je remercie également M. Kais NAHDI et Mme. Nadine ESSAYEM pour avoir accepté de juger ce travail et d'en être les rapporteurs.

Je remercie et Mme. Pascale MASSIANI pour avoir accepté d'examiner cette thèse.

Ensuite, j'aimerais également remercier toutes les personnes qui m'ont permis de mener à bien ma thèse, avec en particulier M. Olivier GARDOLL, Mme Martine TRENTÉSEAUX, Mme Pardis SIMON et Mme Amal BENALI, qui m'ont tous les quatre aidés à effectuer les analyses présentes dans ce manuscrit.

Aussi, j'aimerais remercier chaleureusement les membres du Laboratoire de Chimie des Matériaux et Catalyse et de l'Unité de Catalyse et Chimie du Solide, pour leur aide et les moments que j'ai vécu auprès d'eux. J'ai véritablement apprécié travailler au sein des deux équipes.

Enfin, j'aimerais remercier toute ma famille, mes amis. Je vous remercie infiniment pour votre aide, et votre soutien indéfectible tout au long de ces années, sans vous je n'en serais pas là aujourd'hui.

*« On ne triomphe de ses propres limites que par la persévérance. »*

***Ludwig Andreas Feuerbach (1841)***



# Sommaire

<b>Introduction generale</b>	<b>1</b>
------------------------------	----------

## *Chapitre I : Etude bibliographique*

<b>I - 1) Le dioxyde de zirconium</b>	<b>4</b>
I - 1 - 1) Structure cristalline	4
I - 1 - 2) Application en catalyse	5
I - 1 - 3) La zircone modifiée	5
I-1-3-1) La zircone modifiée par les ions sulfate	6
I - 1 - 3 - 1) Nature et structure des sites actifs	6
I - 1 - 3 - 2) Les facteurs qui influent sur l'activité	6
I-1-3-2) La zircone modifiée par les Hétéropolyanions HPA	6
I-1-3-3) La zircone modifiée par les ions phosphate	7
<b>I - 2) L'alumine</b>	<b>8</b>
I - 2 - 1) Généralité	8
I - 2 - 2) Les alumines de transition	8
I - 2 - 2 - 1) l'alumine $\eta$	8
I - 2 - 2 - 2) l'alumine $\gamma$	9
I - 2 - 2 - 3) l'alumine $\delta$	9
I - 2 - 2 - 4) l'alumine $\theta$	9
I - 2 - 2 - 5) l'alumine $\alpha$	9
I - 2 - 3) Les propriétés acides des alumines	9
I - 2 - 4) Synthèse de l'alumine par voie sol-gel	10
<b>I - 3) Nickel</b>	<b>11</b>
I - 3 - 1) Le nickel et la catalyse	11
I - 3 - 2) Propriétés, structures et applications des catalyseurs à base de nickel	12
I - 3 - 2 - 1) Hydrogénation des alcènes par le nickel	13
<b>I - 4) Le Tellure</b>	<b>14</b>
<b>I - 5) Ditelluride de nickel NiTe<sub>2</sub></b>	<b>16</b>
<b>I - 6) Mesures de l'acidité des catalyseurs solides</b>	<b>17</b>
I - 6 - 1) L'acidité en général	17
I - 6 - 2) La superacidité	18
I - 6 - 3) Mesure de l'acidité de la surface des catalyseurs solides	18
I - 6 - 4) Etude de l'acidité de surface par l'adsorption des indicateurs d'Hammett	19
I - 6 - 5) Microcalorimétrie et Thermodésorption en Température Programmée (TPD)	21
I - 6 - 6) Spectroscopie Infrarouge	22
<b>I - 7) La réaction d'estérification</b>	<b>23</b>
I - 7 - 1) Propriétés	23
I - 7 - 2) Synthèse d'ester à partir d'acides carboxyliques	23
I - 7 - 3) Rendement de la réaction d'estérification	23
I - 7 - 4) Cinétique de la réaction d'estérification	24
I - 7 - 5) Réaction d'estérification en catalyse hétérogène	24
<b>I - 8) La réaction d'isomérisation</b>	<b>26</b>

I - 8 - 1) Aspect thermodynamique	26
I - 8 - 2) Catalyseurs	26
I - 8 - 3) Cinétique et mécanismes réactionnels	28
<b>I - 9) La réaction d'hydrogénation des hydrocarbures</b>	<b>28</b>
I - 9 - 1) Caractéristiques générales des hydrogénations	29
I - 9 - 1 - 1) Thermodynamique	29
I - 9 - 1 - 2) Catalyseurs	30
I - 9 - 1 - 2 - 1) Métaux	31
I - 9 - 1 - 2 - 2) Sulfures	31
I - 9 - 1 - 2 - 3) Influence des impuretés	32
I - 9 - 1 - 2 - 4) Catalyseurs industriels	32
I - 9 - 1 - 3) Cinétique	33

*Chapitre II : Techniques et méthodes expérimentales*

<b>II - 1) Introduction</b>	<b>35</b>
<b>II - 2) Techniques de caractérisation des catalyseurs</b>	<b>35</b>
II - 2 - 1) Analyse par diffraction des rayons X	35
II - 2 - 2) Microscope électronique à balayage MEB	35
II - 2 - 3) Physisorption de N <sub>2</sub>	35
II - 2 - 4) Spectroscopie UV-visible	36
II - 2 - 5) Spectrométrie photoélectronique X (XPS)	36
II - 2 - 6) Analyse en température programmée (TPR)	36
II - 2 - 7) Etude de l'acidité de la surface	36
II - 2 - 7 - 1) Mesure de l'acidité par les indicateurs colorés de Hammett	36
II - 2 - 7 - 1 - 1) Principe	36
II - 2 - 7 - 1 - 2) Mode opératoire	37
II - 2 - 7 - 2) Mesure de l'acidité par le dosage potentiométrique	37
<b>II - 3) Préparation des catalyseurs</b>	<b>37</b>
<b>II - 4) Etude des performances catalytiques des solides à base de zirconium et d'aluminium dans les réactions d'estérification et d'hydrogénation isomérisation du 1-hexène</b>	<b>39</b>
II - 4 - 1) Réaction d'estérification de l'acide acétique par l'alcool benzylique	39
II - 4 - 1 - 1) Mode opératoire	39
II - 4 - 1 - 2) Dosage de l'acide acétique	39
II - 4 - 1 - 3) Étude cinétique et mécanistique de la réaction d'estérification en présence du catalyseur XZrTe <sub>2,5</sub> H	40
II - 4 - 1 - 3 - 1) Mode opératoire de l'étude cinétique	40
II - 4 - 1 - 3 - 2) Mode opératoire de l'étude mécanistique	40
II - 4 - 2) Réaction d'hydrogénation isomérisation de 1-hexène	40
II - 4 - 2 - 1) Mode opératoire	40
<b>II - 5) Produits utilisés pour la préparation des échantillons et le test catalytique</b>	<b>41</b>

*Chapitre III : caractérisation et réactivité de catalyseurs xerogels et aerogels à base de zircone et alumine dopées par l'acide tellurique (XZrTe<sub>x</sub>HT, AZrTe<sub>x</sub>HT et XAlTe<sub>x</sub>HT)*

<b>III - 1) Introduction</b>	<b>43</b>
<b>III - 2) Caractérisation des XZrTe<sub>x</sub>HT et AZrTe<sub>x</sub>HT</b>	<b>43</b>
III - 2 - 1) Caractérisation structurale par DRX	43

III - 2 - 1 - 1) Effet de l'ajout de l'acide nitrique sur XZrTe <sub>x</sub> HT	43
III - 2 - 1 - 2) Effet de la teneur en acide tellurique sur XZrTe <sub>x</sub> HT	44
III - 2 - 1 - 3) Effet de la calcination sur XZrTe <sub>x</sub> HT	45
III - 2 - 1 - 4) Effet du mode de séchage	46
III - 2 - 2) Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)	46
III - 2 - 2 - 1) Effet de l'ajout de l'acide nitrique sur XZrTe <sub>x</sub> HT	46
III - 2 - 2 - 2) Effet de la teneur en acide tellurique sur XZrTe <sub>x</sub> HT	47
III - 2 - 2 - 3) Effet de la calcination sur XZrTe <sub>x</sub> HT	49
III - 2 - 3) Caractérisation texturale BET	50
III - 2 - 3 - 1) Effet de l'ajout de l'acide nitrique sur XZrTe <sub>x</sub> HT	50
III - 2 - 3 - 2) Effet de la teneur en acide tellurique sur XZrTe <sub>x</sub> HT	51
III - 2 - 3 - 3) Effet de la calcination sur XZrTe <sub>x</sub> HT	53
III - 2 - 3 - 4) Effet du mode de séchage	55
III - 2 - 4) Caractérisation par UV-Visible	56
III - 2 - 4 - 1) Effet de l'ajout de l'acide nitrique sur XZrTe <sub>x</sub> HT	56
III - 2 - 4 - 2) Effet de la teneur en acide tellurique sur XZrTe <sub>x</sub> HT	57
III - 2 - 4 - 3) Effet du mode de séchage	58
III - 2 - 5) Caractérisation par XPS	58
III - 2 - 5 - 1) Effet de l'ajout de l'acide nitrique sur XZrTe <sub>x</sub> HT	58
III - 2 - 5 - 2) Effet de la teneur en acide tellurique sur XZrTe <sub>x</sub> HT	62
III - 2 - 5 - 3) Effet de la calcination sur XZrTe <sub>x</sub> HT	65
III - 2 - 5 - 4) Effet du mode de séchage	67
III - 2 - 6) Etude de l'acidité de la surface	70
III - 2 - 6 - 1) Effet de l'ajout de l'acide nitrique sur XZrTe <sub>x</sub> HT	70
III - 2 - 6 - 2) Effet de la teneur en acide tellurique sur XZrTe <sub>x</sub> HT	71
III - 2 - 6 - 3) Effet de la calcination sur XZrTe <sub>x</sub> HT	72
III - 2 - 6 - 4) Effet du mode de séchage	73
<b>III - 3) Etude de l'effet de support : XAlTe<sub>2,5</sub>HT</b>	<b>74</b>
III - 3 - 1) Etude comparative structurale par DRX	74
III - 3 - 2) Etude comparative texturale BET	75
III - 3 - 3) Etude comparative par XPS	76
III - 3 - 4) Etude comparative de l'acidité de la surface	79
<b>III - 4) Réactivité catalytique</b>	<b>80</b>
<b>III - 5) Étude cinétique et mécanistique de la réaction d'estérification en présence du catalyseur XZrTe<sub>2,5</sub>H</b>	<b>81</b>
III - 5 - 1) Etude cinétique	81
III - 5 - 2) Etude mécanistique	84
III - 5 - 2 - 1) Mécanisme de Langmuir-Hinshelwood	84
III - 5 - 2 - 2) Mécanisme d'Eley-Rideal	86
III - 5 - 2 - 2 - 1) Mécanisme sans concurrence d'adsorption	87
III - 5 - 2 - 2 - 2) Mécanisme avec concurrence d'adsorption	88
III - 5 - 2 - 3) Interprétation des résultats	88
III - 5 - 3) Détermination des paramètres thermodynamiques d'adsorption	91
<b>III - 6) Conclusion</b>	<b>94</b>

<b>IV - 1) Introduction</b>	<b>96</b>
<b>IV - 2) Caractérisation des <math>XZrTe_xNi_yHT</math> et <math>AZrTe_xNi_yHT</math></b>	<b>96</b>
IV - 2 - 1) Caractérisation structurale par DRX	96
IV - 2 - 1 - 1) Effet de la teneur en dopants sur $XZrTe_xNi_yHT$	96
IV - 2 - 1 - 2) Effet du mode de séchage	99
IV - 2 - 2) Caractérisation texturale BET	99
IV - 2 - 2 - 1) Effet de la teneur en nickel sur $XZrTe_xNi_yHT$	99
IV - 2 - 2 - 2) Effet de la teneur en acide tellurique sur $XZrTe_xNi_yHT$	102
IV - 2 - 2 - 3) Effet du mode de séchage	104
IV - 2 - 3) Caractérisation par UV-Visible	106
IV - 2 - 3 - 1) Effet de la teneur en nickel sur $XZrTe_xNi_yHT$	106
IV - 2 - 3 - 2) Effet de la teneur en acide tellurique sur $XZrTe_xNi_yHT$	107
IV - 2 - 3 - 3) Effet du mode de séchage	108
IV - 2 - 4) Caractérisation par XPS	110
IV - 2 - 4 - 1) Effet de la teneur en nickel sur $XZrTe_xNi_yHT$	110
IV - 2 - 4 - 2) Effet de la teneur en acide tellurique sur $XZrTe_xNi_yHT$	115
IV - 2 - 4 - 3) Effet du mode de séchage	119
IV - 2 - 5) Caractérisation par TPR	123
IV - 2 - 5 - 1) Effet de la teneur en nickel sur $XZrTe_xNi_yHT$	123
IV - 2 - 5 - 2) Effet de la teneur en acide tellurique sur $XZrTe_xNi_yHT$	124
IV - 2 - 5 - 3) Effet du mode de séchage	125
<b>IV - 3) Etude de l'effet du support : <math>XAlTe_{2.5}Ni_{2.5}H</math></b>	<b>126</b>
IV - 3 - 1) Etude comparative structurale par DRX	126
IV - 3 - 2) Etude comparative texturale BET	127
IV - 3 - 3) Etude comparative par UV-Visible	129
IV - 3 - 4) Etude comparative par TPR	130
IV - 3 - 5) Etude comparative par XPS	132
<b>IV - 4) Réactivité catalytique</b>	<b>138</b>
IV - 4 - 1) Effet de la teneur en nickel	138
IV - 4 - 2) Effet de la teneur en acide tellurique	139
IV - 4 - 3) Effet du mode de séchage	141
IV - 4 - 4) Effet du support	143
<b>IV - 5) Conclusion</b>	<b>146</b>
<i>Conclusion générale</i>	<b>148</b>

*Références*

## Listes des tableaux

Tableau I. 1 Caractéristiques structurales des variétés allotropiques les plus courantes du dioxyde de zirconium d'après [25] .....	4
Tableau I. 2 Températures de transition entre les phases de l'alumine.....	9
Tableau I. 3 Enthalpies de réaction, mesurées à 82°C, pour l'hydrogénation de quelques hydrocarbures insaturés d'après [130] .....	29
Tableau I. 4 Classement des métaux selon leur activité hydrogénante d'après [130] .....	31
Tableau I. 5 Classement des métaux selon leur sélectivité en hydrogénation sélective d'après [130] .....	31
Tableau I. 6 Effets des composés sulfurés sur les propriétés catalytiques d'après [130] .....	32
Tableau I. 7 Catalyseurs sur supports les plus couramment utilisés en hydrogénation d'après [130] .....	33
Tableau II. 1 Désignation et composition chimique des catalyseurs préparés.....	38
Tableau II. 2 Produits chimiques utilisés pour l'élaboration des catalyseurs et les tests catalytiques .....	42
Tableau III. 1 Composition chimique des catalyseurs obtenue par EDX.....	47
Tableau III. 2 Composition chimique des catalyseurs obtenue par EDX.....	48
Tableau III. 3 Composition chimique des catalyseurs obtenue par EDX.....	49
Tableau III. 4 Propriétés texturales des catalyseurs XZrH, XZrTe2.5, XZrTe2.5H .....	51
Tableau III. 5 Propriétés texturales des catalyseurs XZrH, XZrTe2.5H, XZrTe5H et XZrTe10H.....	53
Tableau III. 6 Propriétés texturales des catalyseurs XZrTe2.5H et XZrTe2.5H 773 .....	54
Tableau III. 7 Propriétés texturales des catalyseurs XZrTe2.5H et AZrTe2.5H.....	56
Tableau III. 8 Energie de liaison des catalyseurs XZrTe2.5, XZrTe2.5H, Pure Te(OH)6 et Te(OH)6 cal 773 .....	61
Tableau III. 9 Composition atomique à la surface des catalyseurs XZrTe2.5, XZrTe2.5H, Pure Te(OH)6 et Te(OH)6 cal 773.....	62
Tableau III. 10 Energie de liaison des catalyseurs XZrH, XZrTe2.5H, XZrTe2.5H 773, XZrTe5H, XZrTe10H, Pure Te(OH)6 et Te(OH)6 cal 773 .....	65
Tableau III. 11 Composition atomique à la surface des catalyseurs XZrH, XZrTe2.5H, XZrTe2.5H 773, XZrTe5H, XZrTe10H, Pure Te(OH)6 et Te(OH)6 cal 773.....	65
Tableau III. 12 Energie de liaison des catalyseurs XZrTe2.5H et XZrTe2.5H 773 .....	67
Tableau III. 13 Composition atomique à la surface des catalyseurs XZrTe2.5H, XZrTe2.5H 773.....	67
Tableau III. 14 Energie de liaison des catalyseurs XZrTe2.5H et AZrTe2.5H .....	69
Tableau III. 15 Composition atomique à la surface des catalyseurs XZrTe2.5H et AZrTe2.5H .....	69
Tableau III. 16 Test d'acidité par les indicateurs d'Hammett de la surface des catalyseurs xérogel XZrH, XZrTe2.5 et XZrTe2.5H.....	70
Tableau III. 17 Acidité de surface qualitative et quantitative des catalyseurs xérogels XZrTe2.5, XZrH et XZrTe2.5H.....	71
Tableau III. 18 Test d'acidité par les indicateurs d'Hammett de la surface des catalyseurs xérogels XZrH, XZrTe2.5H et XZrTe10H .....	71
Tableau III. 19 Acidité de surface qualitative et quantitative des catalyseurs xérogels XZrTe2.5, XZrH, XZrTe2.5H, XZrTe5H, XZrTe10H .....	72
Tableau III. 20 Test d'acidité par les indicateurs d'Hammett de la surface des catalyseurs xérogels XZrTe2,5H et XZrTe2,5H 773 .....	72
Tableau III. 21 Test d'acidité par les indicateurs d'Hammett de la surface des catalyseurs xérogels XZrTe2,5H et XZrTe2,5H 773 .....	73

Tableau III. 22 Test d'acidité par les indicateurs d'Hammett de la surface des catalyseurs xerogels XZrTe <sub>2</sub> ,5H et AZrTe <sub>2</sub> ,5H.....	73
Tableau III. 23 Acidité de surface qualitative et quantitative des catalyseurs xerogels XZrTe <sub>2</sub> .5H et AZrTe <sub>2</sub> .5H	74
Tableau III. 24 Propriétés texturales des catalyseurs XZrTe <sub>2</sub> .5H, XZrTe <sub>2</sub> .5H 773K, XAlTe <sub>2</sub> .5H et XAlTe <sub>2</sub> .5H 773	76
Tableau III. 25 Energie de liaison des catalyseurs xerogels XZrTe <sub>2</sub> .5H et XAlTe <sub>2</sub> .5H .....	78
Tableau III. 26 Composition atomique à la surface des catalyseurs xerogels XZrTe <sub>2</sub> .5H et XAlTe <sub>2</sub> .5H .....	78
Tableau III. 27 Test d'acidité par les indicateurs d'Hammett de la surface des catalyseurs xerogels XZrTe <sub>2</sub> ,5H, XZrTe <sub>2</sub> ,5H 773, XAlTe <sub>2</sub> ,5H et XAlTe <sub>2</sub> ,5H 773 .....	79
Tableau III. 28 Acidité de surface qualitative et quantitative des catalyseurs xerogels XZrTe <sub>2</sub> .5H et XAlTe <sub>2</sub> .5H.	79
Tableau III. 29 Taux de conversion des catalyseurs.....	81
Tableau III. 30 Vitesse de la réaction en fonction de la concentration de l'acide acétique.....	89
Tableau III. 31 Constantes de réaction à différentes températures .....	92
Tableau IV. 1 Propriétés texturales des catalyseurs XZrTe <sub>2</sub> .5H, XZrTe <sub>2</sub> .5Ni <sub>2</sub> .5H, XZrTe <sub>2</sub> .5Ni <sub>10</sub> H, XZrTe <sub>2</sub> .5H 773, XZrTe <sub>2</sub> .5Ni <sub>2</sub> .5H 773 et XZrTe <sub>2</sub> .5Ni <sub>10</sub> H 773 .....	102
Tableau IV. 2 Propriétés texturales des catalyseurs XZrTe <sub>2</sub> .5Ni <sub>2</sub> .5H, XZrTe <sub>2</sub> .5Ni <sub>10</sub> H et XZrTe <sub>2</sub> .5Ni <sub>10</sub> H.....	104
Tableau IV. 3 Propriétés texturales des catalyseurs XZrTe <sub>2</sub> .5Ni <sub>2</sub> .5H et AZrTe <sub>2</sub> .5Ni <sub>2</sub> .5H.....	106
Tableau IV. 4 Bandes UV-Vis des catalyseurs.....	107
Tableau IV. 5 Bandes UV-Vis des catalyseurs.....	108
Tableau IV. 6 Bandes UV-Vis des catalyseurs.....	109
Tableau IV. 7 Energie de liaison des catalyseurs XZrTe <sub>2</sub> .5Ni <sub>2</sub> .5H et XZrTe <sub>2</sub> .5Ni <sub>10</sub> H .....	114
Tableau IV. 8 Composition atomique à la surface des catalyseurs XZrTe <sub>2</sub> .5Ni <sub>2</sub> .5H et XZrTe <sub>2</sub> .5Ni <sub>10</sub> H .....	115
Tableau IV. 9 Energie de liaison des catalyseurs XZrTe <sub>2</sub> .5Ni <sub>2</sub> .5H, XZrTe <sub>2</sub> .5Ni <sub>10</sub> H et XZrTe <sub>2</sub> .5Ni <sub>10</sub> H .....	118
Tableau IV. 10 Composition atomique à la surface des catalyseurs XZrTe <sub>2</sub> .5Ni <sub>2</sub> .5H, XZrTe <sub>2</sub> .5Ni <sub>10</sub> H et XZrTe <sub>2</sub> .5Ni <sub>10</sub> H .....	119
Tableau IV. 11 Energie de liaison des catalyseurs XZrTe <sub>2</sub> .5Ni <sub>2</sub> .5H, XZrTe <sub>2</sub> .5Ni <sub>10</sub> H 773, AZrTe <sub>2</sub> .5Ni <sub>2</sub> .5H et AZrTe <sub>2</sub> .5Ni <sub>10</sub> H 773 .....	122
Tableau IV. 12 Composition atomique à la surface des catalyseurs XZrTe <sub>2</sub> .5Ni <sub>2</sub> .5H, XZrTe <sub>2</sub> .5Ni <sub>10</sub> H 773, AZrTe <sub>2</sub> .5Ni <sub>2</sub> .5H et AZrTe <sub>2</sub> .5Ni <sub>10</sub> H 773.....	123
Tableau IV. 13 Propriétés texturales des catalyseurs XZrTe <sub>2</sub> .5Ni <sub>2</sub> .5H et AZrTe <sub>2</sub> .5Ni <sub>2</sub> .5H .....	129
Tableau IV. 14 Bandes UV-Vis des catalyseurs.....	130
Tableau IV. 15 Energie de liaison des catalyseurs XZrTe <sub>2</sub> .5H, XZrTe <sub>2</sub> .5Ni <sub>2</sub> .5H, XAlTe <sub>2</sub> .5H et XAlTe <sub>2</sub> .5Ni <sub>2</sub> .5H ..	136
Tableau IV. 16 Composition atomique à la surface des catalyseurs XZrTe <sub>2</sub> .5H, XZrTe <sub>2</sub> .5Ni <sub>2</sub> .5H, XAlTe <sub>2</sub> .5H et XAlTe <sub>2</sub> .5Ni <sub>2</sub> .5H .....	137
Tableau IV. 17 Sélectivité des produits d'isomérisation en fonction de la température lors de l'hydro-isomérisation du 1-hexène en présence des catalyseurs.....	139
Tableau IV. 18 Sélectivité de produit d'hydrogénation en fonction de la température lors de l'hydrogénation isomérisation du 1-hexène en présence des catalyseurs.....	139
Tableau IV. 19 Sélectivité des produits d'isomérisation en fonction de la température lors de l'hydro-isomérisation du 1-hexène en présence des catalyseurs.....	141
Tableau IV. 20 Sélectivité de produit d'hydrogénation en fonction de la température lors de l'hydrogénation isomérisation du 1-hexène en présence des catalyseurs.....	141
Tableau IV. 21 rapport atomique Ni2p/Zr3d obtenu par XPS en fonction de la conversion du 1-hexène à 623K	142
Tableau IV. 22 Sélectivité des produits d'isomérisation en fonction de la température lors de l'hydrogénation isomérisation du 1-hexène en présence des catalyseurs.....	143
Tableau IV. 23 Sélectivité de produit d'hydrogénation en fonction de la température lors de l'hydrogénation isomérisation du 1-hexène en présence des catalyseurs.....	143
Tableau IV. 24 rapport atomique Ni2p/Zr3d obtenu par XPS en fonction de la conversion du 1-hexène à 623K	144

<i>Tableau IV. 25 Sélectivité des produits d'isomérisation en fonction de la température lors de l'hydrogénation isomérisation du 1-hexene en présence des catalyseurs.....</i>	<i>145</i>
<i>Tableau IV. 26 Sélectivité de produit d'hydrogénation en fonction de la température lors de l'hydrogénation isomérisation du 1-hexene en présence des catalyseurs.....</i>	<i>145</i>

## Listes des figures

Figure I. 1 Spectre acido-basique schématisé d'une surface d'oxyde : I-Domaine des sites hydratés neutres ; II-Domaine des sites acides de Bronsted ; III-Domaine des sites basiques de Bronsted ; IV-Domaine des sites basiques de Lewis ; V-Domaine des sites acides de Lewis( $E^{m+}$ -élément chimique représentant la partie cationique de l'oxyde) d'après [120].....	19
Figure I. 2 Données de microcalorimétrie .....	22
Figure I. 3 Équilibre d'hydrogénation des aromatiques d'après [130] .....	30
Figure III. 1 Diffractogrammes de RX des catalyseurs xerogels XZrTe2.5 (a) et XZrTe2.5H (b)	44
Figure III. 2 Diffractogrammes de RX des catalyseurs xerogels XZrTe2.5H (a) et XZrTe10H(b)	44
Figure III. 3 Diffractogrammes de RX des catalyseurs xerogels XZrTe2.5H 773 (a) and XZrH 773 (b)	45
Figure III. 4 Diffractogrammes de RX des catalyseurs xerogels non calcinés AZrTe2.5H (a) et XZrTe2.5H (b)	46
Figure III. 5 Images MEB des catalyseurs xerogels XZrTe2.5 (a), XZrTe2.5H (b)	47
Figure III. 6 Analyse chimique élémentaire des catalyseurs xerogels XZrTe2.5 (a), XZrTe2.5H (b)	47
Figure III. 7 Analyse chimique élémentaire des catalyseurs xerogels XZrTe2.5H (a) et XZrTe10H (b)	48
Figure III. 8 Images MEB des catalyseurs xerogels XZrTe2.5H (a) et XZrTe10H (b)	48
Figure III. 9 Images MEB des catalyseurs xerogels XZrTe2.5H (a) et XZrTe2.5H 773 (b)	49
Figure III. 10 Analyse chimique élémentaire des catalyseurs xerogels XZrTe2.5H (a) et XZrTe2.5H 773 (b)	49
Figure III. 11 Isotherme d'adsorption-désorption de N2 et distribution poreuse des catalyseurs xerogels XZrTe2.5(a) et XZrTe2.5H(b)	50
Figure III. 12 Isotherme d'adsorption-désorption de N2 et distribution poreuse des catalyseurs xerogels XZrH (a) et XZrTe2.5H (b)	51
Figure III. 13 Isotherme d'adsorption-désorption de N2 et distribution poreuse des catalyseurs xerogels XZrTe2.5H (a), XZrTe5H(b) et XZrTe10H(c)	52
Figure III. 14 Isotherme d'adsorption-désorption de N2 et distribution poreuse des catalyseurs xerogels XZrTe2.5H (a) et XZrTe2.5H 773 (b)	54
Figure III. 15 Isothermes d'adsorption-désorption de N2 et distribution poreuse des catalyseurs XZrTe2.5H (a) et AZrTe2.5H (b)	55
Figure III. 16 Spectres UV-Visible des catalyseurs xerogels XZrTe2.5 (a) et XZrTe2.5H (b)	56
Figure III. 17 Spectres UV-Visible des catalyseurs xerogels XZrH (a), XZrTe2.5H (b), XZrTe5H (b) et XZrTe10H (c)	57
Figure III. 18 Spectres UV-Visible des catalyseurs XZrTe2.5H (a) et AZrTe2.5H (c)	58
Figure III. 19 Spectres XPS O1s des catalyseurs xerogels XZrTe2.5 (a) et XZrTe2.5H (b)	60
Figure III. 20 Spectres XPS Zr3d des catalyseurs xerogels XZrTe2.5 (a) et XZrTe2.5H (b)	60
Figure III. 21 Spectres XPS Te3d des catalyseurs xerogels XZrTe2.5 (a) et XZrTe2.5H (b)	60
Figure III. 22 Spectres XPS O1s et Te3d de l'acide tellurique pure (a) et calciné à 773K (b)	61
Figure III. 23 Spectres XPS O1s des catalyseurs xerogels XZrH (a), XZrTe2.5H (b), XZrTe5H (c) et XZrTe10H (c)	63
Figure III. 24 Spectres XPS Zr3d des catalyseurs xerogels XZrH (a), XZrTe2.5H (b), XZrTe5H (c) et XZrTe10H (c)	64
Figure III. 25 Spectres XPS Te3d des catalyseurs xerogels XZrTe2.5H (a), XZrTe5H (b) et XZrTe10H (c)	64
Figure III. 26 Spectres XPS O1s des catalyseurs xerogels XZrTe2.5H (a) et XZrTe2.5H 773 (b)	66
Figure III. 27 Spectres XPS Zr3d des catalyseurs xerogels XZrTe2.5H (a) et XZrTe2.5H 773 (b)	66
Figure III. 28 Spectres XPS Te3d des catalyseurs xerogels XZrTe2.5H (a) et XZrTe2.5H 773 (b)	67
Figure III. 29 Spectres XPS O1s des catalyseurs XZrTe2.5H (a) et AZrTe2.5H (b)	68
Figure III. 30 Spectres XPS Zr3d des catalyseurs XZrTe2.5H (a) et AZrTe2.5H (b)	68
Figure III. 31 Spectres XPS Te3d des catalyseurs XZrTe2.5H (a) et AZrTe2.5H (b)	69
Figure III. 32 Diffractogrammes de RX des xerogels XZrTe2.5H (a), XZrTe2.5H 773K (b), XAlH (c), XAlTe2.5H (d) et XAlTe2.5H 773(e)	74



Figure III. 33 Isothermes d'adsorption-désorption de N <sub>2</sub> des xerogels XZrTe <sub>2.5</sub> H (a), XZrTe <sub>2.5</sub> H 773 (b), XAlTe <sub>2.5</sub> H (c) et XAlTe <sub>2.5</sub> H 773 (d)	75
Figure III. 34 Distribution poreuse des xerogels XZrTe <sub>2.5</sub> H (a), XZrTe <sub>2.5</sub> H 773 (b), XAlTe <sub>2.5</sub> H (c) et XAlTe <sub>2.5</sub> H 773 (d)	76
Figure III. 35 Spectres XPS O1s des catalyseurs xerogels XZrTe <sub>2.5</sub> H (a) et XAlTe <sub>2.5</sub> H (b)	77
Figure III. 36 Spectre XPS Zr3d du catalyseur xerogels XZrTe <sub>2.5</sub> H (a) et spectre XPS Al2p de XAlTe <sub>2.5</sub> H (b)	77
Figure III. 37 Spectres XPS Te3d des catalyseurs xerogels XZrTe <sub>2.5</sub> H (a) et XAlTe <sub>2.5</sub> H (b)	78
Figure III. 38 Taux de conversion de l'acide acétique en fonction du temps en présence de XZrTe <sub>2.5</sub> H. acide acétique:alcool benzylique, 1:10 (mol/mol); temps de réaction, 4 h ; température de réaction, 353 K.	83
Figure III. 39 Variation de -ln (1-% conv) en fonction du temps pour l'estérification de l'acide acétique en présence de XZrTe <sub>2.5</sub> H. acide acétique:alcool benzylique, 1:10 (mol/mol); temps de réaction, 4 h ; température de réaction, 353 K.	84
Figure III. 40 Schéma du mécanisme de Langmuir-Hinshelwood d'après [155]	85
Figure III. 41 Schéma du mécanisme d'Eley-Rideal d'après [155]	87
Figure III. 42 Courbe représentant le mécanisme d'Eley-Rideal sans concurrence d'adsorption à l'état initial, acetic acid:benzyl alcohol, 1:1; 1:2; 1:3; 1:4 (mol/mol).	89
Figure III. 43 Courbe représentant le mécanisme d'Eley-Rideal avec concurrence d'adsorption à l'état initial	90
Figure III. 44 Courbe représentant le mécanisme d'Eley-Rideal sans concurrence d'adsorption après deux heures de réaction.	90
Figure III. 45 Courbe représentant le mécanisme d'Eley-Rideal avec concurrence d'adsorption après deux heures de réaction.	91
Figure III. 46 Variation de -ln (1-% conv) en fonction du temps lors de la réaction d'estérification de l'acide acétique par l'alcool benzylique en présence de XZrTe <sub>2.5</sub> H à 333, 343 et 353K.	92
Figure III. 47 Variation de ln(k/T) en fonction de T-1 à T = 333, 343, et 353 K.	93
Figure IV. 1 Diffractogrammes de RX des xerogels XZrTe <sub>2.5</sub> H, XZrNi <sub>2.5</sub> H, XZrNi <sub>10</sub> H, XZrTe <sub>2.5</sub> Ni <sub>2.5</sub> H et XZrTe <sub>2.5</sub> Ni <sub>10</sub> H	97
Figure IV. 2 Diffractogrammes de RX des xerogels XZrTe <sub>2.5</sub> H, XZrTe <sub>10</sub> H, XZrTe <sub>2.5</sub> Ni <sub>2.5</sub> H, XZrTe <sub>5</sub> Ni <sub>2.5</sub> H et XZrTe <sub>10</sub> Ni <sub>2.5</sub> H	98
Figure IV. 3 Diffractogrammes de RX des xerogels XZrTe <sub>2.5</sub> H, XZrTe <sub>2.5</sub> Ni <sub>2.5</sub> H, XZrTe <sub>2.5</sub> H 773 et XZrTe <sub>2.5</sub> Ni <sub>2.5</sub> H 773	98
Figure IV. 4 Diffractogrammes de RX des catalyseurs XZrTe <sub>2.5</sub> Ni <sub>2.5</sub> H 773 et AZrTe <sub>2.5</sub> Ni <sub>2.5</sub> H 773	99
Figure IV. 5 Isotherme d'adsorption-désorption de N <sub>2</sub> et distribution poreuse des catalyseurs xerogels XZrTe <sub>2.5</sub> H, XZrTe <sub>2.5</sub> Ni <sub>2.5</sub> H et XZrTe <sub>2.5</sub> Ni <sub>10</sub> H	100
Figure IV. 6 Isotherme d'adsorption-désorption de N <sub>2</sub> et distribution poreuse des catalyseurs xerogels XZrTe <sub>2.5</sub> H 773, XZrTe <sub>2.5</sub> Ni <sub>2.5</sub> H 773 et XZrTe <sub>2.5</sub> Ni <sub>10</sub> H 773	100
Figure IV. 7 Isotherme d'adsorption-désorption de N <sub>2</sub> et distribution poreuse des catalyseurs xerogels XZrTe <sub>2.5</sub> Ni <sub>2.5</sub> H, XZrTe <sub>5</sub> Ni <sub>2.5</sub> H et XZrTe <sub>10</sub> Ni <sub>2.5</sub> H	102
Figure IV. 8 Isotherme d'adsorption-désorption de N <sub>2</sub> et distribution poreuse des catalyseurs xerogels XZrTe <sub>2.5</sub> Ni <sub>2.5</sub> H 773, XZrTe <sub>5</sub> Ni <sub>2.5</sub> H 773 et XZrTe <sub>10</sub> Ni <sub>2.5</sub> H 773	103
Figure IV. 9 Isotherme d'adsorption-désorption de N <sub>2</sub> et distribution poreuse des catalyseurs XZrTe <sub>2.5</sub> Ni <sub>2.5</sub> H et AZrTe <sub>2.5</sub> Ni <sub>2.5</sub> H	104
Figure IV. 10 Isotherme d'adsorption-désorption de N <sub>2</sub> et distribution poreuse des catalyseurs XZrTe <sub>2.5</sub> Ni <sub>2.5</sub> H 773 et AZrTe <sub>2.5</sub> Ni <sub>2.5</sub> H 773	105
Figure IV. 11 Spectres UV-Visible des catalyseurs XZrTe <sub>2.5</sub> H (a), XZrTe <sub>2.5</sub> Ni <sub>2.5</sub> H (b), XZrTe <sub>2.5</sub> Ni <sub>10</sub> H (c), XZrTe <sub>2.5</sub> Ni <sub>2.5</sub> H 773 (d) et XZrTe <sub>2.5</sub> Ni <sub>10</sub> H 773 (e)	107

Figure IV. 12 Spectres UV-Visible des catalyseurs xerogels XZrTe <sub>2.5</sub> Ni <sub>2.5</sub> H (a), XZrTe <sub>5</sub> Ni <sub>2.5</sub> H (b), XZrTe <sub>10</sub> Ni <sub>2.5</sub> H (c), XZrTe <sub>2.5</sub> Ni <sub>2.5</sub> H 773 (d), XZrTe <sub>5</sub> Ni <sub>2.5</sub> H 773 (e) et XZrTe <sub>10</sub> Ni <sub>2.5</sub> H 773 (f) .....	108
Figure IV. 13 Spectres UV-Visible des catalyseurs XZrTe <sub>2.5</sub> Ni <sub>2.5</sub> H (a), AZrTe <sub>2.5</sub> Ni <sub>2.5</sub> H (b), XZrTe <sub>2.5</sub> Ni <sub>2.5</sub> H 773 (c) et AZrTe <sub>2.5</sub> Ni <sub>2.5</sub> H 773 (d).....	109
Figure IV. 14 Spectres XPS O1s des catalyseurs xerogels XZrTe <sub>2.5</sub> Ni <sub>2.5</sub> H (a) et XZrTe <sub>2.5</sub> Ni <sub>10</sub> H (b).....	111
Figure IV. 15 Spectres XPS Zr3d des catalyseurs xerogels XZrTe <sub>2.5</sub> Ni <sub>2.5</sub> H (a) et XZrTe <sub>2.5</sub> Ni <sub>10</sub> H (b) .....	112
Figure IV. 16 Spectres XPS Te3d des catalyseurs xerogels XZrTe <sub>2.5</sub> Ni <sub>2.5</sub> H (a) et XZrTe <sub>2.5</sub> Ni <sub>10</sub> H (b) .....	112
Figure IV. 17 Spectres XPS Ni2p des catalyseurs xerogels XZrTe <sub>2.5</sub> Ni <sub>2.5</sub> H (a) et XZrTe <sub>2.5</sub> Ni <sub>10</sub> H (b) .....	112
Figure IV. 18 Spectres XPS O1s des catalyseurs xerogels XZrTe <sub>2.5</sub> Ni <sub>2.5</sub> H 773 (a) et XZrTe <sub>2.5</sub> Ni <sub>10</sub> H 773 (b).....	112
Figure IV. 19 Spectres XPS Zr3d des catalyseurs xerogels XZrTe <sub>2.5</sub> Ni <sub>2.5</sub> H 773 (a) et XZrTe <sub>2.5</sub> Ni <sub>10</sub> H 773 (b)....	113
Figure IV. 20 Spectres XPS Te3d des catalyseurs xerogels XZrTe <sub>2.5</sub> Ni <sub>2.5</sub> H 773 (a) et XZrTe <sub>2.5</sub> Ni <sub>10</sub> H 773 (b) ...	113
Figure IV. 21 Spectres XPS Ni2p des catalyseurs xerogels XZrTe <sub>2.5</sub> Ni <sub>2.5</sub> H 773 (a) et XZrTe <sub>2.5</sub> Ni <sub>10</sub> H 773(b) ....	113
Figure IV. 22 Spectres XPS O1s des catalyseurs xerogels XZrTe <sub>2.5</sub> Ni <sub>2.5</sub> H (a), XZrTe <sub>5</sub> Ni <sub>2.5</sub> H (b) et XZrTe <sub>10</sub> Ni <sub>2.5</sub> H (c) .....	116
Figure IV. 23 Spectres XPS Zr3d des catalyseurs xerogels XZrTe <sub>2.5</sub> Ni <sub>2.5</sub> H (a), XZrTe <sub>5</sub> Ni <sub>2.5</sub> H (b) et XZrTe <sub>10</sub> Ni <sub>2.5</sub> H (c) .....	116
Figure IV. 24 Spectres XPS Te3d des catalyseurs xerogels XZrTe <sub>2.5</sub> Ni <sub>2.5</sub> H (a), XZrTe <sub>5</sub> Ni <sub>2.5</sub> H (b) et XZrTe <sub>10</sub> Ni <sub>2.5</sub> H (c) .....	116
Figure IV. 25 Spectres XPS Ni2p des catalyseurs xerogels XZrTe <sub>2.5</sub> Ni <sub>2.5</sub> H (a), XZrTe <sub>5</sub> Ni <sub>2.5</sub> H (b) et XZrTe <sub>10</sub> Ni <sub>2.5</sub> H (c) .....	117
Figure IV. 26 Spectres XPS O1s des catalyseurs xerogels XZrTe <sub>2.5</sub> Ni <sub>2.5</sub> H 773 (a) et XZrTe <sub>10</sub> Ni <sub>2.5</sub> H 773 (b).....	117
Figure IV. 27 Spectres XPS Zr3d des catalyseurs xerogels XZrTe <sub>2.5</sub> Ni <sub>2.5</sub> H 773 (a) et XZrTe <sub>10</sub> Ni <sub>2.5</sub> H 773 (b)....	117
Figure IV. 28 Spectres XPS Te3d des catalyseurs xerogels XZrTe <sub>2.5</sub> Ni <sub>2.5</sub> H 773 (a) et XZrTe <sub>10</sub> Ni <sub>2.5</sub> H 773 (b) ...	118
Figure IV. 29 Spectres XPS Ni2p des catalyseurs xerogels XZrTe <sub>2.5</sub> Ni <sub>2.5</sub> H 773 (a) et XZrTe <sub>10</sub> Ni <sub>2.5</sub> H 773 (b) ...	118
Figure IV. 30 Spectres XPS O1s des catalyseurs xerogels XZrTe <sub>2.5</sub> Ni <sub>2.5</sub> H (a) et AZrTe <sub>2.5</sub> Ni <sub>2.5</sub> H (b) .....	120
Figure IV. 31 Spectres XPS Zr3d des catalyseurs xerogels XZrTe <sub>2.5</sub> Ni <sub>2.5</sub> H (a) et AZrTe <sub>2.5</sub> Ni <sub>2.5</sub> H (b) .....	120
Figure IV. 32 Spectres XPS Te3d des catalyseurs xerogels XZrTe <sub>2.5</sub> Ni <sub>2.5</sub> H (a) et AZrTe <sub>2.5</sub> Ni <sub>2.5</sub> H (b).....	120
Figure IV. 33 Spectres XPS Ni2p des catalyseurs xerogels XZrTe <sub>2.5</sub> Ni <sub>2.5</sub> H (a) et AZrTe <sub>2.5</sub> Ni <sub>2.5</sub> H (b) .....	121
Figure IV. 34 Spectres XPS O1s des catalyseurs xerogels XZrTe <sub>2.5</sub> Ni <sub>2.5</sub> H 773 (a) et AZrTe <sub>2.5</sub> Ni <sub>2.5</sub> H 773(b) ....	121
Figure IV. 35 Spectres XPS Zr3d des catalyseurs xerogels XZrTe <sub>2.5</sub> Ni <sub>2.5</sub> H 773 (a) et AZrTe <sub>2.5</sub> Ni <sub>2.5</sub> H 773(b) ...	121
Figure IV. 36 Spectres XPS Te3d des catalyseurs xerogels XZrTe <sub>2.5</sub> Ni <sub>2.5</sub> H 773 (a) et AZrTe <sub>2.5</sub> Ni <sub>2.5</sub> H 773(b)...	122
Figure IV. 37 Spectres XPS Ni2p des catalyseurs xerogels XZrTe <sub>2.5</sub> Ni <sub>2.5</sub> H 773 (a) et AZrTe <sub>2.5</sub> Ni <sub>2.5</sub> H 773(b) ...	122
Figure IV. 38 Analyses TPR-H <sub>2</sub> des catalyseurs xerogels XZrTe <sub>2.5</sub> Ni <sub>2.5</sub> H 773K et XZrTe <sub>2.5</sub> Ni <sub>10</sub> H 773K.....	124
Figure IV. 39 Analyses TPR-H <sub>2</sub> des catalyseurs xerogels XZrTe <sub>2.5</sub> Ni <sub>2.5</sub> H 773K, XZrTe <sub>5</sub> Ni <sub>2.5</sub> H 773K et XZrTe <sub>10</sub> Ni <sub>2.5</sub> H 773K .....	125
Figure IV. 40 Analyses TPR-H <sub>2</sub> des catalyseurs XZrTe <sub>2.5</sub> Ni <sub>2.5</sub> H 773 et AZrTe <sub>2.5</sub> Ni <sub>2.5</sub> H 773K.....	126
Figure IV. 41 Diffractogrammes des catalyseurs XAlTe <sub>2.5</sub> H, XZrTe <sub>2.5</sub> H, XAlTe <sub>2.5</sub> Ni <sub>2.5</sub> H et XZrTe <sub>2.5</sub> Ni <sub>2.5</sub> H....	127
Figure IV. 42 Isotherme d'adsorption-désorption de N <sub>2</sub> et distribution poreuse des catalyseurs xerogels XZrTe <sub>2.5</sub> Ni <sub>2.5</sub> H et XAlTe <sub>2.5</sub> Ni <sub>2.5</sub> H .....	128
Figure IV. 43 Isotherme d'adsorption-désorption de N <sub>2</sub> et distribution poreuse des catalyseurs xerogels XZrTe <sub>2.5</sub> Ni <sub>2.5</sub> H 773 et XAlTe <sub>2.5</sub> Ni <sub>2.5</sub> H 773 .....	128
Figure IV. 44 Spectres UV-Visible des catalyseurs XAlTe <sub>2.5</sub> Ni <sub>2.5</sub> H (a), XZrTe <sub>2.5</sub> Ni <sub>2.5</sub> H (b), XAlTe <sub>2.5</sub> Ni <sub>2.5</sub> H 773 (c) et XZrTe <sub>2.5</sub> Ni <sub>2.5</sub> H 773 (d).....	130
Figure IV. 45 Analyses TPR-H <sub>2</sub> des catalyseurs xerogels XZrTe <sub>2.5</sub> H 773K et XAlTe <sub>2.5</sub> H 773K.....	131
Figure IV. 46 Analyses TPR-H <sub>2</sub> des catalyseurs xerogels XZrTe <sub>2.5</sub> Ni <sub>2.5</sub> H 773K et XAlTe <sub>2.5</sub> Ni <sub>2.5</sub> H 773K.....	132
Figure IV. 47 Spectres XPS O1s des catalyseurs xerogels XZrTe <sub>2.5</sub> Ni <sub>2.5</sub> H (a) et XAlTe <sub>2.5</sub> Ni <sub>2.5</sub> H (b).....	133
Figure IV. 48 Spectre XPS Zr3d du catalyseur xerogel XZrTe <sub>2.5</sub> Ni <sub>2.5</sub> H (a) et spectre XPS Al2p du catalyseur xerogel XAlTe <sub>2.5</sub> Ni <sub>2.5</sub> H (b) .....	133
Figure IV. 49 Spectres XPS Te3d des catalyseurs xerogels XZrTe <sub>2.5</sub> Ni <sub>2.5</sub> H (a) et XAlTe <sub>2.5</sub> Ni <sub>2.5</sub> H (b) .....	134
Figure IV. 50 Spectres XPS Ni2p des catalyseurs xerogels XZrTe <sub>2.5</sub> Ni <sub>2.5</sub> H (a) et XAlTe <sub>2.5</sub> Ni <sub>2.5</sub> H (b) .....	134

<i>Figure IV. 51 Spectres XPS O1s des catalyseurs xerogels XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H 773 (a) et XAlTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H 773 (b)....</i>	<i>134</i>
<i>Figure IV. 52 Spectre XPS Zr3d du catalyseur xerogel XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H 773 (a) et spectre XPS Al2p du catalyseur xerogel XAlTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H 773 (b) .....</i>	<i>135</i>
<i>Figure IV. 53 Spectres XPS Te3d des catalyseurs xerogels XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H 773 (a) et XAlTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H 773 (b) ..</i>	<i>135</i>
<i>Figure IV. 54 Spectres XPS Ni2p des catalyseurs xerogels XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H 773 (a) et XAlTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H 773 (b) ..</i>	<i>136</i>
<i>Figure IV. 55 Conversion du 1-hexene en fonction de la température en présence des catalyseurs XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H 773 et XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>10</sub>H 773 .....</i>	<i>138</i>
<i>Figure IV. 56 Conversion du 1-hexene en fonction de la température en présence des catalyseurs XZrNi<sub>2.5</sub>H 773, XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H 773, XZrTe<sub>5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H 773 et XZrTe<sub>10</sub>Ni<sub>2.5</sub>H 773 .....</i>	<i>140</i>
<i>Figure IV. 57 Conversion du 1-hexene en fonction de la température en présence des catalyseurs AZrNi<sub>2.5</sub>H 773, AZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H 773 et XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H 773 .....</i>	<i>142</i>
<i>Figure IV. 58 Conversion du 1-hexene en fonction de la température en présence des catalyseurs XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H 773 et XAlTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H 773 .....</i>	<i>144</i>

## *Introduction générale*



## ***Introduction générale***

La production de biodiesel a beaucoup retenu l'attention au cours des dernières décennies [1,2] en raison d'une série de problèmes environnementaux et écologiques [3–5]. Le biodiesel produit à partir d'huiles végétales [6,7] ou de graisses animales [8,9] est considéré comme un carburant durable et respectueux de l'environnement en raison de ses caractéristiques propres, non toxiques, renouvelables et neutres en carbone [10–12]. Cependant, la transestérification d'huiles à indice d'acide élevé entraîne une réaction de saponification importante avec des catalyseurs basiques [13], ce qui réduit la qualité du biodiesel. Par conséquent, l'étape de prétraitement [14] est nécessaire pour convertir ces acides gras libres en esters méthyliques d'acides gras [15]. L'estérification des acides gras libres tels que l'acide oléique ou l'acide myristique pourrait être facilement réalisée avec des catalyseurs acides homogènes ou hétérogènes [16,17].

Parmi les catalyseurs acides homogènes, l'acide de Lewis (par exemple,  $\text{AlCl}_3$ ) ou l'acide minéral (tel que  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ou HF) dont le résultat est la production d'une quantité substantielle de déchet et une forte corrosion. Le remplacement du catalyseur acide homogène par des catalyseurs solides acides, écologiquement bénins, apparaît alors comme un défi important. En effet, une variété de matériaux a été élaborée pour les réactions d'estérification et de transestérification, tels que les zéolithes, les résines échangeuses d'ions, les hétéropolyacides supportés (HPA), ou encore les oxydes de métaux acidifiés.

Plusieurs travaux de recherche également ont montré l'intérêt de l'utilisation de catalyseurs bifonctionnels avec une fonction hydro-déshydrogénante et une fonction acide dans la réaction d'isomérisation et l'hydrogénation isomérisation des n-alcanes et n-alcènes en vue d'augmenter l'indice d'octane des coupes légères de pétrole utilisées dans les carburants pour les moteurs à explosion [18,19]. Ce type de réaction fait appel généralement à un catalyseur bifonctionnel contenant un métal tel que le platine [20,21] supporté sur une matrice acide [22,23].

Parmi la biomasse non comestible pour l'homme, les matériaux lignocellulosiques (cellulose, hémicelluloses et lignine), qui peuvent être dérivés de déchets agricoles, ont dominé le domaine de recherche de la synthèse chimique. Par conséquent, ce type de biomasse contient une proportion d'élément oxygène tout à fait significative par rapport aux éléments carbone et hydrogène, très largement majoritaires dans le pétrole.

L'oxyde de zirconium est un matériau important pour de nombreuses applications industrielles. Il a une grande stabilité thermique dans des conditions différentes et a une surface dotée de sites acido-basiques.

Les catalyseurs à base de zirconium ont suscité beaucoup d'intérêt de la part de nombreux scientifiques, tels que les hydrotalcites dopées au Zr, le SBA à base de zirconium et les oxydes métalliques pour la transestérification, et la zircone sulfatée pour l'estérification.

Certaines formes de transition d'oxyde d'aluminium présentent une variété de propriétés, telles que la structure des pores, la capacité de liaison, les sites actifs, etc., qui les rendent appropriées pour des supports et/ou des matériaux de catalyseur. Les formes d'oxyde d'aluminium sont généralement appelées alumine tandis que les précurseurs, communément appelés aluminés hydratés, sont appelés hydroxydes d'aluminium.

L'oxyde d'aluminium, est un matériau avec un fort potentiel d'applications en raison de sa stabilité et de ses propriétés mécaniques et également acido-basiques. Il est utilisé dans le domaine de la catalyse, en tant que catalyseur ou support. L'ajout des oxo-anions tels que  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$  ou encore  $\text{PO}_4^{3-}$  à ces oxydes donne plus de stabilité, inhibe le frittage et confère aux catalyseurs une acidité de la surface convenable.

Les catalyseurs supportés de nickel ont été largement étudiés à cause de leur très grande activité dans les réactions d'hydrogénation et d'hydrotraitement. Dans le cas de catalyseurs bimétalliques, il a été démontré que l'incorporation d'un second métal conduit à des performances nettement supérieures à celles du catalyseur monométallique. Nous avons utilisé les nitrates de nickel comme dopant pour modifier les propriétés de surface et catalytiques de la zircone supportée. Le matériau Zr-NiTe n'ont, jusqu'à présent, suscité que peu d'intérêt dans la littérature.

Le tellure représente relativement une bonne réactivité avec l'hydrogène. De plus, il est connu comme un métal de plus en plus abordable parce qu'il est utilisé dans les opto-électroniques, suite à son coût économique [24].

Le tellure est un composé clé de nombreux dispositifs fonctionnels qu'il a été noté en 2011 comme l'un des matériaux les plus importants après le platine [24].

Par ailleurs, le but de choisir l'acide tellurique, c'est de savoir ce qu'il sert à la fois comme modulant de l'acidité de la zircone et l'alumine et faire une nouvelle phase catalytique de type NiTe permettant les réactions d'hydrogénation isomérisation puisque le tellure a des propriétés d'absorption d'hydrogène intéressante [24].

Le mémoire de cette thèse est rédigé en une introduction, quatre chapitres et une conclusion générale.

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique qui porte sur :

-Les caractéristiques de la zircone, de l'alumine et leur modification pour des applications catalytiques.

-Les caractéristiques du tellure et du nickel et leurs applications catalytiques.

-La mesure de l'acidité des catalyseurs solides.

-La description des réactions d'estérification, d'isomérisation et leurs catalyseurs.

Le deuxième chapitre comporte les différentes techniques de caractérisation et les méthodes expérimentales utilisées pour la préparation des catalyseurs.

Le troisième chapitre traite la caractérisation et la réactivité de catalyseurs xérogels et aérogels à base de zircone et alumine dopée par l'acide tellurique avec l'optimisation de quelques paramètres de préparation.

Le quatrième chapitre est consacré à la caractérisation et la valorisation des catalyseurs xérogels et aérogels à base de zircone dopée par l'acide tellurique et les nitrates de nickel.

Le manuscrit de cette thèse se termine par une conclusion générale qui résume les résultats obtenus et les perspectives qui peuvent faire suite à ce travail.



## *Chapitre I : Etude bibliographique*



## I - 1) Le dioxyde de zirconium

### I - 1 - 1) Structure cristalline

L'oxyde de zirconium de formule  $ZrO_2$  existe principalement sous trois structures différentes dépendant des plages de températures. La phase monoclinique est stable jusqu'à 1170 °C, puis se transforme en phase quadratique stable jusqu'à 2370 °C, température à laquelle la phase cubique apparaît. La température de fusion de la zircone est d'environ 2680°C. Les paramètres de maille des différentes structures cristallines de  $ZrO_2$  sont donnés dans le Tableau I.1.

- La phase monoclinique : les ions  $Zr^{4+}$  sont coordonnés par 7 ions  $O^{2-}$  avec une structure presque tétraédrique.
- La phase quadratique : les ions zirconium ont une coordination de huit. Quatre des ions oxygènes forment un tétraèdre aplati et sont situés à 2,065 Å du  $Zr^{4+}$ . Les quatre autres oxygènes sont distants de 2,455 Å du zirconium et forment un tétraèdre allongé tourné de 90° par rapport au premier.
- La zircone cubique possède une structure de type fluorine ( $CaF_2$ , cubique faces centrées). Chaque ion  $Zr^{4+}$  est entouré de 8 ions oxygène formant deux tétraèdres réguliers.

Tableau I. 1 Caractéristiques structurales des variétés allotropiques les plus courantes du dioxyde de zirconium d'après [25]

Structure cristalline	Monoclinique	Quadratique	Cubique
Groupe d'espace	$P2_1/c$	$P4_2/nmc$	$Fm3m$
Paramètre de maille (Å)	a= 5.147 b= 5.210 c= 5.315	a= 5.074 c= 5.188	a= 5.117
Motifs par maille	4	2	1

### I - 1 - 2) Application en catalyse

Grâce à ses propriétés acide et basique de surface, l'oxyde de zirconium est largement utilisé en catalyse hétérogène, telle que, la réaction de déshydratation du fructose en 5-hydroxyméthylfurfural [25], la production de biodiesel *via* des déchets et résidus des huiles alimentaires [26], la réaction de trans-estérification pour la production de biodiesel [27], la carbonylation du benzène par le monoxyde de carbone [28], la synthèse de nanotubes de carbone mono-feuillet [29] et la réaction sélective de déshydrogénation oxydative du propane en propène [30]. L'oxyde de zirconium est ainsi utilisé en tant que support de catalyseur. Par exemple, Mallick *et al.* [31] ont utilisé le système  $ZrO_2$ -Cu-Ni et  $ZrO_2$ -Cu pour la déchloration du chlorobenzène. Une estérification de l'acide acrylique par différents alcools a été effectuée en utilisant le système  $ZrO_2$ -acide tungstophosphorique par Sert *et al.* [32], tandis que, Chen *et al.* [33] ont développé un système  $ZrO_2$ -Lipase pour une réaction énantiosélective.

De plus, le  $ZrO_2$  a été aussi utilisé comme support des catalyseurs d'hydrodésulfuration de gazole. Il a été montré que le sulfure de molybdène supporté sur zircone présente une activité en hydrodésulfuration trois fois plus grande que son analogue supporté sur alumine- $\gamma$ , pour une même teneur en Mo par  $nm^2$  de support [34]. Hamon et ses collaborateurs [35] ont observé que l'empilement des feuillets de sulfure de molybdène est moins important sur  $ZrO_2$  que sur  $Al_2O_3$ . Toutefois, un gain d'activité est observé, lequel peut être attribué à la formation d'une phase NiMoS sur zircone plus facilement comparée à l'alumine. Une autre étude a montré que sur un support de zircone, le nickel est sulfuré beaucoup plus facilement que sur l'alumine ; ce qui conduit à la formation de cristaux NiS ou  $Ni_2S_3$  qui sont peu actifs en HDS, tandis que le molybdène n'est pas encore sulfuré [36]. Can Li [37] a mis en évidence que la nature du promoteur (Co ou Ni) joue un rôle déterminant pour la performance catalytique. Les résultats montrent que le catalyseur promu par Ni est le plus actif en HDS, lorsqu'il est supporté sur  $ZrO_2$  comparé à  $Al_2O_3$  ou  $TiO_2$ - $Al_2O_3$ .

### I - 1 - 3) La zircone modifiée

Pour catalyser certaines réactions telle que l'isomérisation des n-alcanes, réaction d'alkylation des alcanes, la zircone est communément modifiée par les ions sulfate, pour générer des sites acides à sa surface. Plusieurs autres ions ont été postulés pour obtenir ces caractéristiques ( $HPA$ ,  $PO_4^-$ ...).

### **I-1-3-1) La zircone modifiée par les ions sulfate**

Le point de départ se situe à la fin des années 70 lorsque Arata [38] découvrit que les zircons sulfatés peuvent isomériser le n-butane à température ambiante. L'isomérisation des alcanes à basse température étant alors considérée comme une preuve de superacidité, il en conclut avec l'appui des indicateurs de Hammett que ce solide se comporte comme un superacide. D'autres applications typiques des milieux superacides ont été développées comme l'alkylation des alcanes par les alcènes, l'activation du méthane [37,38], de l'éthane [39] et du 2,2-diméthylpropane [40], les réactions d'alkylation et d'acylation de type Friedel-Crafts [41] et même la carbonylation du benzène par CO [42]. L'activité catalytique de la zircone sulfatée conduit certains auteurs à toujours prôner une forte acidité voire une superacidité pour ce solide [43].

#### **I - 1 - 3 - 1) Nature et structure des sites actifs**

La nature exacte des sites actifs de la zircone sulfatée reste encore le sujet de nombreuses études. D'une manière générale, la préparation du catalyseur est l'étape clé qui gouverne la formation des sites et l'activité du catalyseur.

#### **I - 1 - 3 - 2) Les facteurs qui influent sur l'activité**

Les paramètres interdépendants influençant l'activité peuvent être énumérés, parmi lesquels :

- ✓ La méthode de synthèse du précurseur de  $ZrO_2$ . Le choix du pH du milieu réactionnel, des temps de mûrissement et de la température pour la synthèse régissent l'activité du catalyseur final. La zircone doit avoir un certain degré de cristallinité de la phase tétragonale et/ou monoclinique pour être active.
- ✓ La présence d'eau affecte les propriétés catalytiques de la zircone sulfatée. En effet il apparaît que de très faibles quantités [43,44] améliorent l'activité alors que des quantités plus importantes sont néfastes [45].

### **I-1-3-2) La zircone modifiée par les Hétéropolyanions HPA**

Dans le but d'améliorer l'acidité de zircone, d'autres ions sont utilisés de la même manière que les groupes phosphate et tungstate [46,47]. Parmi ces groupes, les Hétéropolyacides ( $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 13H_2O$ ) avec la structure du type Keggin sont utilisés en raison de leur forte acidité de Brønsted [41], ressemblant aux catalyseurs de l'oxydoréduction [43]. Les hétéropolyacides contenant du tungstène sont préférés à ceux qui contiennent du molybdène en raison de leur plus forte acidité et de leur plus grande stabilité [44]. Néanmoins, des chercheurs ont prouvé

que ces catalyseurs subissent une désactivation rapide [45,48]. D'après la littérature, la méthode d'évacuation des solvants de zircone dopée par HPA préparée par le procédé sol-gel affecte de manière significative les propriétés texturales et structurales, ainsi les propriétés catalytiques des solides dans l'isomérisation du n-hexane [46]. En outre, les analyses XPS ont montré que l'aérogel présente une activité plus élevée en raison de sa surface plus développée et de la présence de la structure tétragonale de  $ZrO_2$ . En fait, l'aérogel, obtenu par séchage supercritique, développe la phase tétragonale de  $ZrO_2$  juste après l'évacuation des solvants, alors que le xérogel est amorphe. De plus, les études d'analyse thermique ont montré que la stabilité thermique des catalyseurs diminue dans l'ordre suivant  $AZrH > XZrH$ . Ce résultat indiquerait que l'aérogel conserve mieux les différents groupes résultant de la décomposition de HPW d'acide hétéropolytungstique [46].

### **I-1-3-3) La zircone modifiée par les ions phosphate**

L'oxyde de zirconium modifié est un matériau qui attire l'intérêt des chercheurs. En effet, sa surface contient des sites acido-basiques modulables et une grande stabilité thermique dans différentes conditions, lui conférant des propriétés très intéressantes en catalyse hétérogène [49–52]. D'après la littérature [53], l'incorporation de groupes phosphate dans  $ZrO_2$  par des méthodes classiques permet d'améliorer ses propriétés catalytiques dans la réaction d'estérification de l'acide acétique par l'éthanol en stabilisant à la fois la surface et les phases cristallines, et augmente l'acidité de la surface du catalyseur [54]. En effet, les analyses par physisorption  $N_2$  à  $-196^\circ C$ , diffraction des rayons X, spectroscopie FTIR et la spectroscopie RMN  $^{31}P$  MAS montrent qu'une augmentation de la teneur en phosphate inhibe partiellement le développement de la phase T-ZrP tétragonale et conduit à une augmentation de la surface spécifique et de la taille des pores du catalyseur. En outre, l'introduction d'un tensioactif dans l'étape de préparation développe cette phase et améliore la taille des pores, mais diminue la surface spécifique. Cependant, la calcination du catalyseur permet le développement de phases  $ZrO_2$  cubiques et tétragonales et provoque la disparition de la phase ZrP. L'évacuation du solvant dans ses conditions supercritiques favorise le développement des phases cristallines de la zircone et de la taille des pores, mais ralentit celle des phases liées aux espèces ZrP.

Les propriétés catalytiques de l'estérification de l'acide acétique par l'éthanol sont corrélées aux résultats des analyses de caractérisation du catalyseur, ce qui suggère que le développement de phase de t-ZrP semble être favorable à la stabilisation des sites actifs par interaction d'agent dopant et le support. L'étude cinétique et mécanistique montre que la réaction catalytique se produit avec un premier ordre et a lieu avec le mécanisme Eley-Rideal [53].

## I - 2) L'alumine

### I - 2 - 1) Généralité

Les alumines, ou oxydes d'aluminium, existent sous trois grandes familles [54]: les hydrates d'alumines, les alumines de transition et l'alumine  $\alpha$ . Le type d'alumine obtenu dépend de la nature de l'hydrate de départ. La formule générale des hydrates d'alumine est la suivante :  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , avec  $x$  le degré d'hydratation. On distingue au moins six types d'hydrates, qui sont bien définis :

- ✓ Trihydroxydes d'aluminium ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ),  $x=3$  : gibbsite, bayerite et norstrandite,
- ✓ Monohydroxydes d'aluminium ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{AlOOH}$ ),  $x=1$  : boehmite et diaspore,
- ✓ Hydroxydes très déshydratés ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1/5 \text{H}_2\text{O}$ ),  $x=0.2$  : tohdite.

Seules la gibbsite, la bayerite, la diaspore et la boehmite sont naturelles. Elles peuvent cependant être obtenues en laboratoire selon différentes méthodes de préparation. Les alumines de transition sont issues de la déshydratation thermique des hydrates d'alumine, et la phase finale de la déshydratation conduit à l'alumine  $\alpha$ . Il existe huit formes cristallographiques de l'alumine. Les plus connues sont :  $\eta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\theta$  et  $\alpha$ , et les moins employées sont :  $\chi$ ,  $\lambda$  et  $\rho$ . Les hydroxydes ont des propriétés structurales communes : un réseau d'oxygène commun et bien défini, où les atomes d'aluminium se placent de façon différente selon les hydroxydes. La symétrie du réseau d'oxygène de l'hydroxyde de départ gouverne les mécanismes de déshydroxylation et donc la filiation des alumines de transition obtenues.

Les alumines sont largement utilisées comme support de catalyseurs de raffinage [55], pétrochimie et chimie fine [56]. L'alumine  $\gamma$  est particulièrement utilisée dans les procédés de reformage [57] et d'hydrotraitement [58], les alumines  $\delta$  ou  $\theta$  sont employées en dépollution automobile [58,59].

### I - 2 - 2) Les alumines de transition

#### I - 2 - 2 - 1) l'alumine $\eta$

L'alumine  $\eta$  est obtenue par calcination sous air ou sous vide du trihydrate d'aluminium bayerite ou sous air de la gibbsite à des températures supérieures à 250-300°C. Sa surface spécifique est d'autant plus grande que la température de calcination est faible : 250 à 400  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  pour une température de calcination comprise entre 450 et 550°C et 400 à 500  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  entre 250 et 450°C [60]. La structure de l'alumine  $\eta$  est de type spinelle [60,61].

### I - 2 - 2 - 2) l'alumine $\gamma$

L'alumine  $\gamma$  est obtenue par calcination sous air de la boehmite ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{AlOOH}$ ). Il existe plusieurs types de boehmite suivant les sources : la boehmite gélatineuse, la pseudoboehmite, la boehmite microcristalline, la boehmite cristalline et la boehmite cristallisée.

### I - 2 - 2 - 3) l'alumine $\delta$

L'alumine  $\delta$  est obtenue par frittage des plaquettes d'alumine  $\gamma$ . On observe alors un grossissement des cristallites, une déformation de la structure et une diminution de la surface spécifique. On n'observe pas de changement de répartition des  $\text{Al}^{\text{IV}}$  et  $\text{Al}^{\text{VI}}$  durant la transformation  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

### I - 2 - 2 - 4) l'alumine $\theta$

La transformation  $\delta \rightarrow \theta$  entraîne une réorganisation de la structure. Des atomes d'aluminium en position octaédrique se déplacent vers une position tétraédrique et la maille devient alors monoclinique. La proportion des  $\text{Al}^{\text{IV}}$  est alors supérieure à celle de l'alumine  $\delta$ . C'est l'alumine la mieux cristallisée de la filiation.

### I - 2 - 2 - 5) l'alumine $\alpha$

C'est la phase thermodynamiquement stable de l'alumine, obtenue par calcination à haute température, mais sa faible surface spécifique limite son utilisation.

Les températures de transition entre ces phases, rapportées par K. Jiang et coll. [62], sont rassemblées dans le tableau I.2.

Tableau I. 2 Températures de transition entre les phases de l'alumine.

Transition de phase	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \delta\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\delta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \theta\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
Température (°C)	750	930	1050

## I - 2 - 3) Les propriétés acides des alumines

La déshydratation laisse un ion oxygène sur la couche de surface et un ion aluminium sur la couche inférieure incomplètement coordonné. Ce cation se trouve dans un « trou » de la surface qui est alors déficient en électrons, et se comporte donc comme un site acide de Lewis. Cependant, l'ion oxygène possède des propriétés basiques. On trouve alors trois types de sites à la surface des alumines : des ions oxygène, des hydroxyles et des ions aluminium tricoordinés. Les ions oxygène et certains hydroxyles possèdent des propriétés basiques alors que les ions



aluminium et d'autres hydroxyles se comportent comme des acides. La force, le nombre de ces sites et l'activité catalytique des alumines dépendent du degré d'hydratation de la surface.

L'acidité des alumines a fait l'objet de nombreuses études, la présence de sites acides de Lewis a été démontrée par diverses méthodes physicochimiques [62,63]. Certains auteurs [64,65] pensent que cette acidité de Lewis permet d'expliquer les propriétés catalytiques de l'alumine. La présence de sites de Brønsted sur alumine a été démontrée par une étude d'adsorption de pyridine deutériée [65], et par une étude d'adsorption de pyridine substituée ou d'ammoniac [66]. L'adsorption de 2,6 diméthylpyridine suivi par infrarouge a mis en évidence la présence de ces sites sur une alumine  $\gamma$  [67]. En outre, l'alumine catalyse plusieurs réactions qui nécessitent la participation de ces sites de Brønsted [67,68].

L'alumine peut être utilisée comme un catalyseur dans les procédés Claus pour la récupération de soufre élémentaire à partir du sulfure d'hydrogène contenu dans un flux gazeux qui présente la plus grande application d'alumine en tant que catalyseur et les procédés de raffinage du pétrole dans lesquels l'alumine est utilisée comme support de catalyseur synergique [69].

### I - 2 - 4) Synthèse de l'alumine par voie sol-gel

La synthèse par voie sol-gel est largement étudiée car l'ajustement de la vitesse d'hydrolyse du précurseur d'aluminium permet un contrôle de la vitesse de croissance et d'agglomération des cristallites. Dès 1996, la synthèse d'alumines par voie sol-gel en présence de structurant est proposée. Bagshaw et al. [70] décrivent ainsi l'obtention d'alumines présentant des propriétés physiques intéressantes (surface spécifique =  $490 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $D_p = 3.3 \text{ nm}$ ,  $V_p = 0.40 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ), et une structure poreuse organisée (diffractogrammes aux bas angles bien définis). Dans le même temps, une série d'alumines a été synthétisée par Vaudry et al. [71] en faisant varier de nombreux paramètres tels que la quantité d'eau, le type de solvant, la température de calcination et la nature de l'agent structurant (parmi différents acides carboxyliques). Alors que la perte considérable d'eau lors de la calcination réduit l'ordre local de l'alumine résultante, certains solides restent thermiquement stables jusqu'à  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ . Le degré de déshydratation des murs inorganiques influence fortement les propriétés poreuses de l'alumine. Après calcination à des températures supérieures à  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ , des solides mésoporeux présentant des surfaces spécifiques pouvant atteindre  $710 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  et des distributions poreuses étroites centrées à environ  $2 \text{ nm}$  sont obtenues. Hicks et al. [72] ont également obtenu des  $\text{Al}_2\text{O}_3\gamma$  par hydrolyse du butanolate d'aluminium en présence d'amine comme agent structurant. Après calcination à  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ , les alumines présentent une surface spécifique de l'ordre de  $500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , un diamètre de pore centré autour de  $4 \text{ nm}$  et un volume poreux de l'ordre de  $0.8 - 0.9 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ . Deng et Shanks [73] ont

montré qu'un contrôle hydrodynamique précis du gel de synthèse pouvait permettre la formation d'un réseau poreux hiérarchisé (mésoporeux – macroporeux). Des alumines à structure poreuse bimodale, présentant une maille régulière de macropores interconnectés par des mésopores, ont ainsi été obtenues en présence d'agents de structure de type amine ou copolymère à blocs. D'une manière générale, l'ensemble des matériaux préparés par voie sol-gel présentent des surfaces spécifiques élevées ( $\geq 400 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) après calcination à des températures comprises entre 400 et 600 °C. Les diamètres de pores sont compris entre 3 et 5 nm, selon le structurant utilisé [73,74].

### I - 3) Nickel

#### I - 3 - 1) Le nickel et la catalyse

L'utilisation intensive qui a été mise comme catalyseur d'hydrogénation fait de ce métal l'un des catalyseurs les plus courants. Les catalyseurs supportés de nickel ont été largement étudiés à cause de leur très grande activité dans les réactions d'hydrogénation et d'hydrotraitement.

Les catalyseurs à nanoparticules de Ni ont été représentés comme un excellent catalyseur du point de vue du coût, du point de vue thermique, de l'activité et de la sélectivité.

Généralement, les catalyseurs de nickel sont obtenus par réduction de sels précurseurs par l'hydrogène à des températures relativement élevées. Très souvent, la réduction est précédée par le traitement thermique à hautes températures appelé calcination. Tous ces traitements provoquent des interactions fortes entre le support et le métal. Ils influencent donc la structure, la réductibilité et l'activité des catalyseurs supportés de nickel. Par conséquent, il est très difficile d'obtenir des catalyseurs au nickel bien dispersés, avec des particules métalliques de taille définie et de forme homogène.

En tant que catalyseurs sur support, il est généralement associé à des processus tels que la saturation partielle des graisses et des huiles et l'hydrogénation des systèmes cycliques aromatiques. L'utilisation synthétique la plus répandue consiste toutefois à utiliser du nickel squelettique (nickel de Raney), un catalyseur fabriqué par l'action de la base sur un alliage nickel-aluminium. Avec ce nickel plus actif, un grand nombre d'hydrogénations ont lieu à basses températures et pressions. L'hydrogénation de tous les groupes fonctionnels, pouvant être hydrogénés, peut-être modifiée par rapport à certains catalyseurs contenant du nickel. Le nickel de Raney est également utile pour l'hydrodésulfuration des composés organiques du soufre, même si cette réaction nécessite une grande quantité de catalyseur.

Parmi les différents types de nanoparticules métalliques, la préparation de certaines nanoparticules métalliques comme le nickel est relativement difficile car elles sont facilement oxydées [75]. Récemment, la fine poudre de nickel a été largement étudiée en raison de ses applications potentielles telles que les peintures conductrices, les batteries rechargeables, les supports d'enregistrement magnétique et les catalyseurs [76].

L'oxyde de nickel (NiO) est un oxyde de métal de transition abondant dans la terre avec une propriété redox, une performance électrochimique et une propriété de détection de gaz supérieures. Les catalyseurs à base de Ni sont couramment étudiés pour leur capacité potentielle à catalyser la réaction de reformage à sec à l'échelle industrielle [77].

L'influence de la taille des particules de NiO sur l'activité catalytique a fait l'objet d'un intérêt constant en raison de son importance tant du point de vue primaire que pratique. Les hautes performances du NiO sont associées à la présence de porosité intra et interparticulaire des catalyseurs et à la dispersion de particules métalliques à forte teneur en Ni sur les surfaces des catalyseurs. Le NiO a une structure de pores bimodale. Les NiO amorphes massifs se sont formés et hautement dispersés à la surface du catalyseur, entraînant la formation d'une abondance d'ions  $Ni^{2+}$  à la surface [77,78].

### **I - 3 - 2) Propriétés, structures et applications des catalyseurs à base de nickel**

D'après la littérature [79], les catalyseurs largement utilisés dans divers procédés d'hydrotraitement font intervenir les sulfures de métaux de transition du groupe VI (Mo, W) promus par des sulfures du groupe VIII (Co, Ni) et sont généralement supportés sur alumine. Les catalyseurs promus au Co sont principalement utilisés pour l'hydrodésulfuration (HDS), tandis que les catalyseurs promus au Ni sont favorisés dans les réactions d'hydrodésazotation (HDN) et d'hydrogénation (HYD). Les catalyseurs Ni-W n'ont pas été utilisés aussi fréquemment que les catalyseurs Co-Mo et Ni-Mo en raison du coût élevé et de la difficulté de sulfuration. Cependant, ces dernières années, la plus grande attention s'est portée sur le développement de catalyseurs Ni-W car la demande de catalyseurs avec une activité HYD élevée dans le HDS augmente, pour réduire les aromatiques dans le carburant diesel.

Il est supposé généralement que les propriétés des catalyseurs Ni-W ont des structures comparables à celles de leurs analogues Mo.

Cependant, certaines différences distinctes se produisent également. Le mécanisme de sulfuration est le même pour W et Mo, mais malgré cela il est presque impossible de sulfurer

complètement W-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, bien que Mo-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> peut être pratiquement complètement sulfuré à 673 K. Bien que l'ajout d'un promoteur Ni provoque une amélioration, même dans un catalyseur Ni-W-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, une quantité considérable de W est présente sous forme oxydée après la sulfuration et des différences distinctes dans la sulfurabilité et la réductibilité des diverses espèces sur les catalyseurs Ni-W et Co-Mo ont déjà été signalées. En outre, pour le catalyseur à base de W promu, il a été rapporté que l'ajout de Ni entraînera une augmentation de la sulfurabilité des espèces W. Cela implique que l'effet promoteur des catalyseurs à base de Ni à W peut différer de celui des catalyseurs à base de Co ou Ni à Mo. Ainsi, bien que les catalyseurs à base de W et de Mo présentent de nombreuses similitudes, il existe également de nombreuses différences.

Le nickel peut servir aussi pour les catalyseurs utilisés dans les réactions d'hydrogénation du glucose, présenté par Liang et al. [80]. La conversion du glucose était de 100% et les rendements en hexitol étaient de 76.3%, 19.5%, 24.1%, 52%, 39.3% et 30% sur Ni / ZSM-5, Ni / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni / SiO<sub>2</sub>, Ni / Bentonite, Ni / TiO<sub>2</sub> et Ni / kieselguhr, respectivement, dans les conditions suivantes : rapport catalyseur : 0.5 g / g de glucose, 4.0 MPa H<sub>2</sub>, charge à 240 ° C, 4 h et 40% de Ni. Les différentes activités de ces catalyseurs pourraient être démontrées en faisant varier les degrés d'hydrogénation / déshydrogénation. Ni / ZSM-5 présentait le rendement en hexitol le plus élevé en raison de la plus grande hydrogénation du sucre par rapport à la déshydrogénation du produit. Le degré élevé d'hydrogénolyse a révélé les faibles rendements en hexitol sur Ni / SiO<sub>2</sub>, Ni / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni / TiO<sub>2</sub> et Ni / Bentonite [81]. Pour Ni / kieselguhr, le faible rendement en hexitol était dû à la dégradation du glucose avant l'hydrogénation. Les produits requis peuvent être obtenus avec un rendement élevé en contrôlant le degré d'hydrogénation / déshydrogénation [82].

L'effet du type de catalyseur sur les performances d'hydrogénation est principalement lié au type de métal actif et de matériaux de support. Le métal actif et ses supports renforcent l'activité d'un catalyseur pour atteindre un pourcentage élevé de sucres ayant réagi et un rendement et une sélectivité élevés en hexitols produits avec l'ordre suivant : Ru>Pt >Pd> Ni [83].

### I - 3 - 2 - 1) Hydrogénation des alcènes par le nickel

D'après la littérature, l'utilisation de borure de nickel préparé à partir de NiX<sub>2</sub>/NaBH<sub>4</sub>, comme catalyseur d'hydrogénation hétérogène a été signalée pour la première fois par Paul et al. [84]. Ce catalyseur était à peu près aussi actif que le Ni de Raney dans l'hydrogénation du safrole, du furfural et du benzonitrile, mais présentait une durée de vie supérieure. Koritala et Dutton [85] ont préparé Ni<sub>2</sub>B en réduisant l'acétate de nickel avec du NaBH<sub>4</sub> aqueux, sous atmosphère

d'azote pour produire des catalyseurs commercialement utiles. Dans l'hydrogénation sélective de l'huile de soja, ce borure a produit peu ou pas de stéarate et 80-90 % d'esters mono ou diinsaturés.

Dans l'étude systématique de l'hydrogénation hétérogène d'oléfines à l'aide de borure de nickel, Brown et al. [86] ont observé que le précipité de Ni (sous H, dans l'éthanol, 1 atm) était considérablement plus réactif que le Ni de Raney commercial vis-à-vis des alcènes moins réactifs comme le cyclopentène, le cyclohexène et le cyclooctène.

Le précipité de borure n'isomérisait pas les alcènes réactifs et permet l'hydrogénation sélective des alcènes conjugués [84]. Ainsi, le 2-méthyl-1,5-hexadiène a donné du 2-méthyl-1-hexène pur avec un rendement de 93 % tandis que le 4-vinylcyclohexène a donné de l'éthyl cyclohex-3-ène avec un rendement de 99 % si la réaction était arrêtée après l'absorption de 1,0 éq. de H<sub>2</sub>.

Pour l'hydrogénation de l'hexène en phase liquide, l'activité catalytique spécifique et les énergies d'activation apparentes ont été déterminées par Campelo et al [87] pour une série de catalyseurs au nickel supportés sur des systèmes AlPO<sub>4</sub>, AlPO<sub>4</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et AlPO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>, contenant 5, 10 et 20 % en poids de nickel avec de larges plages de dispersion, à une pression initiale de 0.41 MPa et à des températures comprises entre 298 et 323 K dans le méthanol comme solvant. Les ordres de réaction étaient dans tous les cas un pseudo-ordre zéro pour la concentration en oléfine et la pression d'hydrogène. Dans ces conditions, l'activité catalytique spécifique était indépendante de la taille des particules pour les catalyseurs avec le même support et la même charge de nickel. De plus, l'activité catalytique spécifique varie considérablement avec le support et s'est avéré diminuer à mesure que la teneur en nickel diminuait dans la séquence pour les catalyseurs avec la même charge de nickel [84].

### I - 4) Le Tellure

Le tellure (Te) fait partie de la famille des éléments chalcogènes. Il s'agit d'un semi-conducteur de type p bien connu, avec une énergie de bande interdite étroite de 0.35 eV à la température ambiante, présentant des propriétés fascinantes [88]. Le tellurium a été découvert en 1782 par Muller. Sa présence en traces (0.002 ppm) dans la croûte terrestre est comparable à celle du platine. Les propriétés des nanocristaux de tellure dépendent principalement de la structure électrique de l'élément tellure qui comporte six électrons externes dans la configuration 5s<sup>2</sup>5p<sup>4</sup> [89]. Deux de ces électrons sont appariés dans l'orbitale s, occupant le niveau énergétique inférieur dans la coque, mais quatre électrons sont répartis entre trois orbitales p. L'élément Te

est un composant clé de nombreux dispositifs fonctionnels et a été noté en 2011 comme l'un des deux matériaux les plus importants (l'autre élément est le platine) selon l'Initiative sur le génome des matériaux lancée par les États-Unis d'Amérique [90]. Sur le plan commercial, le tellure est principalement utilisé dans les alliages de cuivre et l'acier inoxydable en petites quantités pour faciliter leur usinage et leur broyage. Le tellure est également ajouté pour augmenter sa force et sa résistance à l'acide sulfurique. Les applications dans les panneaux solaires et en tant que matériaux semi-conducteurs consomment également une part considérable de la production de tellure [91].

Il est utilisé pour colorer le verre et la céramique, dans la vulcanisation du caoutchouc et il est l'un des principaux ingrédients des détonateurs [92]. Au cours des deux dernières décennies, le tellure a été associé au développement de nouveaux matériaux tels que les sondes fluorescentes au CdTe, les produits photovoltaïques et d'autres composés utilisés en nanotechnologie tels que les panneaux solaires [93].

La taille et la forme sont deux paramètres typiques pour adapter les propriétés des matériaux à base de nanocristaux. Alors que la taille détermine la surface spécifique et le rapport entre les atomes de surface et de masse, la forme contrôle les facettes et donc la structure de surface d'un nanocristal, ainsi que les fractions d'atomes aux angles et aux arrêts.

Le tellure est utilisé comme promoteur conférant des caractéristiques de sélectivité très souhaitables aux catalyseurs basiques [94].

Il est souvent utilisé comme promoteur à la fois dans les réactions d'oxydation et d'ammoxydation et est ajouté à divers catalyseurs basiques, tels que les antimonates, les molybdates, les phosphovanadates et similaires. Le tellure est ajouté aux catalyseurs basiques ne contenant pas de tellure, frais ou désactivés, par des moyens indirects en mélangeant le catalyseur de lit fluidisé basique avec des particules de lit fluidisé contenant du tellure. Dans tous les cas, une amélioration de la performance catalytique est démontrée. L'addition d'une combinaison de composés Te et Mo apparaît encore plus efficace [94].

L'inconvénient majeur de l'utilisation de catalyseurs contenant du tellure est sa volatilité dans son état d'oxydation inférieur ( $\text{Te}^{4+}$ ) qui se forme dans les conditions d'oxydo-réduction de l'opération catalytique. Les composés  $\text{Te}^{4+}$  sont beaucoup plus volatils que les composés  $\text{Te}^{6+}$  et, à moins d'être immédiatement réoxydés à l'état d'oxydation  $\text{VI}^+$ , le tellure se volatilise et disparaîtra du catalyseur. Ainsi, sa fonction bénéfique qu'elle confère au catalyseur basique

sera perdue. Pour ces raisons, de nombreuses tentatives ingénieuses ont été faites dans la pratique commerciale pour minimiser ces pertes [94].

Le tellure est un élément polyvalent qui joue un rôle catalytique essentiel dans l'oxydation sélective des hydrocarbures. Sa fonction catalytique est multiple, qu'il soit utilisé en tant que composant principal ou en tant que dopant d'un système catalytique. Son rôle le plus important dans la catalyse par oxydation est celui de l'amélioration de la sélectivité du produit souhaité et de l'activation de l'ammoniac à basse température. Il présente des fonctions bénéfiques supplémentaires, mais celles-ci sont plus subtiles et peuvent être moins facilement généralisées.

### I - 5) Ditelluride de nickel NiTe<sub>2</sub>

Une classe particulièrement importante de matériaux sont les dichalcogénures de métaux de transition (MX<sub>2</sub>), qui consistent en un atome de métal de transition (noté M) des groupes 4 à 10 et un chalcogène (noté X, qui peut être S, Se ou Te). Chaque couche MX<sub>2</sub> est maintenue ensemble par de fortes liaisons covalentes, tandis que les liaisons inter-couches sont dues à de faibles forces de van der Waals. Par conséquent, les dichalcogénures de métaux de transition sont clivables en une seule couche atomiquement épaisse. Les dichalcogénures de métaux de transition peuvent également héberger des états électroniques protégés topologiquement. Par exemple, MoTe<sub>2</sub> est un semi-métal Weyl de type II [95], tandis que PtTe<sub>2</sub> [96,97] et PdTe<sub>2</sub> [98,99] sont des semi-métaux Dirac de type II. Leur homologue à base de Ni, NiTe<sub>2</sub>, a également été prédit être un semi-métal Dirac de type II [100]. Notamment, l'abondance sur terre du Ni par rapport au Pt et au Pd rend NiTe<sub>2</sub> plus économique et, par conséquent, plus approprié que PtTe<sub>2</sub> et PdTe<sub>2</sub> pour des applications technologiques à grande échelle.

Récemment, il a été démontré que NiTe<sub>2</sub> présente l'effet Hall planaire [101] et possède une valeur remarquable de la densité de courant de claquage (jusqu'à  $4.7 \times 10^7$  A cm<sup>-2</sup>) [102]. D'autres études récentes ont mis en évidence les capacités de ce matériau en tant que capteur électrochimique de détection du glucose [103] et de conversion de l'urée.

Ici, au moyen de plusieurs techniques expérimentales et de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT), la réactivité chimique et la stabilité environnementale du NiTe<sub>2</sub> est évaluée pour déterminer son aptitude à des applications potentielles en catalyse et en nanoélectronique.

Au moyen de la théorie et des expériences, la capacité d'application du dichalcogénure de métal de transition ditelluride de nickel NiTe<sub>2</sub> en catalyse et en nanoélectronique est évaluée. Nappini



et al. [104] montrent que le NiTe<sub>2</sub> a une tolérance exceptionnelle à l'exposition au CO et une stabilité dans l'environnement aquatique, avec de bonnes performances subséquentes dans les réactions de dégagement d'hydrogène et d'oxygène.

### I - 6) Mesures de l'acidité des catalyseurs solides

#### I - 6 - 1) L'acidité en général

De nombreux concepts ont été développés pour décrire l'acidité, par Brønsted, Lewis, Pearson, Arrhenius et Bjerrum. Le concept de l'acidité de Brønsted dans les solutions se présente comme une technique de mesure largement applicable, où les espèces acides sont des hydrons solvatés. L'acidité est donnée par l'activité hydronique. Sørensen a introduit la notion du pH ( $\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$ ). Le pH est mieux déterminé par des mesures électrochimiques et reflète ainsi l'activité hydronique. L'échelle de pH est une définition précise et une mesure de l'acidité de Brønsted adaptée aux milieux aqueux dilués avec une force ionique inférieure à 0.1 M. Dans les milieux aqueux, l'échelle de pH s'étend de 0 à 14 pour les solutions diluées.

En généralisant le concept de pH, l'acidité peut être mesurée par interaction de l'acide avec une base dans un solvant. L'équilibre entre l'acide et la base ou la "molécule sonde" est influencé par la capacité du donneur hydronique de l'acide, la capacité accepteuse hydronique de la sonde et la solvation de toutes les espèces impliquées. Les solutions aqueuses sont un cas très spécifique : l'interaction d'un acide de type donneur du proton avec l'eau de la molécule sonde dans l'eau solvant.

L'échelle d'acidité Hammett s'applique à des solutions plus concentrées et des milieux non aqueux. Il est également basé sur l'équilibre entre un acide donneur du proton et une base B avec une constante d'acide  $K_{\text{BH}^+}$ . La fonction d'acidité  $H_0$  a été introduite par Hammett et Deyrup [105].

$$H_0 = pK_{\text{BH}^+} - \log \frac{[\text{BH}^+]}{[\text{B}]}$$

Les bases typiques de Hammett sont des composés aromatiques substitués. Au début des travaux de Hammett, le changement de couleur de l'indicateur était observable. Maintenant, les concentrations d'équilibre sont déterminées par voie photométrique. Le concept d'indicateur



d'Hammett a été transféré sur des surfaces solides par Walling en 1950 [106] qui a étudié une variété d'oxydes, mais aussi des halogénures et des sulfates.

### I - 6 - 2) La superacidité

Selon Gillespie, qui a appliqué des indicateurs d'Hammett à de nombreux acides différents [107,108], a proposé que 100% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et d'autres systèmes non aqueux contenant des espèces beaucoup plus acides que le proton hydraté, devraient être classés comme des superacides [109]. Comme pour l'acide sulfurique anhydre, la constante  $H_0 = -11.93$  [109], par conséquent, tout système ayant un  $H_0$  plus négatif que celle de l'acide sulfurique est considéré comme «un superacides». Cette définition arbitraire est largement acceptée.

### I - 6 - 3) Mesure de l'acidité de la surface des catalyseurs solides

Il existe de nombreux types d'acides et de bases solides, dont la plupart sont oxydés dans la nature [110]. Les surfaces d'oxyde peuvent présenter différents types de sites acides et basiques. Un acide est défini selon **Brønsted** comme un donneur de protons, alors que la base est un accepteur de protons. Une réaction acido-basique est donc un transfert de protons de l'acide vers la base. L'acido-basité de **Lewis** est plus générale [111]. Un acide de Lewis possède une orbital vide, donc un accepteur d'électrons, alors que la base possède un doublet libre. Une réaction acido-basique implique donc la création d'une liaison entre le doublet libre de la base et l'orbital vide de l'acide. Différent de la situation en solution où toutes les espèces sont en équilibre et la neutralisation à lieu, les sites acides et basiques peuvent coexister sur une surface.

Les propriétés acido-basiques d'une surface sont décrites en détail lorsque les informations ci-dessous sont disponibles :

- Type de sites Brønsted / Lewis
- Nombre de sites [ $\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ] ou densité du site [ $\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$ ]
- La force des sites, c'est-à-dire la capacité donneuse de proton ou accepteur d'électron

Il existe différentes techniques physiques, chimiques et physicochimiques qui permettent de déterminer une distribution de sites acido-basique des catalyseurs par rapport à une échelle de référence. On trouve les indicateurs colorés de Hammett, l'adsorption de molécules sonde suivies par microcalorimétrie et désorption en température programmée (TPD). Il existe des méthodes spécifiques, qui peuvent distinguer les sites acides de Lewis et de Brønsted. La technique la plus utilisée est l'adsorption de molécules sondes suivies par spectroscopie Infrarouge. On utilise également la résonance magnétique nucléaire (RMN) ou la résonance paramagnétique nucléaire (RPE).

#### I - 6 - 4) Etude de l'acidité de surface par l'adsorption des indicateurs d'Hammett

La méthode d'Hammett est basée sur l'étude de particularités d'adsorption de certains composés organiques ayant les propriétés d'acides ou de bases faibles.

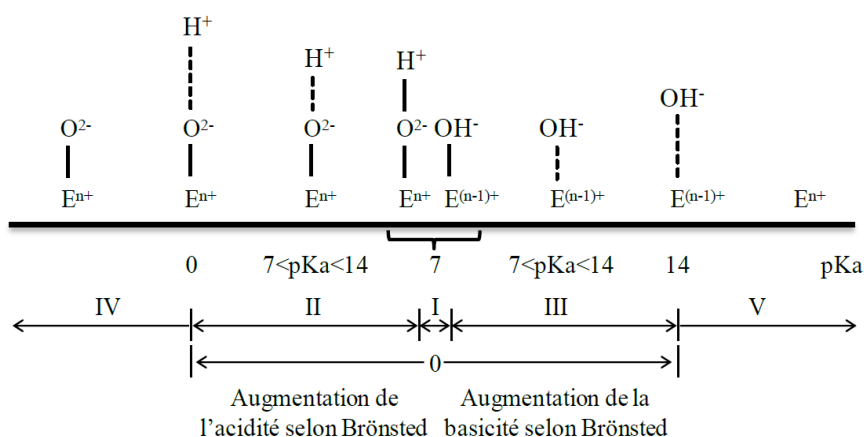


Figure I. 1 Spectre acido-basique schématisé d'une surface d'oxyde : I-Domaine des sites hydratés neutres ; II-Domaine des sites acides de Bronsted ; III-Domaine des sites basiques de Bronsted ; IV-Domaine des sites basiques de Lewis ; V-Domaine des sites acides de Lewis ( $E^{n+}$ -élément chimique représentant la partie cationique de l'oxyde) d'après [112].

La méthode de Tanabe permet de caractériser l'acido-basicité de surface de façon qualitative. Cette méthode est basée sur le contact avec de l'eau qui provoque par la suite la transformation des sites aprotioniques (sites de Lewis) en sites protoniques (sites de Bronsted). Les réactions sont les suivantes :

1. Base de Lewis  $\rightleftharpoons$  acide de Bronsted :  $M-O^- + H_2O \rightleftharpoons M-O-H + OH^-$
2. Acide de Lewis  $\rightleftharpoons$  base de Bronsted :  $M^+ + 2H_2O \rightleftharpoons M-O-H + H_3O^+$

Le principe repose sur le changement de couleur des solutions contenant les échantillons solides et les indicateurs d'Hammett, suite à leurs interactions avec différents types de sites actifs présents sur la surface (fig. I.1).

L'équilibre entre les formes moléculaires et ionique pour un indicateur d'Hammett peut être défini comme :  $HInd \rightleftharpoons Ind + H^+$

Cet équilibre est caractérisé par la constante de dissociation dont la valeur est propre à l'indicateur choisi :  $K_a = \frac{a(H^+) a(Ind^-)}{a(HInd)}$

Ou  $a(H^+)$ ,  $a(Ind^-)$  et  $a(HInd)$  sont les activités thermodynamiques de toutes les formes chimiques définissant l'état d'équilibre.

Hammett a proposé une fonction permettant de quantifier le rapport entre les formes moléculaires et ioniques (fonction d'Hammett  $H_0$ ) :

$$H_0 = pKa - \log \frac{[Ind^-]}{[HInd]}$$

Ou  $pKa = -\log Ka$

Car, pour chaque indicateur, la valeur  $pKa$  est constante si le pH de la solution est constant, les variations de la fonction d'Hammett  $H_0$  sont dues au changement du rapport entre les formes  $[Ind^-]$  et  $[HInd]$ . Quand  $[Ind^-] = [HInd]$ , alors  $H_0 = pKa$ , et cet état d'indicateur est appelé « point de transition de couleur »

L'adsorption de l'indicateur sur la surface d'un solide, change inévitablement l'équilibre entre les formes  $[Ind^-]$  et  $[HInd]$ .

A noter que la moindre dominance de la forme acide [HInd] sur la forme ionique [Ind<sup>-</sup>] provoque un changement de couleur d'indicateur qui peut être facilement repérée en spectrophotométrie.

Si lors de la réaction d'un indicateur avec la surface hydratée la forme [HInd] commence à dominer ( $[HInd] > [Ind^-]$ ), la solution de test change de couleur, et la valeur  $H_0$  devient plus basse que celle de  $pK_a$ , selon l'équation :

$$H_0 = pK_a - \log \frac{[Ind^-]}{[HInd]} \quad (H_0 < pK_a \text{ si } [HInd] > [Ind^-]).$$

Cela signifie que la surface testée manifeste, par rapport à l'indicateur appliqué, un caractère acide : la surface, en général, est plus acide que l'indicateur.

Plus les valeurs  $pK_a$  sont grandes, plus la faible acidité de surface est mise en évidence et un changement de couleur de l'indicateur utilisé est visible.

La méthode consiste à mettre le solide sous forme de suspension dans un solvant non polaire contenant l'indicateur coloré de  $pK_a$  connu et observer la couleur obtenue. Si la couleur est celle de la forme acide de l'indicateur, la valeur de la fonction  $H_0$  de la surface est inférieure au  $pK_a$  de l'indicateur. L'utilisation de plusieurs indicateurs permet d'entourer la valeur de  $H_0$ . La quantification peut être obtenue par titrage de la suspension de catalyseur par une solution de n-butylamine en présence des mêmes indicateurs. La force acide est donnée par le  $pK_a$  de l'indicateur choisi, et le nombre par la quantité de n-butylamine versée pour atteindre l'équivalence. Cette technique ne peut être appliquée à des échantillons colorés, et certains auteurs affirment qu'elle ne permet pas de quantifier les sites acides de Lewis des alumines.

### **I - 6 - 5) Microcalorimétrie et Thermodésorption en Température Programmée (TPD)**

Ces deux techniques sont basées sur la caractérisation de la force des sites en suivant l'adsorption pour le microcalorimétrie et la désorption pour la TPD d'une molécule sonde acide ou basique.

Les molécules sonde typiques pour les sites acides sont : l'ammoniac, la pyridine, la 2,6-diméthylpyridine, l'acétonitrile et le monoxyde de carbone. Les molécules sonde standard pour les sites basiques sont : le dioxyde de carbone, dioxyde de soufre et le pyrrole.

Le microcalorimétrie mesure la quantité de chaleur dégagée  $Q$ , lors de l'adsorption d'une quantité de molécule sonde adsorbée  $n$ , exprimée sous la forme d'une quantité de chaleur

différentielle ou enthalpie d'adsorption. Cette quantité de chaleur différentielle est reportée en fonction de la quantité adsorbée :  $Q = f(n)$  (Figure I.2.a). La quantité adsorbée peut être reportée en fonction de la pression de molécule sonde introduite (Figure I.2.b). La dérivée  $dn/dQ$  reportée en fonction de  $Q$  permet l'obtention d'une répartition énergétique des sites d'adsorption (Figure I.2.c).

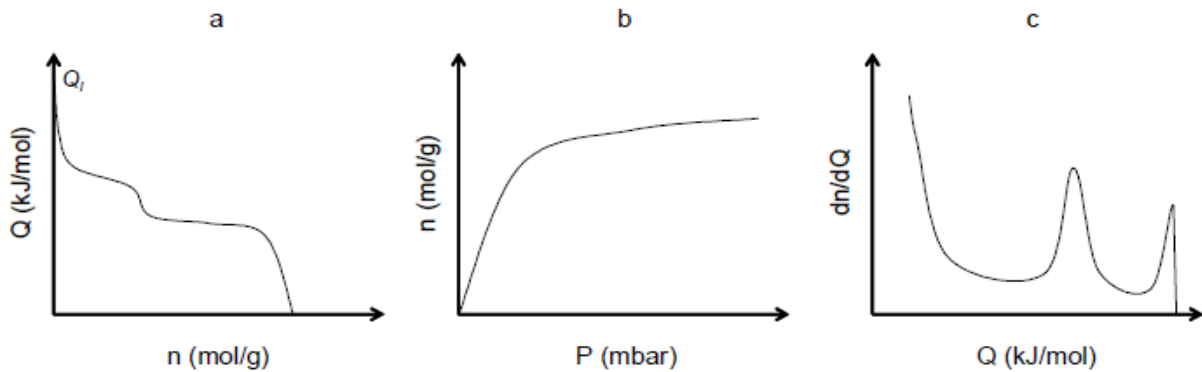


Figure I. 2 Données de microcalorimétrie

L'allure du courbe obtenu traduit l'acido-basicité :

- La quantité de chaleur initiale ( $Q_i$ ) correspond aux sites les plus forts
- Les paliers correspondent à des sites de même force

La désorption en température programmée (TPD) consiste à adsorber jusqu'à saturation une molécule sonde et ensuite chauffer l'échantillon selon une rampe et observer les espèces désorbées en fonction de la température. La quantité désorbée est traduite en fonction du temps, donc de la température. Les différents pics ainsi obtenus donnent des informations sur l'acido-basicité :

- La surface du pic correspond à la quantité de sites
- La température du pic renseigne sur la force des sites. Plus le site est fort plus la température de désorption sera élevée

Il est possible à partir d'études de TPD de déterminer les énergies de désorption des différentes espèces.

### I - 6 - 6) Spectroscopie Infrarouge

La spectroscopie Infrarouge fait partie des méthodes spécifiques. Deux approches sont possibles pour cette technique : une approche directe qui porte sur les bandes de vibrations des

hydroxyles dans la région 3600-4000  $\text{cm}^{-1}$  et une approche indirecte, à l'aide des bandes de vibration dues aux interactions entre le solide et une molécule sonde adsorbée.

L'adsorption de molécules sondes acides et basiques entraîne une interaction entre le solide et la sonde. Cette interaction est liée à un type de sites et est caractérisée par une vibration. Cette technique permet donc de distinguer les sites d'adsorption, notamment les sites de Lewis et de Brønsted pour l'acidité, de déterminer la force de sites par thermodesorption des espèces adsorbées, et de quantifier ces sites en utilisant les coefficients d'extinction molaires des différentes espèces formées. Les molécules sondes utilisées sont sensiblement les mêmes que pour la TPD et le microcalorimétrie.

### I - 7) La réaction d'estérification

#### I - 7 - 1) Propriétés

La réaction d'estérification est athermique, lente et limitée à cause de sa réaction inverse, appelée hydrolyse.

#### I - 7 - 2) Synthèse d'ester à partir d'acides carboxyliques

L'estérification ou réaction de Fisher, est une réaction qui produit un ester et de l'eau à partir d'un alcool ( $\text{R-OH}$ ) et un acide carboxylique ( $\text{R-COOH}$ ). L'équation générale simplifiée de cette réaction est la suivante :



Schéma I. 1 Synthèse d'ester à partir d'acide carboxylique

Les deux réactions nécessitent un catalyseur acide : généralement un proton libre  $\text{H}^+$  provenant d'un acide fort en solution aqueuse.

#### I - 7 - 3) Rendement de la réaction d'estérification

A l'équilibre, le rendement dépend très peu de la nature de l'acide carboxylique utilisé. Par contre, il dépend surtout de la classe de l'alcool utilisé. Pour des réactifs introduits en quantités équimolaires, le pourcentage d'ester produit est de 67 % avec un alcool primaire (exp : méthanol par exemple), de 60 % avec un alcool secondaire (exp : isopropanol ou propane-2-ol) et de seulement 5% si l'alcool est tertiaire (exp : tertbutanol ou 2-méthylpropane-2-ol).

D'après la loi expérimentale de Van't Hoff, la variation de la température n'a aucune influence sur le rendement puisque la réaction d'estérification est athermique. De même, d'après la loi expérimentale de Le Châtelier, la variation de la pression n'entraîne aucun déplacement de l'équilibre vu que tous les réactifs et les produits sont des liquides. Une augmentation de la température accélère la réaction et par la suite elle atteint plus rapidement la limite de l'équilibre d'estérification.

Il existe différentes méthodes pour augmenter le rendement ; une de ces méthodes se consiste à l'augmentation de la quantité du réactif généralement le moins cher, permet de modifier le taux d'avancement final, donc un rendement plus haut.

### I - 7 - 4) Cinétique de la réaction d'estérification

En accord avec la littérature, la réaction d'estérification non catalysée, est une réaction lente avec un rendement maximal ne pouvant être atteint qu'après plusieurs jours et à de hautes températures. Sa vitesse s'évolue selon la classe des alcools : elle décroît quand on passe d'un alcool primaire à un alcool secondaire, puis à un alcool tertiaire. Il existe plusieurs moyens qui permettent l'accélération de la réaction, l'augmentation de la température ou l'utilisation d'un catalyseur généralement d'un acide, qui permet d'augmenter le caractère électrophile du groupe carboxyle.

### I - 7 - 5) Réaction d'estérification en catalyse hétérogène

La catalyse hétérogène est largement utilisée dans l'industrie chimique en raison des multiples avantages qu'elle offre aux procédés telles que l'amélioration de la sélectivité du catalyseur et sa séparation facile du mélange réactionnel, ce qui réduit non seulement les étapes du procédé mais aussi ses déchets. De ce fait, de nombreuses applications dans la vie courante découlent de l'utilisation de la catalyse hétérogène.

Dans les réactions d'estérification, les catalyseurs acides solides, ayant une acidité égale, voire supérieure aux catalyseurs liquides, sont les plus souvent employés. Parmi ces derniers, on cite [113]:

- Les résines échangeuse d'ion et les membranes : le Nafion-H, Amberlyst 15, Amberlite IR120, Wolfalit KSP200
- Les zéolites : RE-H, H $\beta$ , HY, ZSM-5
- La silice mésoporeuse modifiée : AL-MCM-41, ETS-10, benzène/silice
- Les oxydes métalliques : Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.nH<sub>2</sub>O, ZrO<sub>2</sub>.nH<sub>2</sub>O, Mo-ZrO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>

- Les aluminosilicates : modernite, halloysite, kaolinite
- Les hétéropolyacides (HPA) : MNP-HPA, HPA dopés par des cations monovalents tels que  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ag}^+$ , l'acide 12-tungstophosphorique ( $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ).

### ✓ Mécanisme réactionnel

Généralement, les deux mécanismes réactionnels proposés pour la réaction d'estérification sont les suivants :

- Mécanisme d'Eley-Rideal
- Mécanisme de Langmuir-Hinshelwood

En ce qui concerne la réaction d'estérification, Liu et al. [114] ont trouvé que le Nafion supporté sur la silice a un rendement comparable à celui de l'acide sulfurique avec le méthanol. La réaction se produit suivant le mécanisme d'Eley-Rideal à un seul site, dans laquelle l'attaque nucléophile entre l'acide carboxylique adsorbé et l'alcool se trouvant dans la phase liquide, est considérée comme l'étape cinétiquement déterminante.

Tesser et al. [115] ont proposé un mécanisme d'Eley-Rideal, mettant en jeu une réaction de surface au cours de laquelle l'acide gras protoné, qui a été adsorbé par le catalyseur, réagit avec le méthanol provenant de la phase liquide. Ce modèle permet d'avoir une meilleure description à la fois du comportement cinétique, et de la région proche de l'équilibre chimique en particulier dans le cas des synthèses effectuées avec différentes concentrations de catalyseurs.

D'après la bibliographie [53], Les voies de Langmuir-Hinshelwood et Eley-Rideal ont été étudiées pour proposer un mécanisme réactionnel pour l'estérification de l'acide acétique par l'éthanol sur le catalyseur xérogel zircone phosphatée ( $\text{XZrP}_{0.05}$ ). Le mécanisme proposé par Langmuir-Hinshelwood suggère que, dans le cas d'une réaction bimoléculaire, les deux réactifs sont adsorbés sur la surface du catalyseur. Après cela, ils interagissent pour former le produit qui désorbe de la surface du catalyseur pour rejoindre la phase liquide. Le mécanisme Eley-Rideal est basé sur l'adsorption d'un des réactifs sur la surface du catalyseur, qui réagit avec l'autre réactif situé en phase liquide pour créer le produit qui désorbe aussi rapidement de la surface. Les travaux de recherche [53] montrent par études cinétique et mécanistique que la réaction d'estérification de l'acide acétique par l'éthanol est de premier ordre et que les espèces d'acide acétique adsorbées réagissent avec de l'éthanol pour former l'ester correspondant. Cette réaction suit le modèle Eley-Rideal selon le mécanisme suivant :



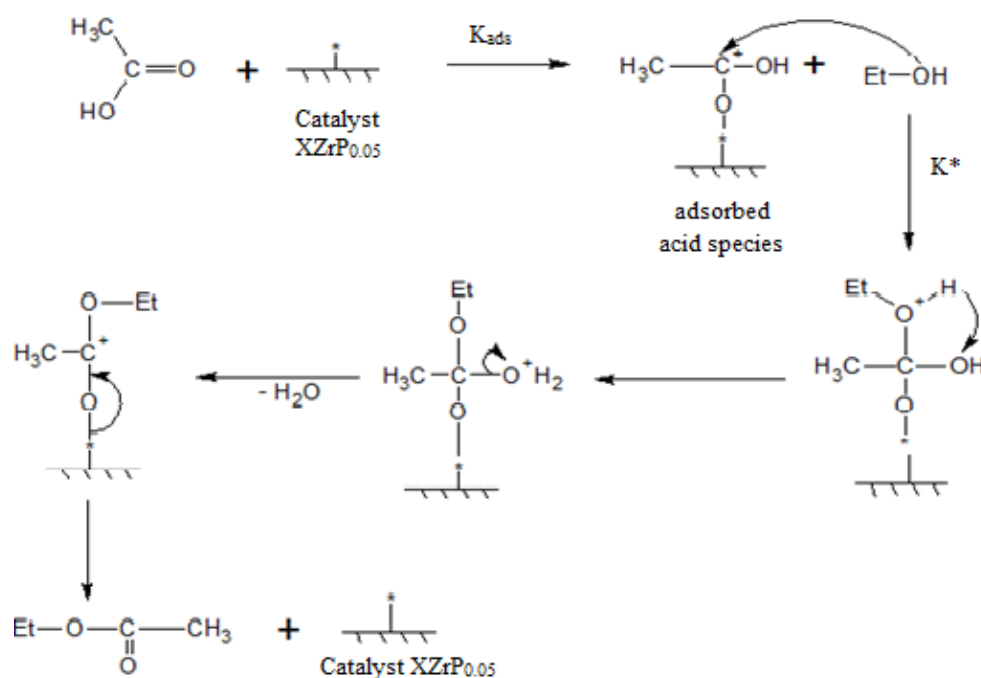


Schéma I. 2 Mécanisme Eley-Rideal pour l'estérification de l'acide acétique par l'éthanol sur le catalyseur xérogel zircone phosphatée (XZrP<sub>0.05</sub>) d'après [53]

## I - 8) La réaction d'isomérisation

L'isomérisation des alcanes linéaires à quatre, cinq et six atomes de carbone en alcanes ramifiés dont les qualités antidétonantes sont meilleures est utilisée pour l'obtention de produits à haut indice d'octane destinés à la formulation des carburants, à partir principalement de coupes de distillation directe des pétroles (coupes pétrolières 30 – 80°C), ou à partir de coupes C<sub>4</sub> dans le cas du n-butane conduisant à la production d'isobutane, réactif de base pour le procédé d'alkylation aliphatique [116].

### I - 8 - 1) Aspect thermodynamique

L'isomérisation est une réaction équilibrée et faiblement exothermique (4 à 20 kJ/mol).

La formation des structures ramifiées (isomères à indice d'octane élevé) étant favorisée à basse température, on recherche industriellement l'opération à la température aussi faible que possible. Mais quelle que soit la température opératoire, on obtient toujours en sortie de réacteur un mélange de paraffines normales et d'isoparaffines.

### I - 8 - 2) Catalyseurs

Ce sont des catalyseurs acides permettant la formation de carbocations, reconnus comme espèces actives intermédiaire [116].

Depuis l'utilisation, en phase liquide ou sur support, des catalyseurs monofonctionnels de Friedel et Crafts (catalyseurs dits de première génération) pour l'isomérisation du n-butane

[117], les auteurs distinguent trois générations de catalyseurs [116]. Les catalyseurs des deuxièmes et troisièmes générations, ou catalyseurs bifonctionnels d'hydroisomérisation, ont à la fois une activité acide apportée par un support de grande surface spécifique (200 à 300 m<sup>2</sup>/g) et une fonction hydrogénante – déshydrogénante apportée par un métal (0.2 à 0.6 % en masse de platine en général).

Ces catalyseurs fonctionnent sous pression d'hydrogène et sont d'autant plus actifs que le support est acide. C'est ainsi que la température opératoire évolue de 500°C à 120°C en passant de l'alumine aux alumino-silicates amorphes, puis aux zéolithes, et aux aluminés chlorés pour les catalyseurs de troisième génération. Pour être complet, il existe également une génération de catalyseurs à base de zircone sulfatée associée à une fonction hydrogénante déshydrogénante assurée par dispersion de platine. La température opératoire pour ce type de catalyseur se situe aux alentours de 180 – 200°C. L'application industrielle de cette gamme de catalyseur est très limitée [118].

Aujourd'hui, les catalyseurs les plus actifs et les plus utilisés industriellement, utilisant du platine déposé sur de l'alumine chlorée (5 à 10 % en masse de chlore), sont normalement préparés à partir d'un support d'alumine haute pureté [116], par réaction avec le chlorure d'aluminium (AlCl<sub>3</sub>) [116], ou le tétrachlorure de carbone (CCl<sub>4</sub>) [119].

La chloration peut être effectuée chez le producteur de catalyseur ou in situ au moment du démarrage de l'unité d'isomérisation. Cependant, cette dernière pratique est aujourd'hui presque totalement abandonnée du fait des réglementations de plus en plus sévères concernant les rejets et les autorisations pour l'utilisation de certains composés chlorés. La stabilité et l'activité de ces catalyseurs superacides (dans l'échelle d'acidité de Hammett) sont maintenues par l'injection d'agent chlorant, précurseurs d'acide chlorhydrique (perchloroéthylène C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>) au taux de 10<sup>-4</sup> à 10<sup>-3</sup> en masse par rapport à la charge. Seuls les catalyseurs dont la chloration était réalisée in situ étaient régénérables sur site. Cependant, les durées de cycle des catalyseurs actuels sont telles que la régénération sur site ne se justifie plus, d'autant que la conception des unités récentes opérant en phase mixte (majoritairement liquide) ne permet pas cette opération. Aujourd'hui la tendance pour le procédé industriel d'isomérisation est l'opération avec un catalyseur platine déposé sur alumine chlorée et non régénérables.

### I - 8 - 3) Cinétique et mécanismes réactionnels

Les données cinétiques publiées ne sont pas indépendantes du système catalytique utilisé, néanmoins il est généralement admis que la réaction est d'ordre un par rapport à l'hydrocarbure [121]. Du point de vue mécanisme réactionnel, il s'agit d'une réaction de réarrangement intramoléculaire par carbocation [119]. La genèse du carbocation permet de différencier deux mécanismes :

- L'un **monofonctionnel** acide avec les catalyseurs de Friedel et Crafts (catalyseur de première génération) et les catalyseurs de troisième génération.

Les étapes relatives au mécanisme monofonctionnel considéré pour les catalyseurs présentant une forte acidité peuvent se résumer comme suit :

- Formation du carbocation par arrachement d'hydrure à la paraffine sur un site acide,
- Réarrangement du carbocation en un carbocation plus stable,
- Formation de l'isoparaffine par transfert d'hydrure.

La fonction métallique du platine assure la stabilité du catalyseur par une action décokante : hydrogénation des précurseurs de coke fixes à la surface du catalyseur ;

- et l'autre **bifonctionnel** métal/acide avec les catalyseurs de deuxième génération [121].

Les étapes relatives au mécanisme bifonctionnel considéré pour les catalyseurs présentant une acidité moindre peuvent se résumer comme suit :

- Formation d'une n-oléfine par déshydrogénation de la paraffine correspondante sur un site platine,
- Formation du carbocation par protonation de l'oléfine sur un site acide,
- Réarrangement du carbocation en un carbocation plus stable,
- Formation de l'isooléfine correspondante,
- Formation de l'isoparaffine correspondante par hydrogénation de l'isooléfine.

La fonction métallique du platine est directement impliquée dans les étapes de déshydrogénation et d'hydrogénation, et joue également le rôle d'agent décokant.

### I - 9) La réaction d'hydrogénation des hydrocarbures

Les réactions d'hydrogénation sont des réactions indispensables pour la valorisation des coupes pétrolières issues du raffinage et la production de grands intermédiaires pour la pétrochimie. Elles permettent l'élimination des hydrocarbures les plus insaturés (alcynes, dioléfines) et l'utilisation des coupes en pétrochimie ou dans l'industrie des polymères. Les réactions d'hydrogénation, partielles ou totales, sélectives ou non, sont caractérisées sous les aspects de

la thermodynamique et de la cinétique. Sont présentés également les catalyseurs, l'hydrogénation des hydrocarbures insaturés n'est suffisamment rapide qu'en leur présence. Les différentes mises en œuvre industrielles de ces procédés sont détaillées, notamment le choix d'un dimensionnement approprié des réacteurs pour assurer l'évacuation de la chaleur produite par la réaction [122].

## I - 9 - 1) Caractéristiques générales des hydrogénations

### I - 9 - 1 - 1) Thermodynamique

Toutes les hydrogénations sont des réactions exothermiques (tableau I.3). Dans chaque famille de composés, l'enthalpie libre d'hydrogénation diminue légèrement lorsque la masse moléculaire des hydrocarbures augmente [123].

De plus, l'addition d'hydrogène à une molécule insaturée se traduit par une diminution d'entropie de l'ensemble du système et, par conséquent, toutes les hydrogénations sont des réactions équilibrées. L'obtention des molécules saturées est favorisée par les températures faibles et les pressions d'hydrogène élevées : même à 10 MPa de pression, les hydrogénations de la plupart des hydrocarbures acétyléniques et oléfiniques sont quasi complètes, pour des températures inférieures à 300°C.

Tableau I. 3 Enthalpies de réaction, mesurées à 82°C, pour l'hydrogénation de quelques hydrocarbures insaturés d'après [130]

Réaction	$-\Delta_r H^\circ$ (KJ.mol <sup>-1</sup> )
<b>Acétyléniques</b>	
acétylène → éthylène	-177
propyne → propylène	-166
2-butyne → 2-butène	-154
<b>Diéniques</b>	
propadiène → propylène	-172
1,3-butadiène → 1-butène	-110
<b>Oléfines éthylène → éthane</b>	
propylène → propane	-125
butène (cis) → butane	-120
butène (trans) → butane	-116
cyclohexène → cyclohexane	-120
styrène → éthylbenzène	-118
<b>Aromatiques benzène → cyclohexane</b>	
	-208

En revanche, pour les hydrocarbures aromatiques tels que le benzène et ses dérivés alkylés, ou les aromatiques à plusieurs noyaux condensés (figure I.3), les taux d'hydrogénation importants ne sont obtenus à 300°C qu'en opérant sous pression [124]. Dans ce cas, une augmentation de la masse moléculaire, pour une structure aromatique donnée, entraîne une augmentation de la concentration en composés aromatiques présents à l'équilibre dans des conditions identiques. Ces considérations thermodynamiques permettent de délimiter les domaines de température et de pression dans lesquels les réactions d'hydrogénation sont possibles, mais les basses températures nécessitent l'utilisation de catalyseurs actifs et les hautes pressions conduisent à des coûts d'installation élevés.

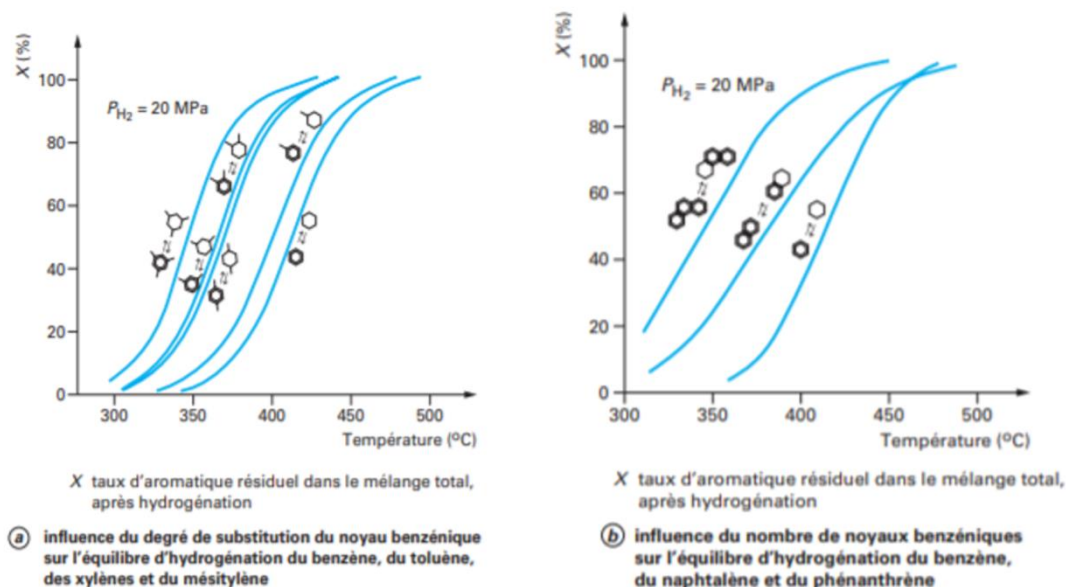


Figure I. 3 Équilibre d'hydrogénation des aromatiques d'après [130]

### I - 9 - 1 - 2) Catalyseurs

L'hydrogénation des hydrocarbures insaturés n'est suffisamment rapide qu'en présence de catalyseur. Le choix de ce dernier fait non seulement intervenir l'activité, mais également la sélectivité et la stabilité en cours de fonctionnement. De nombreuses espèces chimiques, métaux, oxydes et sulfures sont actives en hydrogénation. Dans le domaine des hydrocarbures, les métaux et les sulfures sont essentiellement utilisés.

### I - 9 - 1 - 2 - 1) Métaux

Les métaux se révèlent les plus actifs. Leur classement par activité décroissante est donné dans le (tableau I.4) [122,125] pour l'hydrogénation des différentes familles de composés. Lorsqu'une sélectivité particulière est recherchée, par exemple la transformation d'un dérivé acétylénique ou d'un diène en oléfine (ou alcène), tout en évitant la formation de paraffine (ou alcane), certains métaux pourtant très actifs se révèlent peu sélectifs, comme le montre le (tableau I.5) [122]. Le palladium est le meilleur parmi les métaux nobles eux-mêmes les plus actifs. Notons que le nickel occupe également une bonne position. Ces dernières années ont vu l'introduction de catalyseurs bimétalliques, à base de palladium essentiellement, qui ont permis des gains d'activité et de stabilité, mais surtout des améliorations notables de sélectivité dans l'hydrogénation des acétyléniques ou des dioléfines. L'élément ajouté au palladium est par exemple l'argent ou l'or. Ce sont les modifications géométriques et électroniques du palladium (présence du palladium et de l'argent sur la surface métallique de la nanoparticule) qui sont à l'origine de l'amélioration de la sélectivité [126].

Tableau I. 4 Classement des métaux selon leur activité hydrogénante d'après [130]

Hydrogénation considérée	Classement par activité décroissante
<b>Oléfines</b>	Rh > Pd > Pt > <b>Ni</b> > Fe > W > Cr > Ta
<b>Alcynes</b>	Pd > Pt > <b>Ni</b> , Rh > Fe, Cu, Co, Ir > Ru, Os
<b>Dioléfines</b>	Pd > <b>Ni</b> > Co
<b>Aromatiques</b>	Pt, Rh, Ru > <b>Ni</b> > Pd

Tableau I. 5 Classement des métaux selon leur sélectivité en hydrogénation sélective d'après [130]

Réaction	Classement par sélectivité décroissante
<b>Dioléfines → Oléfines</b>	Fe, Co, <b>Ni</b> , Pd > Ru > Rh, Pt, Os > Ir
<b>Alcynes → Oléfines</b>	Pd > Rh, Pt > Ru > Ir, Os

### I - 9 - 1 - 2 - 2) Sulfures

Les sulfures ont des activités apparentes de quelques ordres de grandeurs plus faibles que celles des métaux, mais ils présentent l'avantage de fonctionner en présence de composés sulfurés. Industriellement, ils sont utilisés à plus haute température et sous forme d'associations plus actives. Ils permettent d'obtenir d'excellentes sélectivités car ils ne catalysent que très mal l'hydrogénation des mono-oléfines ou des aromatiques.

### I - 9 - 1 - 2 - 3) Influence des impuretés

Dans les unités industrielles, un fonctionnement aussi stable que possible du catalyseur est recherché. Le manque de stabilité est lié soit à l’empoisonnement par les impuretés présentes dans les réactifs, soit à l’encrassement par formation de polymères ou de coke, catalysé par le métal lui-même ou bien son support. De manière générale, l’empoisonnement est la cause principale de la diminution de l’activité des catalyseurs d’hydrogénation. Ces effets se manifestent différemment suivant les conditions opératoires et surtout suivant la nature du catalyseur et de la réaction considérée. Certaines impuretés se comportent comme des poisons irréversibles et d’autres comme de simples inhibiteurs. Ainsi, dans tous les cas, la présence de composés organométalliques (tels que les composés organométalliques du mercure, de l’arsenic, du plomb ou du silicium) dans les charges conduit à un empoisonnement irréversible (poison). La présence de monoxyde de carbone dans l’hydrogène ou encore celle de composés azotés dans les charges conduit à une inhibition de l’activité avec une diminution plus ou moins importante, et une récupération de cette dernière dès que les impuretés sont supprimées (inhibiteur). Le comportement des composés soufrés, plus complexe, est présenté dans (le tableau I.6). En effet, les composés soufrés peuvent se comporter comme des poisons, ou des inhibiteurs selon la nature du composé soufré, et le type de catalyseur (métal ou sulfure) considéré.

Tableau I. 6 Effets des composés sulfurés sur les propriétés catalytiques d’après [130]

Réactions d’hydrogénation	Composés soufrés	Agents actifs			
		Pt	Pd	Ni	Sulfures de Ni-Mo ou de Ni-W
Alcyne → Oléfine	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Sulfures et composés thiophéniques</li> <li>• Disulfures ou mercaptans</li> <li>• COS et H<sub>2</sub>S</li> </ul>	-	I	Ip	I
Dioléfine → Oléfine		-	Ip	P	I
		-	Ip/P	P	I
Oléfine → Alcane	Tous composés	Ip	Ip	P	I
Aromatiques → Cycloalcanes	Tous composés	P	-	P	I

**I : inhibiteur. Ip : inhibiteur puissant. P : poison. — : effet négligeable**

### I - 9 - 1 - 2 - 4) Catalyseurs industriels

Les raisons précises du choix de chaque catalyseur sont explicitées plus loin. Le tableau I.7 présente les quelques catalyseurs le plus couramment utilisés en hydrogénation, en dehors de

nickel de Raney, ou encore des catalyseurs homogènes obtenus par réaction de sels de nickel avec des réducteurs organométalliques en milieu hydrocarboné. En effet, les catalyseurs les plus utilisés en milieu industriel sont des catalyseurs supportés sur alumine (avec une teneur comprise entre 0.1 et 30 % en métal ou phase active sulfurée dispersée sur support, en général l'alumine).

Tableau I. 7 Catalyseurs sur supports les plus couramment utilisés en hydrogénation d'après [130]

Phase active	Supports
Ni	Alumine/silice/kieselguhr
Pd	Alumine/alumine modifiée
Pt	Alumine/zéolithe ± acide
Sulfures mixtes de Ni-Mo et de Ni-W	Alumines dopées par exemple par Si ou P

### I - 9 - 1 - 3) Cinétique

La vitesse globale d'une hydrogénation peut être contrôlée soit par la vitesse chimique de la réaction, soit par la vitesse de transfert des réactifs

Soit une réaction :



avec k constante de vitesse.

De manière générale, lorsque la vitesse de réaction est limitante, elle peut se mettre sous la forme générale :

$$v = k \frac{K_A [A]}{1 + K_A [A] + K_B [B] + \sum K_{I_i} [I_i]} \frac{K_H P_{H_2}}{1 + K_H P_{H_2}} \quad [1]$$

Avec [ ] : concentrations des différentes espèces,

K : constantes d'adsorption respectives,

I : représentant de tous les autres composés présents dans le milieu réactionnel.

La constante de vitesse k n'est fonction que de la nature du catalyseur et du nombre de sites catalytiques.

À noter par ailleurs que cette expression de vitesse implique l'hypothèse d'une absence de compétition d'adsorption entre l'hydrogène et les hydrocarbures, hypothèse généralement vérifiée expérimentalement lorsque l'hydrocarbure A est présent dans le milieu réactionnel.



Certaines réactions d'hydrogénation sont très rapides et leur vitesse peut être contrôlée par la vitesse du transfert de matière interne ou externe au grain de catalyseur. Il existe en effet deux types de limitations au transfert de matière :

- Limitation au transfert externe ; le transfert de matière dans l'écoulement autour des grains de catalyseur limite le flux des réactifs vers le catalyseur et réduit le flux réactionnel global ;
- Limitation au transfert interne ; le transfert de matière à l'intérieur du grain de catalyseur sous la forme de la diffusion des réactifs au travers des pores du catalyseur limite le flux de ces réactifs vers les sites actifs et réduit le flux réactionnel global. La vitesse apparente de la réaction est dans ce cas plus faible que la vitesse de réaction intrinsèque au catalyseur, et l'énergie d'activation apparente est plus faible que l'énergie d'activation intrinsèque au catalyseur.

Lorsque cette énergie d'activation est très faible, typiquement inférieure à 10 à 15 kJ/mol, elle traduit principalement l'impact de la température sur les phénomènes d'adsorption et de diffusion, la température n'ayant quasiment plus d'impact sur la vitesse de réaction. La réaction est dans ce cas considérée comme totalement limitée par le transfert de matière externe au grain. Le transfert de l'hydrogène depuis la phase gazeuse en écoulement autour des grains de catalyseur vers les sites catalytiques est potentiellement un transfert limitant pour les réactions d'hydrogénation.

De la même façon, le transfert de matière par diffusion au sein des pores du catalyseur peut limiter la vitesse de la réaction en créant un gradient de concentration entre la surface externe du catalyseur et les sites catalytiques situés au sein des pores du catalyseur. La concentration en réactif est alors plus faible au voisinage des sites qu'au niveau de la phase fluide et la vitesse de réaction est ainsi plus faible que si les sites étaient en contact avec la concentration des réactifs en phase fluide. L'énergie d'activation apparente représente dans ce cas environ la moitié de l'énergie d'activation intrinsèque au catalyseur.

Ces phénomènes se traduisent également par des changements d'ordre de réaction par rapport aux réactifs. Dans le cas de réactions de type hydrogénations sélectives, ils peuvent avoir pour conséquence des modifications de la sélectivité en produit recherché [122]. En effet, les transferts de matière, externe et/ou interne dépendent de la concentration en réactifs, ce qui induit des différences entre les flux de matière de chacun des réactifs et peut créer une sélectivité différente entre les produits formés.

## *Chapitre II : Techniques et méthodes expérimentales*



## **II - 1) Introduction**

Nous décrivons dans ce chapitre les techniques et méthodes expérimentales utilisées pour la caractérisation des catalyseurs à savoir : la physisorption d'azote à 77 K, le microscope électronique à balayage MEB, la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie UV-Visible, la spectroscopie photoélectronique X (XPS), RMN du solide  $^{125}\text{Te}$ , étude de l'acidité de la surface par les indicateurs de Hammett et le dosage potentiométrique, et enfin l'analyse en température programmée (TPR).

Les conditions de la réaction d'estérification de l'acide acétique par l'alcool benzylique, ainsi la réaction d'hydrogénation isomérisation de 1-hexène sont également décrits dans ce chapitre.

## **II - 2) Techniques de caractérisation des catalyseurs**

### **II - 2 - 1) Analyse par diffraction des rayons X**

La diffraction par rayons X est une technique permettant d'obtenir de nombreuses informations telles que la cristallinité, la tailles des cristallites, ou encore l'étude de la structure du matériau étudié. Les analyses DRX ont été effectuées par un diffractomètre PANalytical X'Pert PRO automatisé et équipé d'une anticathode en cuivre. L'échantillon à analyser est placé sous la forme d'une couche mince sur une plaque en verre qui est placée à son tour sur un porte échantillon soumis à un rayon X monochromatique de longueur d'onde  $\lambda K\alpha = 1.54 \text{ \AA}$ . Les spectres ont été enregistrés pour des valeurs de l'angle incident  $2\theta$  comprises entre  $3^\circ$  et  $70^\circ$  pour une vitesse de balayage de  $0.02.s^{-1}$ .

### **II - 2 - 2) Microscope électronique à balayage MEB**

Le microscope électronique à balayage MEB FEI-quanta 200 a été utilisé pour obtenir des images et des morphologies des catalyseurs. L'analyse élémentaire a été obtenue par un détecteur d'analyse aux rayons X à dispersion d'énergie (EDX).

### **II - 2 - 3) Physisorption de N<sub>2</sub>**

La physisorption de l'azote à 77K est une technique permettant de déterminer les propriétés texturales des catalyseurs telles que la surface spécifique, le volume poreux, ainsi que la distribution poreuse. Les méthodes BJH et t-plot sont utilisées dans le but de déterminer respectivement les surfaces mésoporeuse et microporeuse. Avant d'effectuer l'analyse, les catalyseurs subissent un dégazage à  $100^\circ\text{C}$  dans le cas où ceux-ci ne sont pas calcinés, et à  $200^\circ\text{C}$  dans le cas contraire, pendant 5 heures afin d'évacuer toutes les substances adsorbées

par l'échantillon. La mesure de la surface spécifique et de la porosité de l'échantillon analysé, de masse 100 mg, est réalisée à l'aide d'un appareil MICROMETRICS type ASAP 2020.

### II - 2 - 4) Spectroscopie UV-visible

La spectroscopie UV-Visible permet déterminer qualitativement la nature des liaisons, ainsi que la coordinence des éléments présents dans l'échantillon. Les spectres UV-visible des échantillons à base de zircone et d'alumine dopées par l'acide tellurique et le nitrate de nickel, ont été enregistrés entre 200 et 900 nm sur un spectromètre PERKIN ELMER LAMBDA 650, à double faisceau. Le solide à analyser est tassé dans une cuve spectrophotométrique en quartz suprasil, de 2 mm d'épaisseur.

### II - 2 - 5) Spectrométrie photoélectronique X (XPS)

La spectroscopie photoélectronique X (XPS) permet à partir des énergies de liaisons et des déplacements chimiques des électrons d'identifier, et quantifier les éléments présents à la surface du catalyseur ainsi que de déterminer leur environnement chimique. Les analyses ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre à photoélectron X Kratos AXIS Ultra DLD équipé d'une source monochromatique Al K $\alpha$  ( $h\nu = 1486.6$  eV) pour des pressions inférieures à 10<sup>-9</sup> Pa. Le logiciel CasaXPS a été utilisé pour le traitement des spectres obtenus après analyse. Les décompositions spectrales sont réalisées suivant le modèle de Lorentz/Gauss après calibration des pics de chaque élément par rapport à celui du C1s situé à 284.6 eV.

### II - 2 - 6) Analyse en température programmée (TPR)

Les analyses TPR ont été effectuées sur l'analyseur MicroMeritics Autochem II Chemisorption. La consommation d'hydrogène est mesurée à l'aide d'un détecteur TCD. L'échantillon est traité dans un mélange composé à 5% d'hydrogène et à 95% d'argon à un débit de 30 mL.min<sup>-1</sup>. La température est augmentée jusqu'à 1000°C, à raison de 10°C par minute.

### II - 2 - 7) Etude de l'acidité de la surface

#### II - 2 - 7 - 1) Mesure de l'acidité par les indicateurs colorés de Hammett

##### II - 2 - 7 - 1 - 1) Principe

L'acidité de surface des catalyseurs a été étudiée qualitativement par l'adsorption des indicateurs Hammett. Le procédé consiste à mettre le solide sous forme de suspension dans un solvant non polaire contenant l'indicateur de couleur de pKa connu et à observer la couleur obtenue. Si la couleur est celle de la forme acide de l'indicateur, la valeur de la fonction Hammett H<sub>0</sub> de la surface est inférieure au pKa de l'indicateur. L'utilisation de plusieurs indicateurs permet d'entourer la valeur de la grandeur H<sub>0</sub>.

### II - 2 - 7 - 1 - 2) Mode opératoire

Une masse de 0.1g de catalyseur est placée dans un tube à essai, après on ajoute 0.2mg d'indicateur dissout dans 2mL de cyclohexane. Le tube à essai est placé dans un bain à ultrasons qui a provoqué une agitation physique intense et une température uniforme. Ces conditions ont conduit à un équilibre pendant 30 minutes.

### II - 2 - 7 - 2) Mesure de l'acidité par le dosage potentiométrique

La force et la quantité d'acidité de surface des catalyseurs préparés ont été mesurées en utilisant une méthode de titrage potentiométrique. Cette méthode consiste à agiter une suspension de 50 mg de solide dans 90 mL d'acétonitrile pendant 3 h. La suspension a été titrée avec une solution à 0.05 mol / L de n-butylamine dans l'acétonitrile. La variation de potentiel a été mesurée avec un potentiomètre de pH Adwa (AD1000).

## II - 3) Préparation des catalyseurs

Deux types de catalyseurs, l'oxyde de zirconium ( $ZrO_2$ ) et l'oxyde d'aluminium ( $Al_2O_3$ ) sont élaborés par la méthode Sol-Gel en absence et en présence d'acide nitrique dans l'étape de gélification. Le protocole expérimental consiste à dissoudre dans le butanol-1, sous agitation continue un volume bien déterminé de l'alcoxyde métallique le butoxyde de zirconium  $Zr(OCH_2CH_2CH_2CH_3)_4$  ou le tri-sec-butoxyde d'aluminium  $C_{12}H_{27}AlO_3$  afin d'obtenir une solution de concentration de 1 mol.L<sup>-1</sup>. Le mélange est placé sous agitation modérée pendant 30 min, à température ambiante. Ensuite, on ajoute l'acide nitrique si nécessaire dans un rapport  $n_{HNO_3}/n_{Zr} = 0.5$  ou  $n_{HNO_3} / n_{Al} = 0.5$ .

Après 1h d'agitation, l'hydrolyse est réalisée par addition goutte à goutte d'eau distillée (rapport d'hydrolyse  $n_{H_2O}/n_{Zr} = 3$  ou  $n_{H_2O}/n_{Al}=3$ ) et le mélange est agité à température ambiante jusqu'à la formation du gel.

Dans le cas des solides dopés par l'acide tellurique et les nitrates de nickel, la synthèse des catalyseurs est analogue à celle présentée précédemment. En outre, l'acide tellurique est d'abord dissous dans l'eau distillée avec différents rapports molaires ( $n_{Te}/n_{oxyde}=0.025 ; 0.05 ; 0.1$ ) et les nitrates de nickel sont pareils que l'acide tellurique avec un rapport ( $n_{Ni}/n_{oxyde}= 0.025 ; 0.1$ ). Le mélange est abandonné sous agitation à température ambiante jusqu'à la formation du gel.

Deux méthodes de séchage ont été employées pour la conception des catalyseurs. La première méthode consiste à sécher, dans une étuve, l'alcojel à une ( $P = 1$  bar,  $T = 393$  K), pendant 24

heures. Le catalyseur, après cette étape est appelé « xérogel ». La deuxième méthode est l'évacuation du 1-butanol en mettant l'alcogel obtenu, dans un autoclave, dans les conditions supercritiques du solvant à une température  $T = 562.85 \text{ K}$  à une pression  $P = 40 \text{ bar}$ . Le catalyseur obtenu est appelé « aérogel ».

Les catalyseurs préparés sont nommés comme suit :

$\text{XZrTe}_x\text{HT}$ ,  $\text{AZrTe}_x\text{HT}$ ,  $\text{XAlTe}_x\text{HT}$ ,  $\text{XZrTe}_x\text{Ni}_y\text{HT}$ ,  $\text{AZrTe}_x\text{Ni}_y\text{HT}$  et  $\text{XAlTe}_x\text{Ni}_y\text{HT}$  ;

***avec***

**X** : xérogel; **A** : aerogel; **Zr**: zirconium; **Al** : aluminium ; **Te**: acide tellurique; **Ni** : nitrate de nickel ; **x**:  $(n_{\text{Te}} / n_{\text{oxyde}}) * 100$ ; **y** :  $(n_{\text{Ni}} / n_{\text{oxyde}}) * 100$  ; **H**: acide nitrique; **T**: température de calcination.

La désignation des catalyseurs préparés est donnée dans le tableau II.1.

Tableau II. 1 Désignation et composition chimique des catalyseurs préparés.

Catalyseurs	$\text{HNO}_3/\text{Zr}$	$\text{HNO}_3/\text{Al}$	Te/Zr	Te/Al	Ni/Zr	Ni/Al	Calcination temperature (K)
XZrH	0.5		0				-
XZrTe <sub>2.5</sub>	0		0.025				-
XZrTe <sub>2.5</sub> H	0.5		0.025				-
XZrTe <sub>2.5</sub> H 773	0.5		0.025				773
XZrTe <sub>5</sub> H	0.5		0.05				-
XZrTe <sub>10</sub> H	0.5		0.1				-
AZrTe <sub>2.5</sub> H	0.5		0.025				-
XAlTe <sub>2.5</sub> H		0.5		0.025			-
XAlTe <sub>2.5</sub> H 773		0.5		0.025			773
XZrTe <sub>2.5</sub> Ni <sub>2.5</sub> H	0.5		0.025		0.025		-
XZrTe <sub>2.5</sub> Ni <sub>2.5</sub> H 773	0.5		0.025		0.025		773
XZrTe <sub>5</sub> Ni <sub>2.5</sub> H	0.5		0.05		0.025		-
XZrTe <sub>5</sub> Ni <sub>2.5</sub> H 773	0.5		0.05		0.025		773
XZrTe <sub>10</sub> Ni <sub>2.5</sub> H	0.5		0.1		0.025		-
XZrTe <sub>10</sub> Ni <sub>2.5</sub> H 773	0.5		0.1		0.025		773
XZrTe <sub>2.5</sub> Ni <sub>10</sub> H	0.5		0.025		0.1		-
AZrTe <sub>2.5</sub> Ni <sub>2.5</sub> H	0.5		0.025		0.025		-
AZrTe <sub>2.5</sub> Ni <sub>2.5</sub> H 773	0.5		0.025		0.025		773
XAlTe <sub>2.5</sub> Ni <sub>2.5</sub> H		0.5		0.025		0.025	-
XAlTe <sub>2.5</sub> Ni <sub>2.5</sub> H 773		0.5		0.025		0.025	773

## II - 4) Etude des performances catalytiques des solides à base de zirconium et d'aluminium dans les réactions d'estérification et d'hydrogénation isomérisation du 1-hexène

Deux réactions tests ont été utilisées afin d'évaluer les performances catalytiques des solides à base de zirconium et d'aluminium :

- La réaction d'estérification de l'acide acétique par l'alcool benzylique a été réalisée en présence des catalyseurs à base de zircone et d'alumine dopée par l'acide tellurique, ainsi qu'une étude cinétique et mécanistique de cette réaction ont été menées
- Les catalyseurs à base de zircone et d'alumine dopée par l'acide tellurique et les nitrates de nickel ont été employés dans la réaction d'hydrogénation isomérisation du 1-hexène.

### II - 4 - 1) Réaction d'estérification de l'acide acétique par l'alcool benzylique

#### II - 4 - 1 - 1) Mode opératoire

Dans un ballon bicol, 200 mg du catalyseur ont été introduits avec un mélange réactionnel qui est composé de 10 mL ( $9.64 \cdot 10^{-2}$  mol) de l'alcool benzylique et 1 ml ( $1.66 \cdot 10^{-2}$  mol) d'acide acétique. Ceux-ci ont été ajoutés à l'aide d'une pipette graduée. Le mélange réactionnel a été maintenu à 353 K, tout au long de la réaction, au reflux. L'acide acétique dans le milieu réactionnel a été titré à différents moments en utilisant la méthode de titrage pH-métrique.

#### II - 4 - 1 - 2) Dosage de l'acide acétique

Dans notre travail, l'avancement de la réaction d'estérification se fait par titrage pH-métrique de l'acide acétique par la soude. A l'équivalence, la quantité de matière de l'acide est alors exprimée selon la relation suivante :

$$C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_{eq}$$

Avec :

$C_A$  : concentration de l'acide acétique

$V_A$  : volume prélevé de l'acide acétique

$C_B$  : concentration de la soude

$V_{eq}$  : volume à l'équivalence

Ainsi, grâce à la détermination de l'avancement de la réaction, le taux de conversion est calculé comme suit :

$$\% \text{ conversion} = \frac{C_{A_0} - C_A}{C_{A_0}}$$



Avec

$C_{A0}$  : concentration initiale de l'acide acétique

$C_A$  : concentration au temps  $t$  de l'acide acétique

### **II - 4 - 1 - 3) Étude cinétique et mécanistique de la réaction d'estérification en présence du catalyseur $XZrTe_{2.5}H$**

#### **II - 4 - 1 - 3 - 1) Mode opératoire de l'étude cinétique**

L'étude cinétique est basée sur la détermination de la concentration de l'acide acétique au cours du temps, par titrage pH-métrique.

Dans un ballon bicol, on introduit une masse de 200 mg de catalyseur suivi du mélange réactionnel constitué d'acide acétique et d'alcool benzylique avec un rapport molaire acide/éthanol égal à 1:10. On opère sous reflux à une température fixée à 353 K. Le dosage de l'acide est effectué par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration  $0.125 \text{ mol.L}^{-1}$ , chaque trente minutes. Le point à l'équivalence est repéré à l'aide d'un potentiomètre.

#### **II - 4 - 1 - 3 - 2) Mode opératoire de l'étude mécanistique**

L'étude mécanistique de la réaction d'estérification est basée sur la détermination de la vitesse de la réaction pour différentes concentrations de l'acide acétique en maintenant celle de l'alcool benzylique constante. La réaction est effectuée, sous reflux, dans un ballon bicol, placé dans un bain d'huile à une température fixée à 353 K. Une masse de 200 mg du catalyseur  $XZrTe_{2.5}H$ , est introduite dans le ballon. Le mélange réactionnel est constitué d'alcool benzylique de concentration fixée à  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  et d'acide acétique, dont la concentration varie selon les rapports  $C_A/C_{AB} = 1 ; 1/2 ; 1/3 ; 1/4$ . Le toluène est utilisé comme solvant. Le dosage de l'acide se fait par la soude de concentration  $0.05 \text{ mol.L}^{-1}$ , en présence de phénolphtaléine employée à comme un indicateur coloré afin de repérer le point d'équivalence.

### **II - 4 - 2) Réaction d'hydrogénation isomérisation de 1-hexene**

#### **II - 4 - 2 - 1) Mode opératoire**

Dans un réacteur, un lit catalytique formé par 50 mg de catalyseur mélangé à 50 mg de SiC est placés sous un flux de 1-hexene ( $P = 20 \text{ Torr}$ ). La réaction d'hydrogénation isomérisation du 1-hexene est réalisée à des températures comprises entre 373K et 623K. Les produits de la réaction sont analysés à l'aide d'une chromatographie en phase gaz (GC) Alpha MOS équipée d'un détecteur de type FID et d'une colonne CP-Sil PONA CB. Chaque analyse est effectuée après une stabilisation à la température étudiée pendant 20 min.

La sélectivité envers chaque produit de réaction est calculée à partir de l'expression suivant :

$$S_i = \frac{A_i}{\sum_i^j A_i}$$

Où :

$S_i$  est la sélectivité par rapport à un produit « i » de la réaction

$A_i$  est l'aire du pic relatif au produit « i » de la réaction

## **II - 5) Produits utilisés pour la préparation des échantillons et le test catalytique**

Les produits utilisés pour l'élaboration des catalyseurs et les tests catalytiques sont rassemblés dans le tableau II.2 :

Tableau II. 2 Produits chimiques utilisés pour l'élaboration des catalyseurs et les tests catalytiques

<i>Produit chimique</i>	<i>Fournisseur</i>	<i>Pureté (%)</i>
<i>Butoxyde de zirconium</i> $Zr(OC_4H_9)_4$	Sigma-Aldrich	80%
<i>Tri-sec-butoxyde d'aluminium</i> $C_{12}H_{27}O_3Al$	Sigma-Aldrich	97%
<i>Butanol-1</i>	Sigma-Aldrich	99%
<i>Acide nitrique</i>	Sigma-Aldrich	65% extra pure
<i>Acide acétique</i>	Sigma-Aldrich	99%
<i>Alcool benzylique</i> $C_6H_8O$	Sigma-Aldrich	99.8%
<i>Acide tellurique</i> $Te(OH)_6$	Merck	99%
<i>Nitrate de nickel</i> $Ni(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$	Merck	$\geq 98\%$
<i>Oxygène ALPHAGAZ 2</i>	Air Liquide	95%
<i>1-Hexene</i> $C_6H_{12}$	INEOS	99.1%
<i>Argon Ar ALPHAGAZ 1</i>	Air Liquide	$\geq 99.999$
<i>Hydrogène <math>H_2</math> ALPHAGAZ 1</i>	Air Liquide	$\geq 99.999$
<i>Air ALPHAGAZ 1</i>	Air Liquide	$N_2+O_2 \geq 99.999$

*Chapitre III : caractérisation et réactivité de catalyseurs  
xerogels et aerogels à base de zircon et alumine dopées par  
l'acide tellurique (XZrTe<sub>x</sub>HT, AZrTe<sub>x</sub>HT et XAlTe<sub>x</sub>HT)*



### III - 1) Introduction

Les oxydes de zirconium et d'aluminium sont des matériaux de grande stabilité thermique dans des conditions différentes et ont une surface dotée de sites acido-basiques modulables. La modification de ces oxydes par un oxo-anion, par une fonction acide leur donne plus de stabilité, inhibe le frittage et développe l'acidité de leur surface et par suite ils peuvent être utilisés dans plusieurs réactions catalytiques en tant que phase active ou support.

Dans cette partie on se propose d'étudier l'effet de quelques paramètres de préparation tels que l'effet de l'ajout de l'acide nitrique, l'effet de la teneur en acide tellurique, l'effet de la calcination, l'effet du mode de séchage et l'effet du support sur les caractéristiques et les propriétés catalytiques dans la réaction d'estérification de la zircone et l'alumine modifiées chacune par l'acide tellurique, préparées par la voie sol-gel.

### III - 2) Caractérisation des $XZrTe_xHT$ et $AZrTe_xHT$

#### III - 2 - 1) Caractérisation structurale par DRX

##### III - 2 - 1 - 1) Effet de l'ajout de l'acide nitrique sur $XZrTe_xHT$

Les diffractogrammes de  $XZrTe_{2.5}$  et  $XZrTe_{2.5}H$  sont présentés sur la figure III.1.

Les catalyseurs présentent une structure amorphe avec une phase tétragonale  $ZrO_2$  peu développées [127] caractérisées par des larges pics, le premier est situé à  $2\theta$  entre  $25^\circ$  et  $40^\circ$  et le second à  $2\theta$  entre  $42^\circ$  et  $60^\circ$  [128,129].

L'ajout de  $HNO_3$  dans l'étape de gélification provoque la diminution du pic au faible angle qui est inférieur  $2\theta = 5^\circ$  qui peut être due à un changement dans l'état amorphe des solides préparés à l'acide nitrique ou/et à une modification de l'état d'hydratation des solides.

De plus, un nouveau pic situé à  $2\theta=12^\circ$  est observé. Ceci est similaire aux diffractogrammes que nous avons déjà observé avec la zircone dopée par les ions phosphate en milieu acide. Ce pic a été attribué à une phase de type  $ZrP$ , résultat que nous avons précédemment publié [53].

Dans le cas de la zircone dopée par l'acide tellurique, nous suggérons qu'une nouvelle phase que nous nommons  $ZrTe$  est développée dans ces conditions.

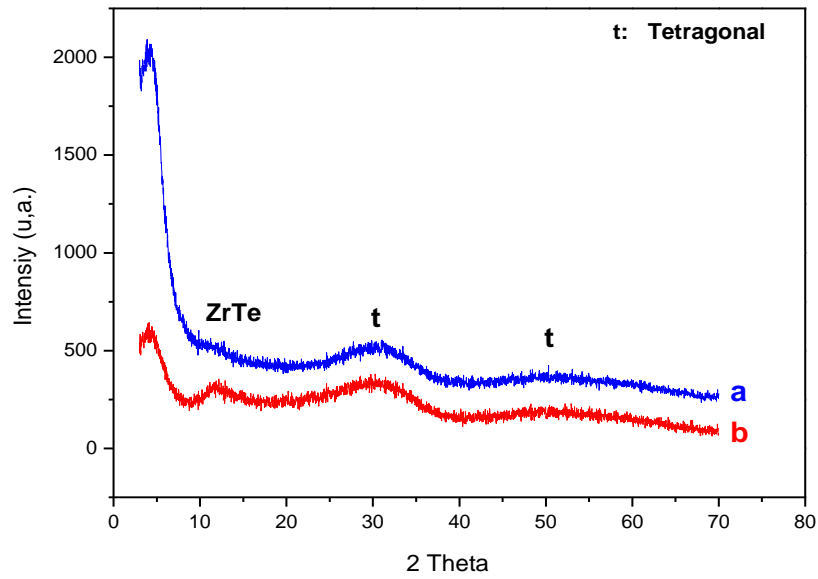


Figure III. 1 Diffractogrammes de RX des catalyseurs xerogels XZrTe<sub>2.5</sub> (a) et XZrTe<sub>2.5</sub>H (b)

### III - 2 - 1 - 2) Effet de la teneur en acide tellurique sur XZrTe<sub>x</sub>HT

La comparaison des diffractogrammes des catalyseurs XZrTe<sub>2.5</sub>H et XZrTe<sub>10</sub>H présentés sur la figure III.2, montre que l'augmentation de la teneur en acide tellurique ne modifie pas la texture amorphe des solides.

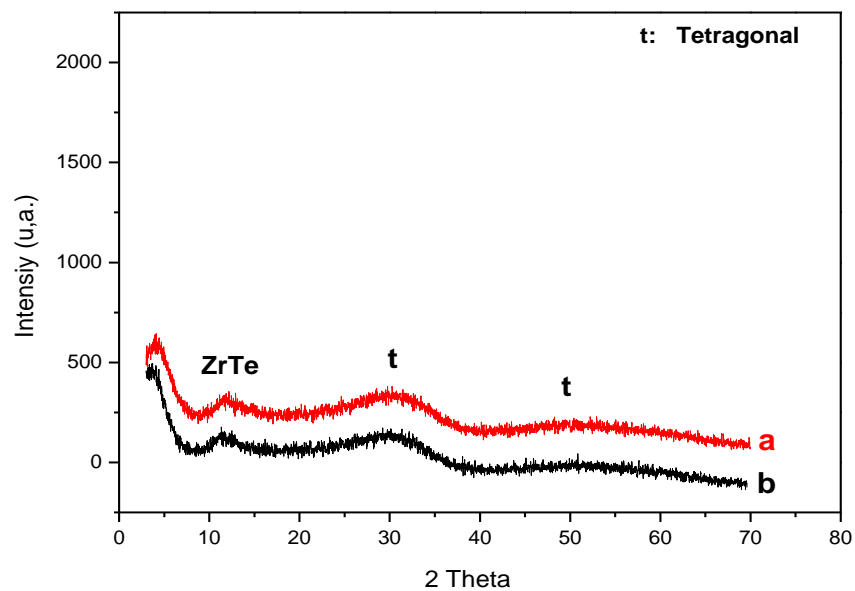


Figure III. 2 Diffractogrammes de RX des catalyseurs xerogels XZrTe<sub>2.5</sub>H (a) et XZrTe<sub>10</sub>H(b)

III - 2 - 1 - 3) Effet de la calcination sur XZrTe<sub>x</sub>HT

Le diffractogramme du catalyseur XZrTe<sub>2.5</sub>H calciné à 773 K présenté sur la figure III.3.a montre que le traitement thermique développe la phase tétragonale de ZrO<sub>2</sub> [127], confirmé par la présence de pics à  $2\theta = 30^\circ$ ,  $35^\circ$ ,  $50^\circ$ ,  $60^\circ$  et  $62^\circ$  [128,129].

De plus, le pic situé à  $2\theta = 12^\circ$  (Fig. III.3.a), attribué à la nouvelle phase ZrTe, devient plus important après calcination à 773K. En référence, l'absence de ce pic est confirmée sur le diffractogramme de la zircone pure XZrH calcinée à la même température (Fig. III.3.b).

Il a déjà été rapporté que des additifs tels que les oxoanions [53,130] ou les métaux [131,132] à la zircone pouvaient stabiliser la phase tétragonale ZrO<sub>2</sub> à haute température de calcination. Ceci peut également être confirmé lorsque la zircone est dopée à l'acide tellurique. La stabilisation tétragonale du ZrO<sub>2</sub> peut être due à une forte interaction de surface entre le ZrO<sub>2</sub> et l'agent dopant, qui a une forte diffusivité de l'oxygène en raison de sa structure anti-défaut de Frenkel [133].

En revanche, aucune phase cristalline relative à l'oxyde de tellure et/ou phases tellure-zirconium n'a été détectée, ce qui est probablement dû soit à une faible teneur soit à une dispersion du métal à la surface de la zircone.

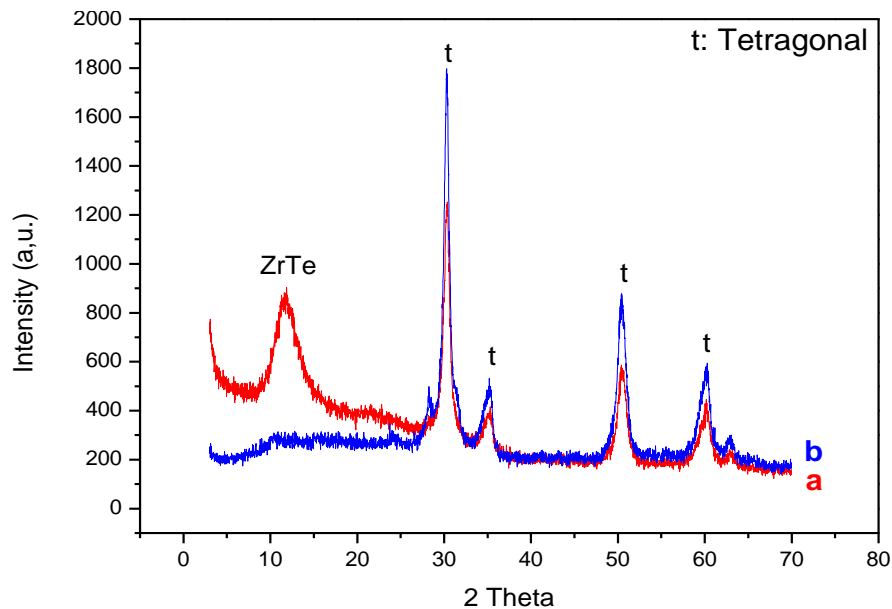


Figure III. 3 Diffractogrammes de RX des catalyseurs xerogels XZrTe<sub>2.5</sub>H 773 (a) and XZrH 773 (b)



### III - 2 - 1 - 4) Effet du mode de séchage

Les diffractogrammes des catalyseurs AZrTe<sub>2.5</sub>H et XZrTe<sub>2.5</sub>H sont présentés sur la figure III.4.

Les résultats montrent que le séchage dans les conditions supercritiques ne modifie pas la structure amorphe du catalyseur.

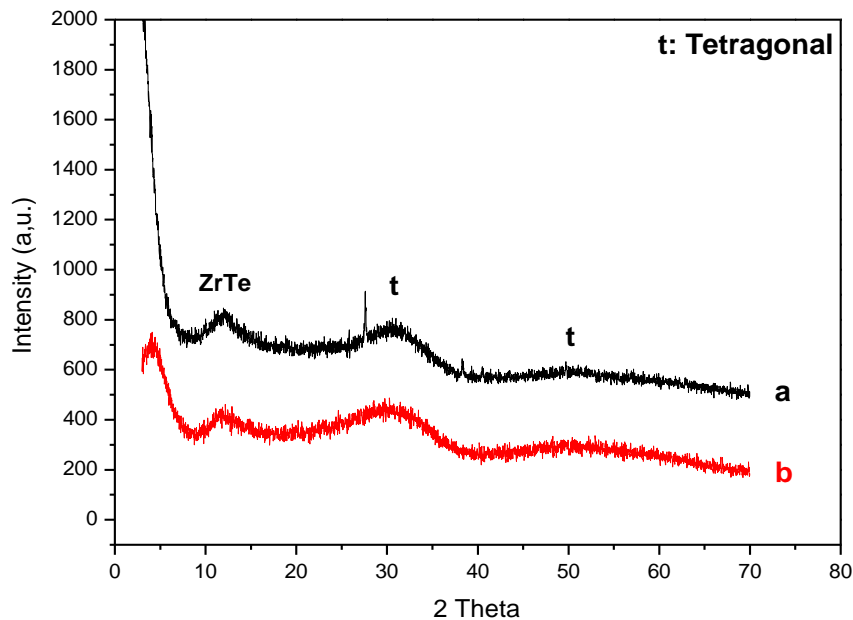


Figure III. 4 Diffractogrammes de RX des catalyseurs xerogels non calcinés AZrTe<sub>2.5</sub>H (a) et XZrTe<sub>2.5</sub>H (b)

### III - 2 - 2) Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)

#### III - 2 - 2 - 1) Effet de l'ajout de l'acide nitrique sur XZrTe<sub>x</sub>HT

Les images de microscopie électronique à balayage des catalyseurs sont présentées sur la figure III.5. Les images de XZrTe<sub>2.5</sub> et XZrTe<sub>2.5</sub>H, après séchage à 393 K (Fig III.5.a et III.5.b respectivement), montrent que ces catalyseurs sont caractérisés par un agrégat sphérique avec hétérogénéité. La taille des particules augmente de 2 μm à 4 μm en ajoutant de l'acide nitrique à l'étape de gélification.

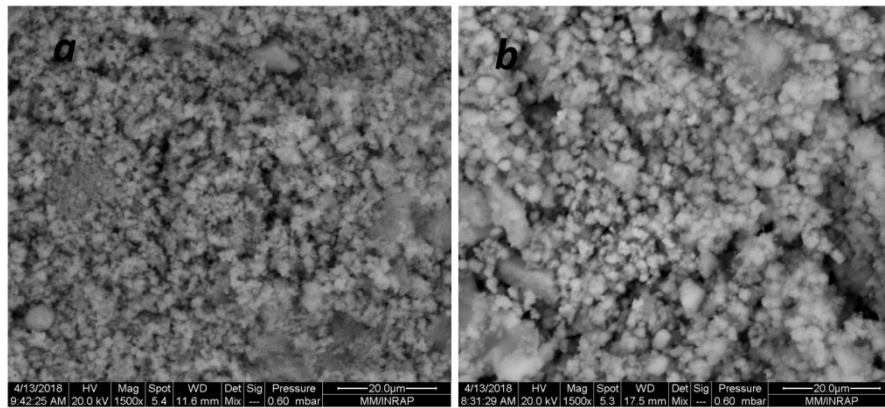


Figure III. 5 Images MEB des catalyseurs xerogels XZrTe<sub>2.5</sub> (a), XZrTe<sub>2.5</sub>H (b)

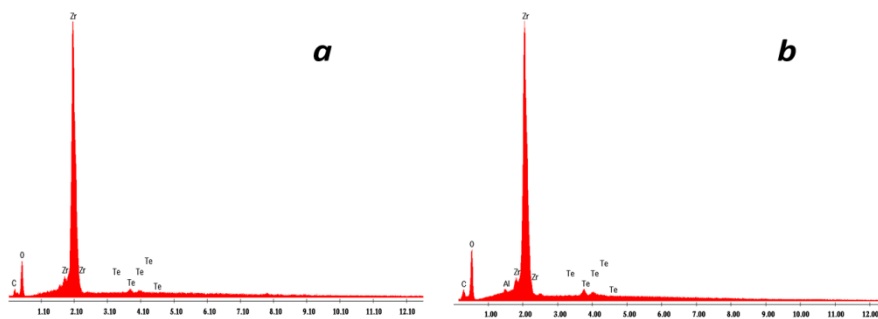


Figure III. 6 Analyse chimique élémentaire des catalyseurs xérögels XZrTe<sub>2.5</sub> (a), XZrTe<sub>2.5</sub>H (b)

L'analyse quantitative des échantillons est présentée sur le (tableau III.1). Les résultats montrent que le rapport atomique (Te/Zr) double pratiquement par rapport à la valeur théorique (tableau II.1).

Tableau III. 1 Composition chimique des catalyseurs obtenue par EDX.

Catalyseurs	Te/Zr	O/Zr	C/Zr
XZrTe <sub>2.5</sub>	0.04	2	1.3
XZrTe <sub>2.5</sub> H	0.05	2.3	1.7

### III - 2 - 2 - 2) Effet de la teneur en acide tellurique sur XZrTe<sub>x</sub>HT

L'Analyse élémentaire par EDX des catalyseurs XZrTe<sub>2.5</sub>H et XZrTe<sub>10</sub>H sont présentés sur la fig III.7.a et fig III.7.b.

Les résultats confirment la présence de tellure dans les catalyseurs. Le dopage à l'acide tellurique de 0.025 à 0.1 provoque l'augmentation de l'intensité du pic de l'énergie de transition du tellure liée à son augmentation en quantité dans le catalyseur.

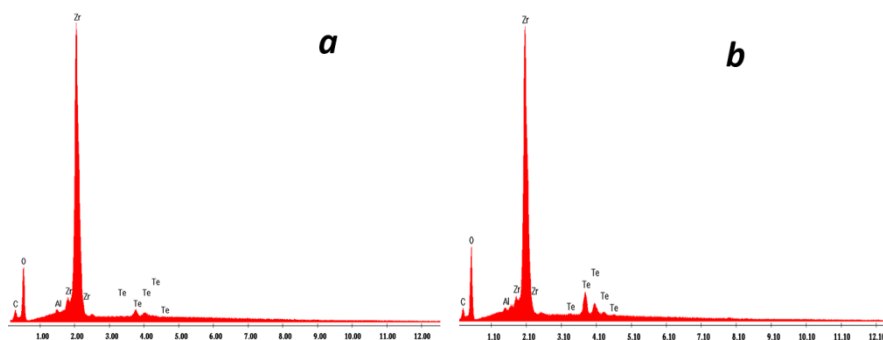


Figure III. 7 Analyse chimique élémentaire des catalyseurs xérogels XZrTe<sub>2.5</sub>H (a) et XZrTe<sub>10</sub>H (b)

La micrographie MEB du catalyseur XZrTe<sub>10</sub>H est représentée sur la figure III.8.b.

La morphologie de XZrTe<sub>10</sub>H est également caractérisée par des agrégats sphériques. En comparaison avec le catalyseur XZrTe<sub>2.5</sub>H (fig. III.8.a), les agrégats semblent plus compacts et plus petits avec une granulométrie d'environ 1 µm.

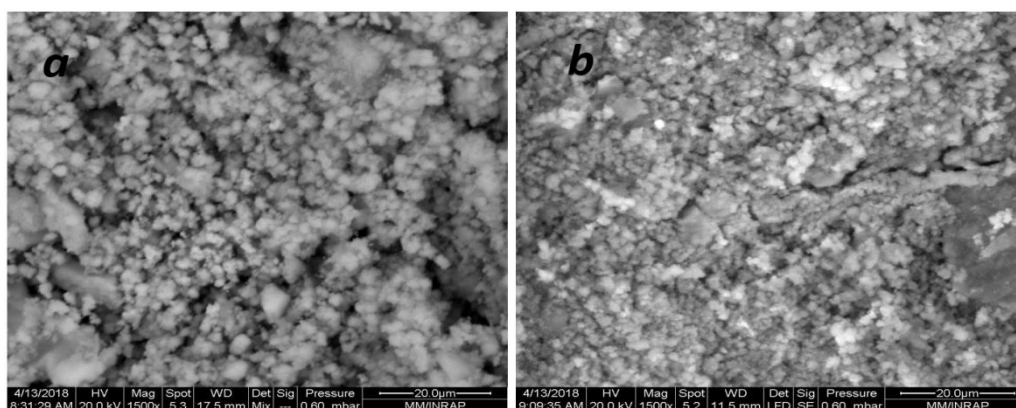


Figure III. 8 Images MEB des catalyseurs xérogels XZrTe<sub>2.5</sub>H (a) et XZrTe<sub>10</sub>H (b)

L'analyse quantitative des échantillons est présentée sur le tableau III.2. Les résultats montrent que le rapport atomique (Te/Zr) double pratiquement par rapport à la valeur théorique (Tableau II.1).

Tableau III. 2 Composition chimique des catalyseurs obtenue par EDX.

Catalyseurs	Te/Zr	O/Zr	C/Zr
XZrTe <sub>2.5</sub> H	0.05	2.3	1.7
XZrTe <sub>10</sub> H	0.16	2.8	1.6

III - 2 - 2 - 3) Effet de la calcination sur XZrTe<sub>x</sub>HT

L'image de microscopie électronique à balayage de catalyseurs XZrTe<sub>2.5</sub>H 773 est présentée sur la figure III.9.b.

Les résultats montrent que la calcination à 773K a modifié la morphologie du catalyseur ; les particules deviennent plus compactes avec une taille qui diminue de 4 µm à 2 µm par rapport à XZrTe<sub>2.5</sub>H.

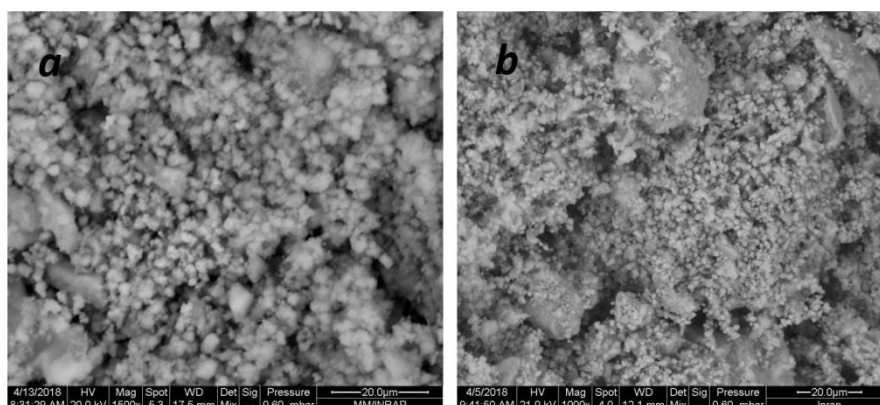


Figure III. 9 Images MEB des catalyseurs xérogels XZrTe<sub>2.5</sub>H (a) et XZrTe<sub>2.5</sub>H 773 (b)

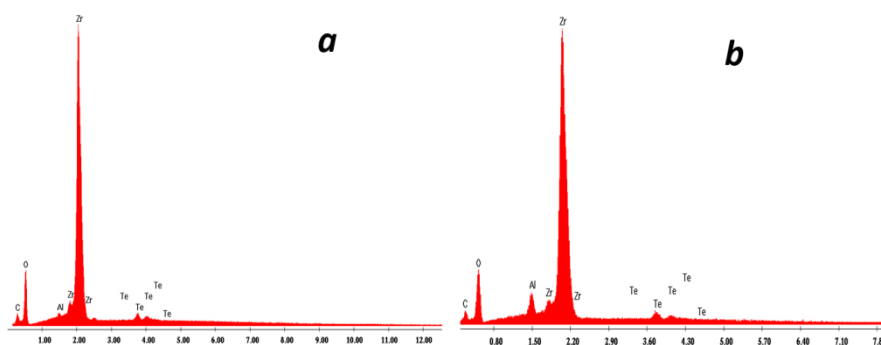


Figure III. 10 Analyse chimique élémentaire des catalyseurs xérogels XZrTe<sub>2.5</sub>H (a) et XZrTe<sub>2.5</sub>H 773 (b)

L'examen du tableau III.3 qui présente l'analyse quantitative des échantillons montre que le rapport atomique (Te/Zr) double pratiquement par rapport à la valeur théorique, avant et après calcination à 773 K (Tableau II.1).

Tableau III. 3 Composition chimique des catalyseurs obtenue par EDX.

Catalyseurs	Te/Zr	O/Zr	C/Zr
XZrTe <sub>2.5</sub> H	0.05	2.3	1.7
XZrTe <sub>2.5</sub> H 773	0.05	2.3	1.7

### III - 2 - 3) Caractérisation texturale BET

#### III - 2 - 3 - 1) Effet de l'ajout de l'acide nitrique sur $XZrTe_xHT$

Les isothermes d'adsorption-désorption de  $N_2$  des catalyseurs  $XZrTe_{2.5}$  et  $XZrTe_{2.5}H$  et ses distributions poreuses sont présentés sur la figure III.11.

Le catalyseur préparé en absence de l'acide nitrique  $XZrTe_{2.5}$  (fig III.11.a) représente un isotherme pratiquement de type II selon la classification de l'UIPAC [134], avec une très faible hystérèse. Cela indique que le solide est principalement macroporeux dont la taille moyenne des pores est égale à 650 Å.

La distribution des pores pour le catalyseur  $XZrTe_{2.5}$  révèle la présence des macropores d'un diamètre moyen d'environ 650 Å et confirme la forme de la courbe d'adsorption (fig III.11.a).

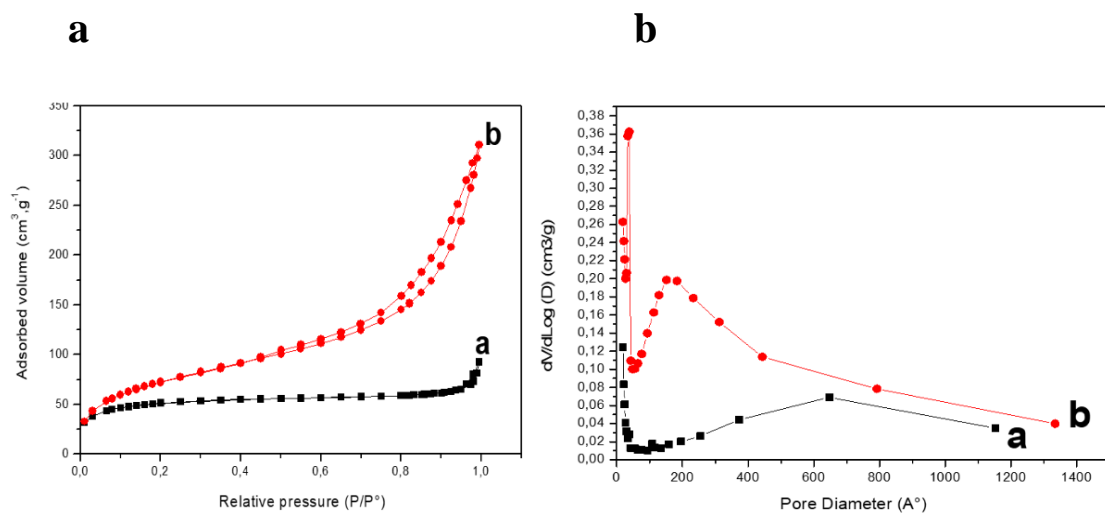


Figure III. 11 Isotherme d'adsorption-désorption de  $N_2$  et distribution poreuse des catalyseurs xerogels  $XZrTe_{2.5}$ (a) et  $XZrTe_{2.5}H$ (b)

Les résultats regroupés dans le tableau III.4, montre que l'ajout de l'acide nitrique dans l'étape de gélification, entraîne une augmentation de la surface spécifique d'un facteur de 1.5 et d'un facteur de 3.7 pour le volume de pores. Ceci peut être dû au fait que la croissance des cristallites est freinée par les groupements nitrates, comme il a été montré avec des ions phosphates. En effet, Liu et al. [135] ont proposé un mécanisme dans lequel les groupements phosphate se trouvant à la surface de la zircone, peuvent à la fois réduire la mobilité des joints des grains et empêcher éventuellement le contact entre les particules par effet stérique.

Tableau III. 4 Propriétés texturales des catalyseurs XZrH, XZrTe<sub>2.5</sub>, XZrTe<sub>2.5</sub>H

Catalyseurs	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	Volume des pores ( $cm^3/g$ )	Taille macroporeuse moyenne (Å)	Taille mésoporeuse moyenne (Å) (Intergranulaire et Intragranulaire)	
				Mésopores de type 1	Mésopores de type 2
XZrH	271	0.4	-	40	130
XZrTe <sub>2.5</sub>	179	0.08	650	24	-
XZrTe <sub>2.5</sub> H	269	0.3	-	44	168

### III - 2 - 3 - 2) Effet de la teneur en acide tellurique sur XZrTe<sub>x</sub>HT

Les figures III.12 et III.13 montrent respectivement la désorption-adsorption N<sub>2</sub> des catalyseurs XZrH, XZrTe<sub>2.5</sub>H, XZrTe<sub>5</sub>H et XZrTe<sub>10</sub>H et ses distributions poreuses. Le dopage de la zircone avec de l'acide tellurique préparé en présence de HNO<sub>3</sub> n'influence pas sur la forme de l'isotherme comparativement au catalyseur sans acide tellurique. Les isothermes observées sont de type IV selon la classification de l'UIPAC [134] avec la boucle d'hystérésis de type H3. Ceci est attribué aux pores ouverts en forme de fente observés pour les agrégats non rigides ou les particules en forme de plaques.

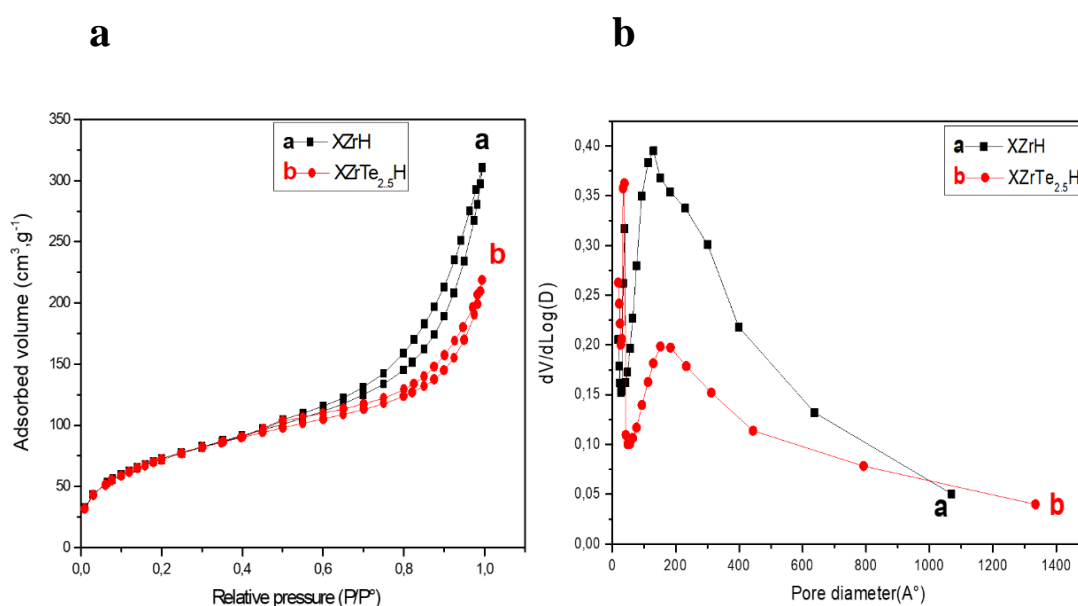


Figure III. 12 Isotherme d'adsorption-désorption de N<sub>2</sub> et distribution poreuse des catalyseurs xerogels XZrH (a) et XZrTe<sub>2.5</sub>H (b)

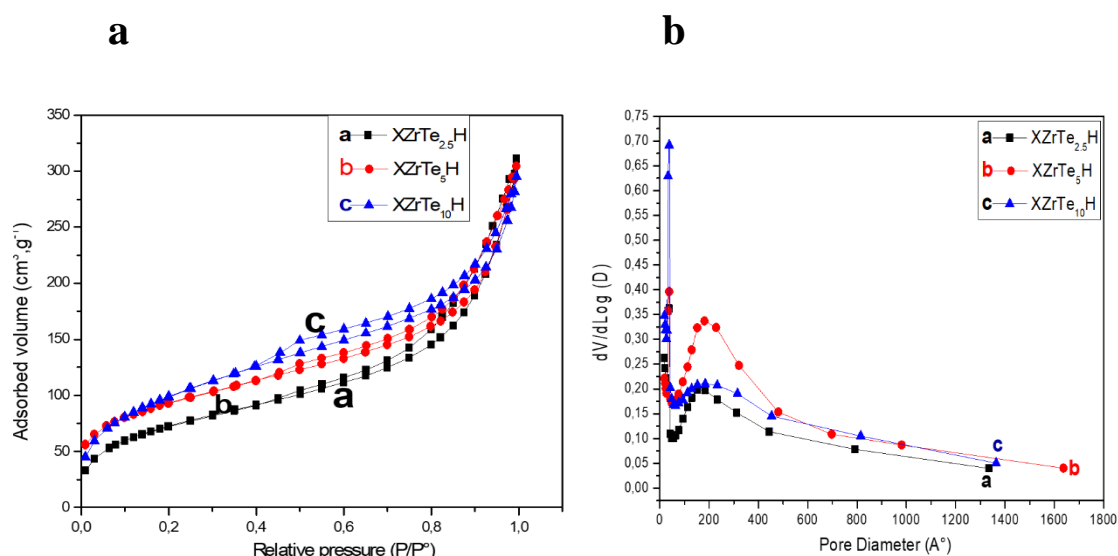


Figure III. 13 Isotherme d'adsorption-désorption de N<sub>2</sub> et distribution poreuse des catalyseurs xerogels XZrTe<sub>2.5</sub>H (a), XZrTe<sub>5</sub>H(b) et XZrTe<sub>10</sub>H(c)

Toutefois, l'examen des résultats rassemblés dans le tableau III.5 montre que l'ajout de l'acide nitrique et l'acide tellurique dans l'étape de gélification a des effets très remarquables sur la texture des catalyseurs tels que l'augmentation de la surface spécifique et du volumes des pores.

Par ailleurs, tous les catalyseurs présentent des distributions de tailles de pores bimodales, avec un premier diamètre moyen des pores typiquement observé à environ 40 Å et un second observé à des tailles de pores plus élevées. L'augmentation de la teneur en acide tellurique induit d'une part, une légère diminution de la taille du premier type de mésopores (mésopores de type 1), et d'autre part, une augmentation progressive de la taille du deuxième type de mésopores (mésopores de type 2) [136].

Cette mésoporosité peut être intergranulaire (auquel cas la granulométrie augmente probablement avec l'augmentation de la teneur en acide tellurique) ou intragranulaire (auquel cas la granulométrie peut varier ou rester constante) [136].

Ceci est peut-être dû au fait que les espèces telluriques réduisent la mobilité des grains et empêchent le contact entre les particules par effet stérique des espèces telluriques et par conséquent la croissance des cristallites est inhibée dans une manière similaire à celle observée lors de la modification de la zircone par d'autres dopants [53]. Cet effet peut s'expliquer par le mécanisme du processus sol-gel. La structure d'un matériau sol-gel évolue séquentiellement à travers les réactions d'hydrolyse-condensation. Les gels structurels polymériques sont généralement obtenus par addition d'acides minéraux [137,138] ou d'acides carboxyliques [139]. Ainsi, les solides séchés ont été caractérisés par une texture développée. Dans le cas

présent, il semble que la présence d'un seul acide qui est l'acide tellurique dans la préparation de solution solide ne peut pas donner une quantité suffisante de  $H^+$  pour réaliser ce processus des deux réactions et ensuite obtenir une structure polymérique notamment par réaction de condensation. En effet, le milieu de préparation du solide qui ne contient pas de  $HNO_3$ , conduit à la réaction de précipitation de l'hydroxyde de zirconium  $Zr(OH)_4$  et aucun gel n'est obtenu même si le mélange réactionnel est laissé plus longtemps. Cela montre que la présence d'un acide faible peut favoriser l'hydrolyse, mais pas assez pour induire une condensation suffisante pour former un gel, tandis que, lorsque le  $HNO_3$  est ajouté un gel net se forme pendant quelques minutes à température ambiante dans tout le volume du milieu réactionnel.

Tableau III. 5 Propriétés texturales des catalyseurs XZrH, XZrTe<sub>2.5</sub>H, XZrTe<sub>5</sub>H et XZrTe<sub>10</sub>H.

Catalyseurs	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	Volume des pores ( $cm^3/g$ )	Taille macroporeuse moyenne (Å)	Taille mésoporeuse moyenne (Å) (Intergranulaire et Intragranulaire)	
				Mésopores de type 1	Mésopores de type 2
XZrH	271	0.4	-	40	130
XZrTe <sub>2.5</sub> H	269	0.3	-	44	168
XZrTe <sub>5</sub> H	335	0.4	-	40	190
XZrTe <sub>10</sub> H	369	0.4	-	41	190

### III - 2 - 3 - 3) Effet de la calcination sur XZrTe<sub>x</sub>HT

La figure III.14 présente respectivement la désorption-adsorption  $N_2$  des catalyseurs XZrTe<sub>2.5</sub>H et XZrTe<sub>2.5</sub>H 773 et ses distributions poreuses.

Les isothermes de ces deux catalyseurs sont de type IV selon le classement de l'IUPAC, caractéristiques des matériaux mésoporeux [134], bien que, La calcination du catalyseur XZrTe<sub>2.5</sub>H à 773 K entraîne une modification de la forme de l'isotherme d'adsorption.

Ces isothermes présentent une boucle d'hystérésis de type H3. De plus, la distribution poreuse des solides XZrTe<sub>2.5</sub>H et XZrTe<sub>2.5</sub>H 773 représentée sur la figure III.14 indique la présence de deux types de mésopores au sein de l'échantillon. Ces résultats nous mènent à dire que la calcination de la zircone dopée par l'acide tellurique à 773 K n'a pas d'incidence sur la distribution bimodale des pores du xérogel.



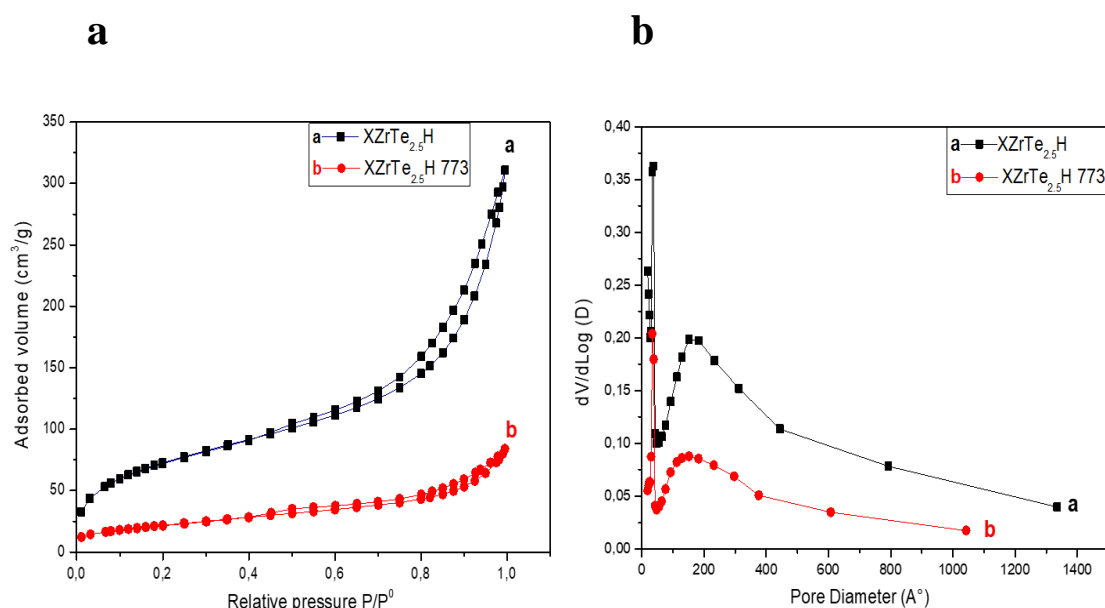


Figure III. 14 Isotherme d'adsorption-désorption de N<sub>2</sub> et distribution poreuse des catalyseurs xerogels XZrTe<sub>2.5</sub>H (a) et XZrTe<sub>2.5</sub>H 773 (b)

Par contre, la calcination à 773 K provoque une diminution considérable de la surface spécifique et du volume poreux d'un facteur d'environ 0.3 (tableau III.6). Par ailleurs, lorsque XZrTe<sub>2.5</sub>H est calciné à 773 K, il y a toujours la formation d'une distribution bimodale, cependant, le maximum des pics se déplace vers une direction plus faible par rapport à celui de XZrTe<sub>2.5</sub>H non calciné (fig. III.14) et (tableau III.6). Ceci peut être associé à la transformation de la structure de la zircone d'une phase amorphe à une phase cristalline observé en DRX (Voir paragraphes III-1-1-2 et III-1-1-3).

Cette diminution de la surface spécifique et du volume poreux à haute température de calcination est principalement associé à l'agglomération de particules par frittage [50], à l'effondrement partiel du réseau de pores [140] ainsi qu'à la transformation de la phase amorphe à la phase tétragonale car la phase tétragonale formée à haute température présente généralement une surface plus basse.

Tableau III. 6 Propriétés texturales des catalyseurs XZrTe<sub>2.5</sub>H et XZrTe<sub>2.5</sub>H 773

Catalyseurs	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	Volume des pores (cm <sup>3</sup> /g)	Taille macroporeuse moyenne (Å)	Taille mésoporeuse moyenne (Å) (Intergranulaire et Intragranulaire)	
				Mésopores de type 1	Mésopores de type 2
XZrTe <sub>2.5</sub> H	269	0.3	-	44	168
XZrTe <sub>2.5</sub> H 773	79	0.1	-	32	158

### III - 2 - 3 - 4) Effet du mode de séchage

Les isothermes d'adsorption-désorption des catalyseurs xerogel XZrTe<sub>2.5</sub>H et aerogel AZrTe<sub>2.5</sub>H et leurs distributions poreuses sont présentés sur la figure III.15.

L'isotherme d'adsorption-désorption du catalyseur AZrTe<sub>2.5</sub>H (fig III.15.b) est un isotherme de type IV selon la classification de l'UIPAC [134], caractéristique des matériaux mésoporeux. De plus, il présente une distribution bimodale des pores, dans laquelle les pores sont de taille moyenne, avoisinant 338 Å.

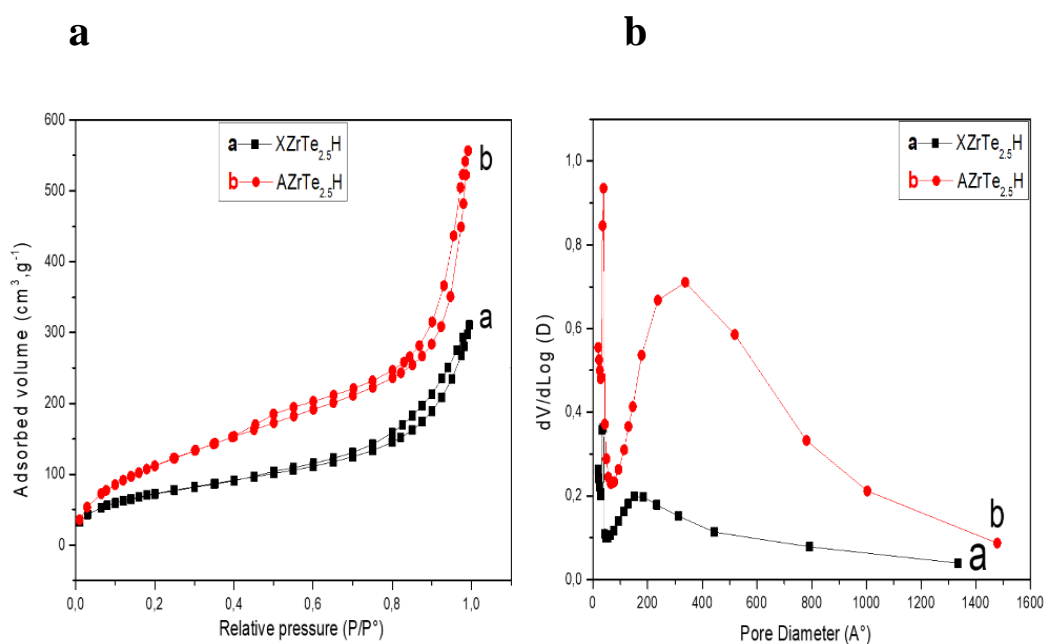


Figure III. 15 Isothermes d'adsorption-désorption de N<sub>2</sub> et distribution poreuse des catalyseurs XZrTe<sub>2.5</sub>H (a) et AZrTe<sub>2.5</sub>H (b)

Les résultats présentés dans le tableau III.7, montrent que la surface spécifique, le volume des pores et la taille moyenne des pores du catalyseur aerogel AZrTe<sub>2.5</sub>H sont bien supérieurs à ceux du catalyseur xerogel XZrTe<sub>2.5</sub>H. Ces résultats pourraient s'expliquer par le fait que, lorsque l'alco-gel est séché dans une étuve, une interface vapeur-liquide se crée à la surface du solide. Cela provoque la formation d'un ménisque concave à l'intérieur des pores du gel. L'augmentation de la force de compression provoquée par le ménisque sur les parois des pores, provoque à la fois leur fissure et leur affaissement, ce qui se traduit par une diminution de la porosité du solide [53,141]. En revanche, dans le cas d'un séchage dans des conditions supercritiques du solvant, les phases liquide et vapeur sont indiscernables, d'où l'annulation de l'effet de tension à la surface. Ainsi, l'élimination du solvant dans ses conditions supercritiques n'endommage pas la porosité du gel.

Tableau III. 7 Propriétés texturales des catalyseurs XZrTe<sub>2.5</sub>H et AZrTe<sub>2.5</sub>H

Catalyseurs	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	Volume des pores ( $cm^3/g$ )	Taille macroporeuse moyenne (Å)	Taille mésoporeuse moyenne (Å) (Intergranulaire et Intragranulaire)	
				Mésopores de type 1	Mésopores de type 2
XZrTe <sub>2.5</sub> H	269	0.3	-	44	168
AZrTe <sub>2.5</sub> H	446	0.88	-	40	338

### III - 2 - 4) Caractérisation par UV-Visible

#### III - 2 - 4 - 1) Effet de l'ajout de l'acide nitrique sur XZrTe<sub>x</sub>HT

Les spectres UV – Visible de XZrTe<sub>2.5</sub> et XZrTe<sub>2.5</sub>H sont présentés sur la figure III.16.

En général, l'absorption UV-Vis des poudres à base d'oxyde de zirconium est due à des transitions de transfert de charge, correspondant à l'excitation d'électrons de la bande de valence O2p vers la bande de conduction Zr 4d ( $O^{2-} \rightarrow Zr^{4+}$ ) et à la coordination du zirconium en oxyde varie de six à huit [142]. Une bande à 211 nm, attribuée au transfert de charge avec le  $Zr^{4+}$  octacoordonné [143], qui est observée pour XZrTe<sub>2.5</sub>.

L'ajout de l'acide nitrique provoque un déplacement de la bande de 211 nm à 220 nm, indiquant le changement d'état de coordination vers un nombre inférieur.

On remarque l'existence d'un pic aux alentours de 317 nm pour tous les spectres, qui est dû au changement de réseau au niveau de l'appareil.

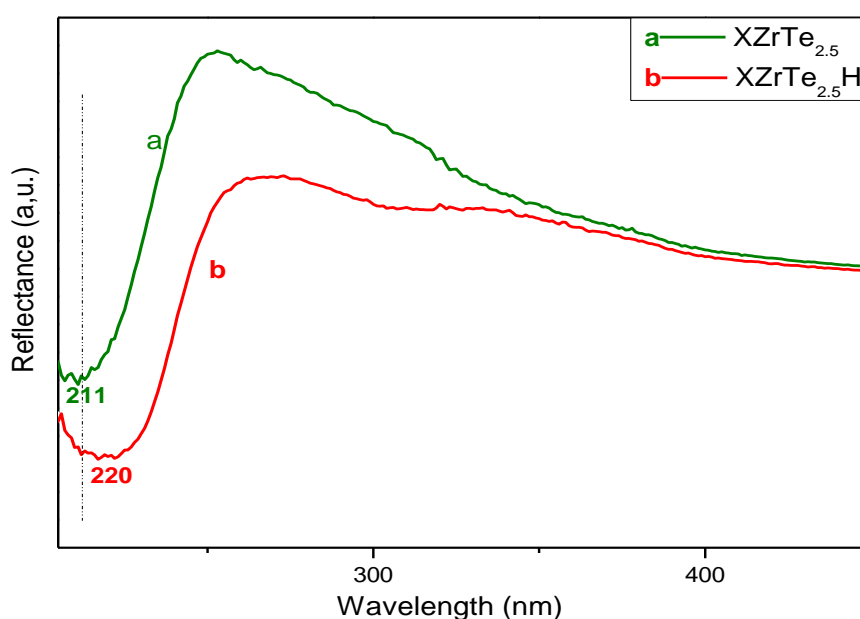


Figure III. 16 Spectres UV-Visible des catalyseurs xerogels XZrTe<sub>2.5</sub> (a) et XZrTe<sub>2.5</sub>H (b)

III - 2 - 4 - 2) Effet de la teneur en acide tellurique sur XZrTe<sub>x</sub>HT

Les spectres UV – Visible de XZrH, XZrTe<sub>2.5</sub>H, XZrTe<sub>5</sub>H et XZrTe<sub>10</sub>H sont présentés sur la figure III.17.

Pour le spectre de Te(OH)<sub>6</sub> pur, on remarque la présence d'une bande située à 250 nm relative aux transitions de transfert de charge dans l'acide tellurique. Ce résultat se sert de référence.

Pour XZrH (fig III.17.a), on observe une bande qui s'étend jusqu'à 305 nm. Ces résultats sont dus à la formation de polymorphes ZrO<sub>2</sub> avec de nombreux défauts et une faible coordination du zirconium probablement six [144].

L'ajout de l'acide tellurique, induit un déplacement progressif de la bande de 210 nm à 220 nm, indiquant le changement d'état de coordination vers un nombre inférieur.

L'enrichissement en acide tellurique de 0.025 à 0.1 dans la méthode de préparation sol-gel provoque un léger déplacement de la bande relative au transfert de charge de Zr<sup>4+</sup> octacoordonné [143] de 220 nm vers 222 nm, indiquant le changement d'état de coordination vers un nombre inférieur. De plus, on observe une diminution progressive de la bande qui s'étend jusqu'à 305 nm relative à la formation de polymorphes ZrO<sub>2</sub> avec de nombreux défauts et une faible coordination du zirconium probablement six [144]. Cette diminution est peut-être dû à la neutralisation de la zircone par l'acide tellurique.

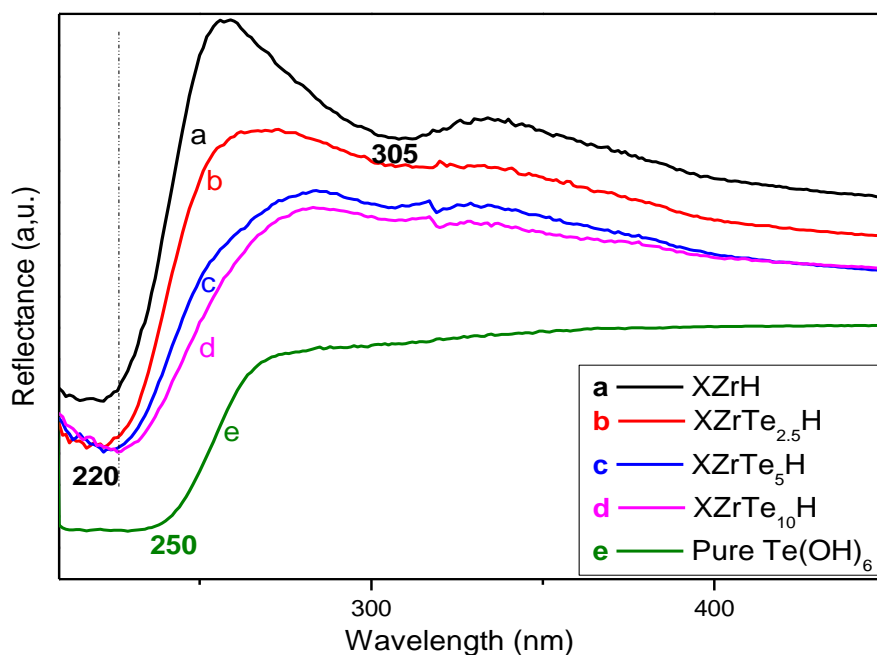


Figure III. 17 Spectres UV-Visible des catalyseurs xerogels XZrH (a), XZrTe<sub>2.5</sub>H (b), XZrTe<sub>5</sub>H (b) et XZrTe<sub>10</sub>H (c)

### III - 2 - 4 - 3) Effet du mode de séchage

Les spectres UV – Visible de  $XZrTe_{2.5}H$  et  $AZrTe_{2.5}H$  sont présentés sur la figure III.18.

Le spectre UV- Visible de  $AZrTe_{2.5}H$  présenté sur la figure III.18, montre que le changement de la méthode de séchage sous les conditions supercritique a confirmé l'existence de la bande caractéristique à 220 nm attribuée au transfert de charge de la bande de valence O 2p vers la bande de conduction Zr 4d. Néanmoins, dans le cas de l'aérogel, la bande qui s'étend jusqu'à 305 nm relative à la formation de polymorphes  $ZrO_2$  avec de nombreux défauts et une faible coordination du zirconium probablement six [144] est disparue complètement par rapport à le xerogel.

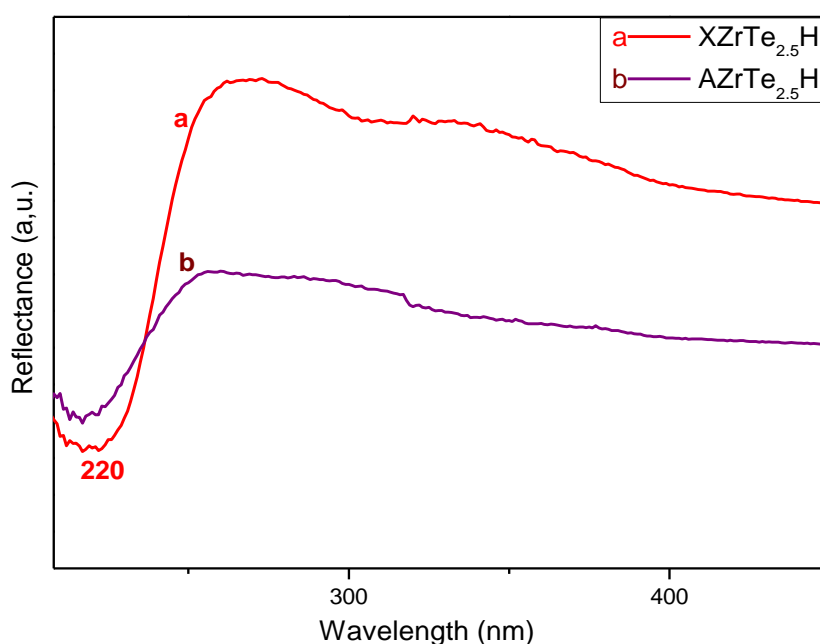


Figure III. 18 Spectres UV-Visible des catalyseurs  $XZrTe_{2.5}H$  (a) et  $AZrTe_{2.5}H$  (c)

### III - 2 - 5) Caractérisation par XPS

#### III - 2 - 5 - 1) Effet de l'ajout de l'acide nitrique sur $XZrTe_xHT$

Les spectres XPS haute résolution de O1s, Zr 3d et Te 3d sont présentés sur les fig. III.19, fig. III.20, fig. III.21 et fig. III.22.a III.22.b pour  $XZrTe_{2.5}$ ,  $XZrTe_{2.5}H$ , acide tellurique pur et l'acide tellurique calciné à 773K, respectivement, ainsi leurs énergies de liaisons et la composition atomique à la surface sont présentés sur les tableaux III.8 et III.9.

Pour tous les catalyseurs, le pic C1s est dû à la contamination du carbone par les ligands organiques et le solvant.

Pour tous les catalyseurs (fig. III.19), le pic de O1s situé à BE autour de 530 eV peut être attribué à l'oxygène du réseau  $ZrO_2$  [145,146]. Le pic de O1s situé autour de 531.4 eV peut être attribué au groupe hydroxyle à la surface de la zircone et le pic d'O1s autour de 533.2 eV peut être attribué au groupe hydroxyle plus acide.

Après l'ajout de l'acide nitrique, le pic situé à 533.4 eV diminue radicalement pour  $XZrTe_{2.5}H$  (fig. III.19.a), ça veut dire qu'il y a une réaction acido-basique qui s'est déroulée entre l'acide nitrique et les groupements hydroxyles de la surface.

Le spectre Zr 3d de  $XZrTe_{2.5}$  (fig. III.20.a) est composé de deux pics situés à 182.3 eV pour Zr  $3d_{5/2}$  et 184.7 eV pour Zr  $3d_{3/2}$ . Ces énergies de liaison peuvent être attribuées à l'état d'oxydation du Zr (IV) sous forme d'oxyde de  $ZrO_2$  [146].

Le pic de Te3d de  $XZrTe_{2.5}$  peut être décomposé en deux composantes  $Te3d_{5/2}$  et  $Te3d_{3/2}$  qui sont divisés en deux contributions distinctes à (573.4 eV ; 576.4 eV) et (583.6 eV ; 586.8 eV) (Fig. III.21.a).

Le pic situé à 573.4 eV peut être attribué au tellure sous forme métallique [147], et le pic situé à 576.4 eV peut être attribué au  $Te^{4+}$  dans  $TeO_2$  [147].

Un pic supplémentaire apparaît également à côté des faibles énergies de liaison, qui peut être attribué à un satellite O1s et/ou à différents états de liaison de Te réduit [148]. Ce pic a été quantifié avec le pic de O1s.

On remarque qu'il y a 17% de tellures sous forme réduites pour  $XZrTe_{2.5}$  (fig. III. 21.a). Par ailleurs, l'ajout de l'acide nitrique provoque un déplacement chimique du pic situé à 576.4 eV vers 576.2 eV, c'est-à-dire il y a un passage d'une moyenne interaction vers une forte interaction entre l'acide tellurique et la zircone.

On déduit également que l'ajout de l'acide nitrique fait disparaître les tellures sous forme métallique, ceci explique la stabilisation des espèces  $Te^{4+}$  dans  $TeO_2$ .

Pour  $Te(OH)_6$  (fig. III.22.a),  $Te3d_{5/2}$  est situé à 577.1 eV, attribué à  $Te^{6+}$  dans  $TeO_3$  ou  $Te(OH)_6$  [145]. On note que le  $Te(OH)_6$  a été analysé pour servir de référence.

Le déplacement vers l'énergie de liaison inférieure pour  $XZrTe_{2.5}H$  est dû à la méthode de préparation qui induit une forte interaction de l'acide tellurique avec la zircone. Cette interaction

facilite la formation de  $\text{TeO}_2$ , un composé également observé après calcination de  $\text{Te}(\text{OH})_6$  à 773 K (fig. III.22.b).

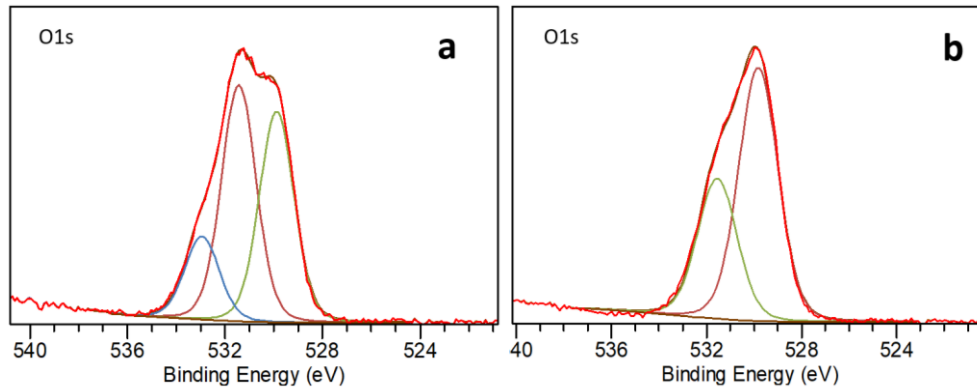


Figure III. 19 Spectres XPS O1s des catalyseurs xerogels XZrTe<sub>2.5</sub> (a) et XZrTe<sub>2.5</sub>H (b)

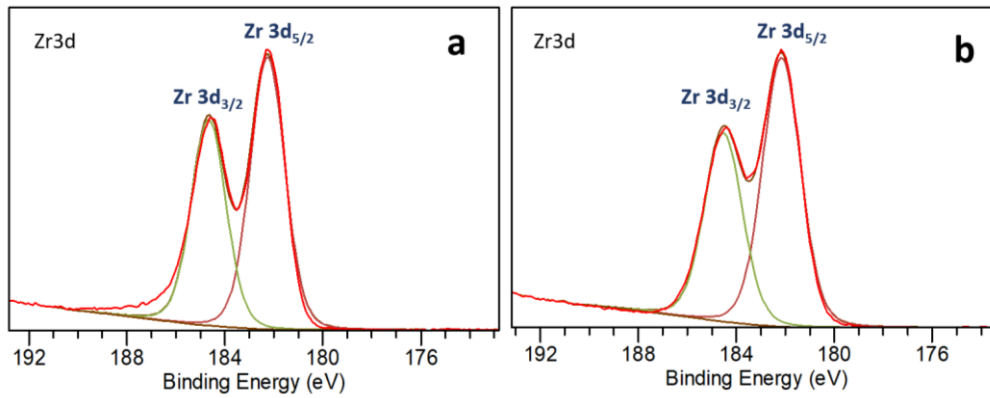


Figure III. 20 Spectres XPS Zr3d des catalyseurs xerogels XZrTe<sub>2.5</sub> (a) et XZrTe<sub>2.5</sub>H (b)

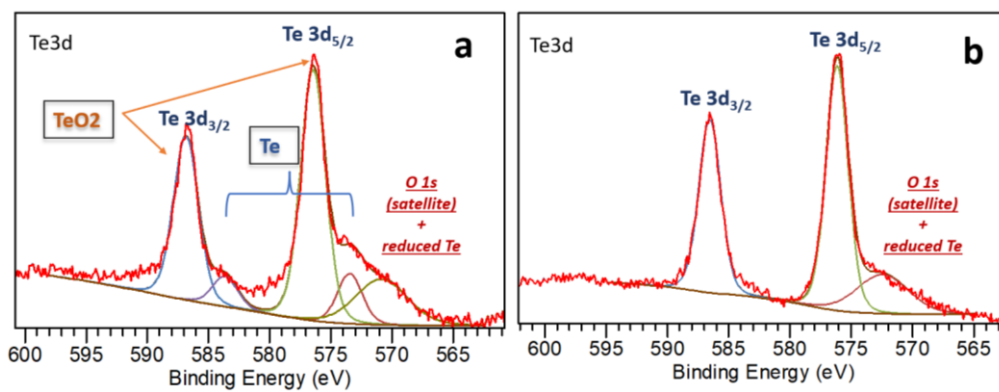


Figure III. 21 Spectres XPS Te3d des catalyseurs xerogels XZrTe<sub>2.5</sub> (a) et XZrTe<sub>2.5</sub>H (b)

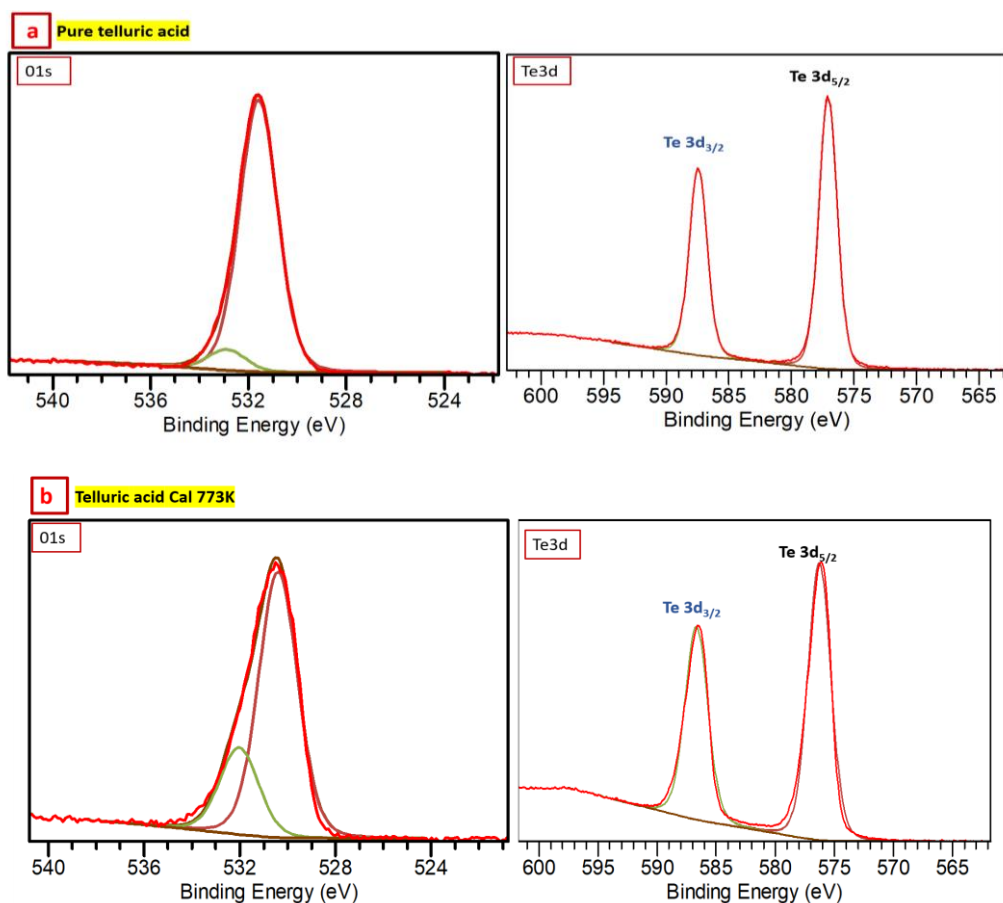


Figure III. 22 Spectres XPS O1s et Te3d de l'acide tellurique pure (a) et calciné à 773K (b)

Tableau III. 8 Energie de liaison des catalyseurs XZrTe<sub>2.5</sub>, XZrTe<sub>2.5</sub>H, Pure Te(OH)<sub>6</sub> et Te(OH)<sub>6</sub> cal 773

Catalyseurs	BE O1s(eV)	BE Cl(eV)	BE Zr3d(eV)	BE Te3d(eV)
<b>XZrTe<sub>2.5</sub></b>	529.9 (39.74%)	284.6(73.27%)	182.3(47.69%)	573.4(4.29%)
	531.4(44.59%)	286.2(15.11%)	184.7(52.31%)	576.4(21.54%)
	533.4(15.67%)	288.6(11.61%)		583.6(3.76%)
				586.8(20.27%)
<b>XZrTe<sub>2.5</sub>H</b>	529.8(64.36%)	284.6(75.01%)	182.2(49.56%)	576.2(23.18%)
	531.5(35.64%)	286.1(11.96%)	184.5(50.44%)	586.5(23.52%)
		288.8(13.03%)		
<b>Pure Te(OH)<sub>6</sub></b>	531.6(92.93%)	284.6(78.1%)	-	577.1(50.8%)
	532.9(7.07%)	286.2(13.7%)		587.5(49.2%)
		288.5(8.1%)		
<b>Te(OH)<sub>6</sub> cal 773</b>	530.4(75.39%)	284.5(66.3%)	-	576.3(49.9%)
	532(24.61%)	285.9(26.6%)		586.7(50.1%)
		288.4(6.9%)		



Tableau III. 9 Composition atomique à la surface des catalyseurs XZrTe<sub>2.5</sub>, XZrTe<sub>2.5</sub>H, Pure Te(OH)<sub>6</sub> et Te(OH)<sub>6</sub> cal 773

<i>Rapport atomique</i>			
<i>Catalyseurs</i>	<i>Te3d/Zr3d<sub>5/2</sub></i>	<i>C1s/Zr3d<sub>5/2</sub></i>	<i>O1s/Zr3d<sub>5/2</sub></i>
XZrTe <sub>2.5</sub>	0.16	5.36	2.6
XZrTe <sub>2.5</sub> H	0.04	1.65	1.81
		<i>C1s/Te3d<sub>5/2</sub></i>	<i>O1s/Te3d<sub>5/2</sub></i>
Pure Te(OH) <sub>6</sub>		3	3.4
Te(OH) <sub>6</sub> cal 773		1.3	1.6

### III - 2 - 5 - 2) Effet de la teneur en acide tellurique sur XZrTe<sub>x</sub>HT

Les spectres XPS haute résolution de O1s, Zr 3d et Te 3d sont présentés sur les fig. III.23, fig. III.24 et fig. III.25 pour XZrH, XZrTe<sub>2.5</sub>H, XZrTe<sub>5</sub>H et XZrTe<sub>10</sub>H respectivement, ainsi leurs énergies de liaisons et la composition atomique à la surface sont présentés sur les tableaux III.10 et III.11.

Pour tous les catalyseurs, le pic C1s est dû à la contamination du carbone par les ligands organiques et le solvant.

Pour le XZrH (fig. III.23.a), le pic de O1s situé à BE autour de 530.1 eV peut être attribué à l'oxygène du réseau ZrO<sub>2</sub> [145,146]. Le pic de O1s situé autour de 531.5 eV peut être attribué au groupe hydroxyle à la surface de la zircone et le pic d'O1s autour de 533.2 eV peut être attribué au groupe hydroxyle plus acide.

Après l'ajout de l'acide tellurique, le pic situé à 533.2 eV diminue radicalement pour XZrTe<sub>2.5</sub>H, ça veut dire qu'il y a une réaction acido-basique qui s'est déroulée entre la zircone et les groupements hydroxyles de la surface. Par la suite, on peut déduire qu'avec une faible teneur en acide tellurique, on neutralise les groupements OH.

L'augmentation de la teneur en acide tellurique fait apparaître le pic de O1s situé à 532.8 eV qui peut être dû à l'acidité de Te(OH)<sub>6</sub>, puisque ils ont la même valeur que celle de Te(OH)<sub>6</sub> pur.

Le spectre Zr 3d de XZrH (fig. III.24.a) est composé de deux pics situés à 182.4 eV pour Zr 3d<sub>5/2</sub> et 184.8 eV pour Zr3d<sub>3/2</sub>. Ces énergies de liaison peuvent être attribuées à l'état d'oxydation du Zr (IV) sous forme d'oxyde de ZrO<sub>2</sub> [146].

Le pic Zr3d<sub>5/2</sub> se déplace légèrement vers une énergie de liaison inférieure à 182.2 eV pour le XZrTe<sub>2.5</sub>H (fig. III.24.b) en raison de l'interaction entre la zircone acide et Te (OH)<sub>6</sub>.

Le pic de Te3d peut être décomposé en deux composantes Te3d<sub>5/2</sub> et Te3d<sub>3/2</sub>. Pour le catalyseur XZrTe<sub>2.5</sub>H (fig. III.25.a), ces pics sont situés respectivement à 576.2 eV et 586.5 eV, qui peuvent être attribués à Te<sup>4+</sup> dans TeO<sub>2</sub> [145].

L'enrichissement en acide tellurique (fig. III.25.b et III.25.c), provoque un glissement d'énergie du pic de Te3d<sub>5/2</sub> de 576.2 eV vers 576.6 eV qui est proche de 577.1 eV de l'acide tellurique pur (fig. III.22.a). De plus, on observe une diminution du pic satellite O1s qui peut être dû à la neutralisation de défaut d'oxygène de la zircone par Te(OH)<sub>6</sub>. Ce pic satellite est un pic supplémentaire apparaît également à côté des faibles énergies de liaison, qui peut être attribué à un satellite O1s et/ou à différents états de liaison de Te réduit [148]. Ce pic a été quantifié avec le pic de O1s.

Pour Te(OH)<sub>6</sub> (fig. III.22.a), Te3d<sub>5/2</sub> est situé à 577.1 eV, attribué à Te<sup>6+</sup> dans TeO<sub>3</sub> ou Te(OH)<sub>6</sub> [145]. Le déplacement vers l'énergie de liaison inférieure pour XZrTe<sub>2.5</sub>H, XZrTe<sub>5</sub>H et XZrTe<sub>10</sub>H est dû à la méthode de préparation qui induit une forte interaction de l'acide tellurique avec la zircone.

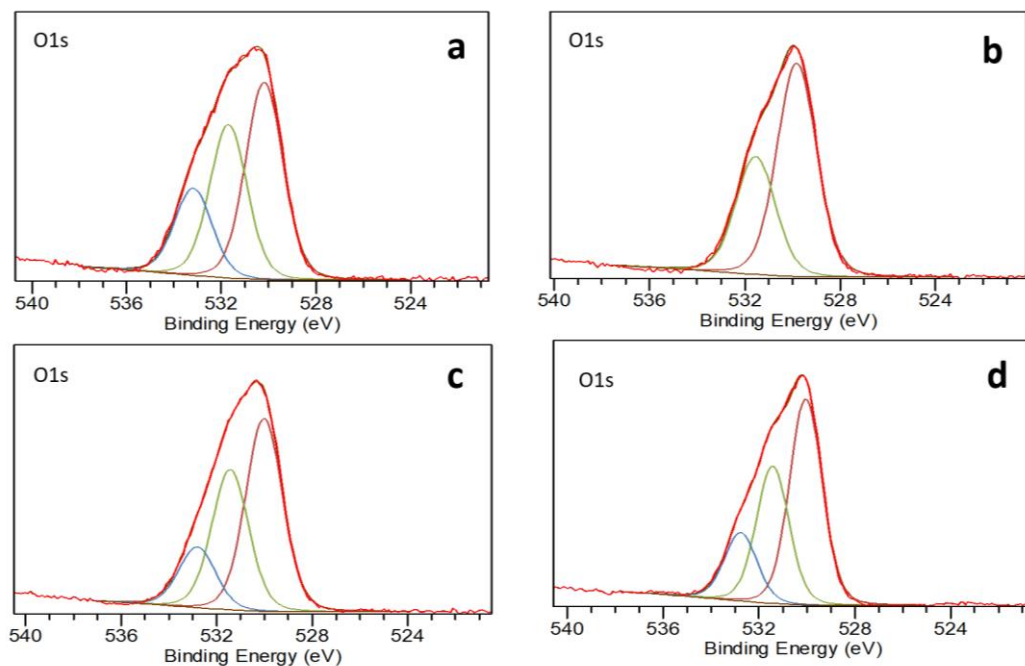


Figure III. 23 Spectres XPS O1s des catalyseurs xerogels XZrH (a), XZrTe<sub>2.5</sub>H (b), XZrTe<sub>5</sub>H (c) et XZrTe<sub>10</sub>H (c)

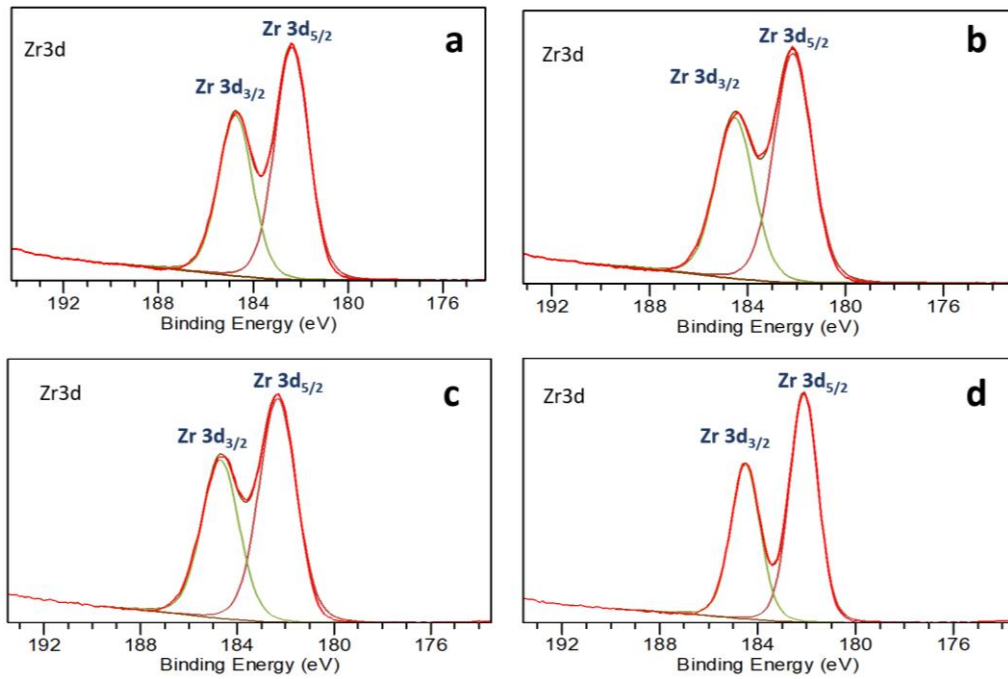


Figure III. 24 Spectres XPS Zr3d des catalyseurs xerogels XZrH (a), XZrTe<sub>2.5</sub>H (b), XZrTe<sub>5</sub>H (c) et XZrTe<sub>10</sub>H (d)

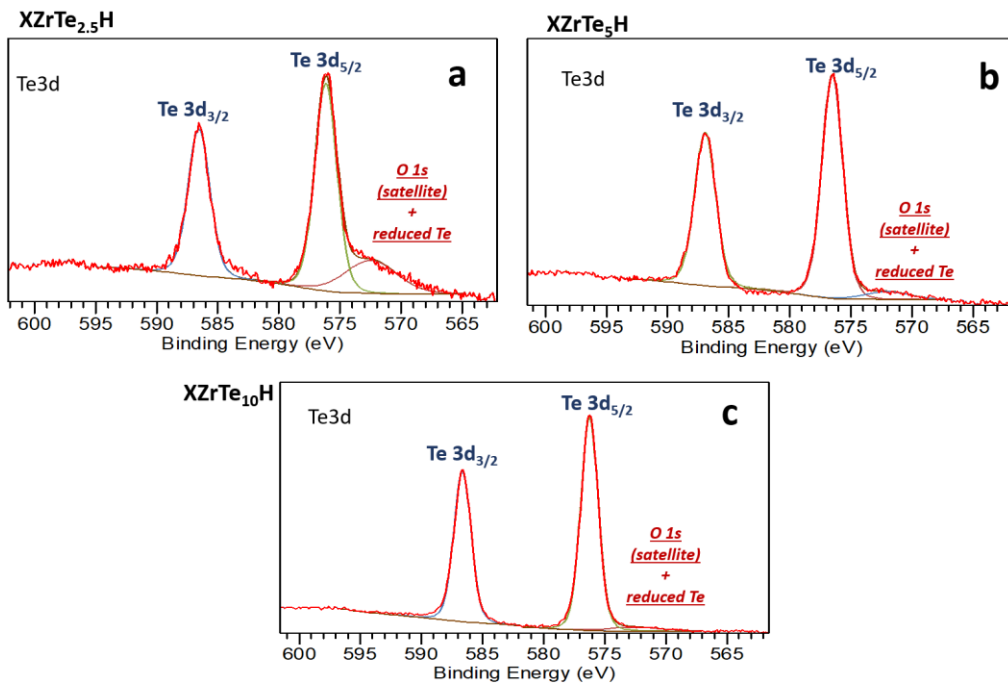


Figure III. 25 Spectres XPS Te3d des catalyseurs xerogels XZrTe<sub>2.5</sub>H (a), XZrTe<sub>5</sub>H (b) et XZrTe<sub>10</sub>H (c)

Tableau III. 10 Energie de liaison des catalyseurs XZrH, XZrTe<sub>2.5</sub>H, XZrTe<sub>2.5</sub>H 773, XZrTe<sub>5</sub>H, XZrTe<sub>10</sub>H, Pure Te(OH)<sub>6</sub> et Te(OH)<sub>6</sub> cal 773

Catalyseurs	BE			
	O1s(eV)	Cl1s(eV)	Zr3d(eV)	Te3d(eV)
XZrH	530.2(45%)	284.6(71.9%)	182.4(49.9%)	-
	531.7(35%)	286.2(17.1%)	184.8(50.0%)	
	533.2(19.9%)	288.8(10.9%)		
XZrTe <sub>2.5</sub> H	529.8(64.36%)	284.6(75.01%)	182.2(49.56%)	576.2(23.18%)
	531.5(35.64%)	286.1(11.96%)	184.5(50.44%)	586.5(23.52%)
		288.8(13.03%)		
XZrTe <sub>5</sub> H	530(48.99%)	284.6(71.44%)	182.3(49.31%)	576.5(40.96%)
	531.4(35.59%)	286(17.42%)	184.7(50.69%)	586.9(40.37%)
	532.8(15.42%)	288.7(11.15%)		
XZrTe <sub>10</sub> H	530.1(50.11%)	284.6(76.04%)	182.1(49.77%)	576.6(42.95%)
	531.4(33.33%)	286(12.35%)	184.5(50.23%)	586.6(43.51%)
	532.8(16.56%)	288.6(11.62%)		

Tableau III. 11 Composition atomique à la surface des catalyseurs XZrH, XZrTe<sub>2.5</sub>H, XZrTe<sub>2.5</sub>H 773, XZrTe<sub>5</sub>H, XZrTe<sub>10</sub>H, Pure Te(OH)<sub>6</sub> et Te(OH)<sub>6</sub> cal 773

Catalyseurs	Rapport atomique		
	Te3d/Zr3d <sub>5/2</sub>	Cl1s/Zr3d <sub>5/2</sub>	O1s/Zr3d <sub>5/2</sub>
XZrH	-	1.57	2
XZrTe <sub>2.5</sub> H	0.04	1.65	1.81
XZrTe <sub>5</sub> H	0.1	2.14	2.24
XZrTe <sub>10</sub> H	0.26	2.98	2.86

### III - 2 - 5 - 3) Effet de la calcination sur XZrTe<sub>x</sub>HT

Les spectres XPS haute résolution de O1s, Zr 3d et Te 3d sont présentés sur les fig. III.26, fig. III.27 et fig. III.28 pour XZrTe<sub>2.5</sub>H et XZrTe<sub>2.5</sub>H 773 respectivement, ainsi leurs énergies de liaisons et la composition atomique à la surface sont présentés sur les tableaux III.12 et III.13.

Les résultats montrent qu'après calcination de XZrTe<sub>2.5</sub>H à 773K, que Te3d<sub>5/2</sub> et Te3d<sub>3/2</sub> sont divisés en deux contributions distinctes à (573.4 eV ; 576.2 eV) et (583.7 eV ; 586.6 eV) (Fig. III.28.b).

Le pic situé à 573.4 eV peut être attribué au tellure sous forme métallique [147], et le pic situé à 576.2 eV peut être attribué au TeO<sub>2</sub> [147]. Par ailleurs, on remarque également qu'il n'y a pas un déplacement chimique et le pic reste toujours situé à 576.2 eV, c'est-à-dire le tellure est toujours en forte interaction avec le zirconium.

Lors de la calcination du catalyseur XZrTe<sub>2.5</sub>H à 773K, on observe la croissance d'un pic situé à 573.4 eV relatif au tellure sous forme métallique (figure III.28.b). Après calcination, on

obtient de 23.4% de tellures sous forme réduites (tableau III.12). De plus, on remarque une diminution de l'intensité du pic O1s situé à 531.5 eV (figure III.26.b).

Pour les spectres des catalyseurs (fig. III.28.a et III.28.b), un pic supplémentaire apparaît également à côté des faibles énergies de liaison, qui peut être attribué à un satellite O1s et/ou à différents états de liaison de Te réduit [148]. Ce pic a été quantifié avec le pic de O1s. Ce résultat est en accord avec le diagramme de phase du système Te-O à 101 kPa qui montre la coexistence du tellure métallique et de l'oxyde [149]. La ségrégation du  $ZrO_2$  et du Te a déjà été observée avec l'oxydation des alliages ZrTe [147].

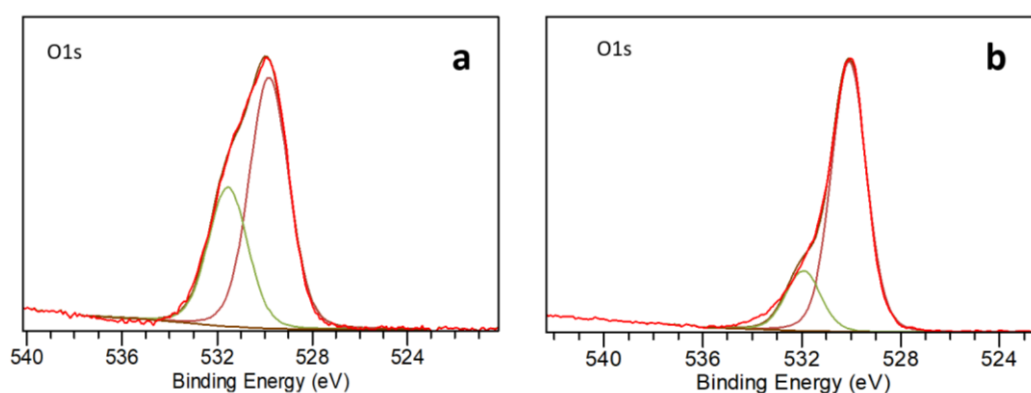


Figure III. 26 Spectres XPS O1s des catalyseurs xerogels XZrTe2.5H (a) et XZrTe2.5H 773 (b)

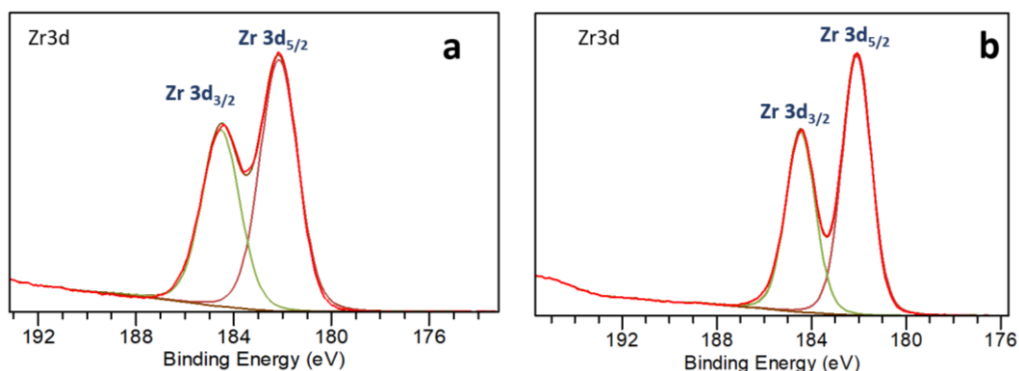


Figure III. 27 Spectres XPS Zr3d des catalyseurs xerogels XZrTe2.5H (a) et XZrTe2.5H 773 (b)

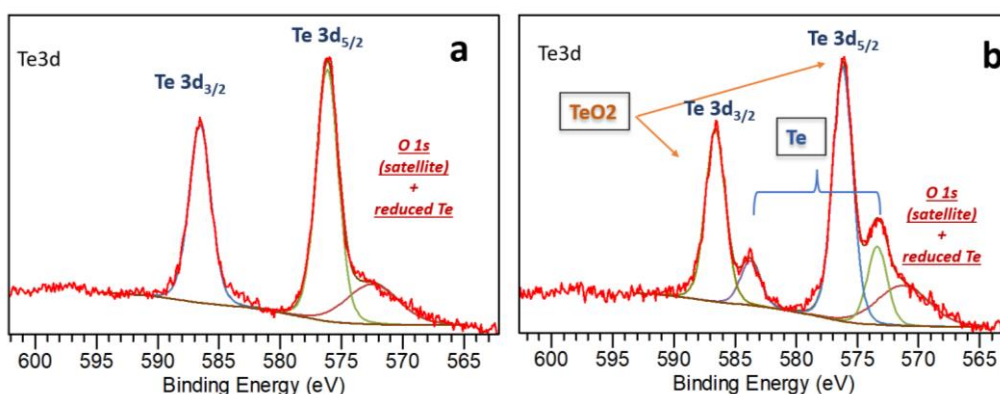


Figure III. 28 Spectres XPS Te3d des catalyseurs xerogels XZrTe<sub>2.5</sub>H (a) et XZrTe<sub>2.5</sub>H 773 (b)

Tableau III. 12 Energie de liaison des catalyseurs XZrTe<sub>2.5</sub>H et XZrTe<sub>2.5</sub>H 773

Catalyseurs	BE		BE	
	O1s(eV)	Cl1s(eV)	Zr3d(eV)	Te3d(eV)
XZrTe <sub>2.5</sub> H	529.8(64.36%)	284.6(75.01%)	182.2(49.56%)	576.2(23.18%)
	531.5(35.64%)	286.1(11.96%)	184.5(50.44%)	586.5(23.52%)
		288.8(13.03%)		
XZrTe <sub>2.5</sub> H 773	530.1(81.88%)	284.6(79.36%)	182.1(49.81%)	573.4(6.08%)
	531.9(18.12%)	286.2(11.21%)	184.5(50.19%)	576.2(19.75%)
		288.8(9.43%)		583.8(4.92%)
				586.6(18.95%)

Les résultats réunis dans le tableau III.13 montrent que le rapport atomique (Te3d / Zr3d) double pratiquement par rapport à la valeur théorique, ce qui confirme l'analyse élémentaire EDX pour ces échantillons.

Tableau III. 13 Composition atomique à la surface des catalyseurs XZrTe<sub>2.5</sub>H, XZrTe<sub>2.5</sub>H 773

Catalyseurs	Rapport atomique		
	Te3d/Zr3d <sub>5/2</sub>	Cl1s/Zr3d <sub>5/2</sub>	O1s/Zr3d <sub>5/2</sub>
XZrTe <sub>2.5</sub> H	0.04	1.65	1.81
XZrTe <sub>2.5</sub> H 773	0.04	0.87	1.64

#### III - 2 - 5 - 4) Effet du mode de séchage

Les spectres XPS de O1s, Zr 3d et Te 3d sont présentés sur les fig. III.29, fig. III.30 et fig. III.31 pour XZrTe<sub>2.5</sub>H et AZrTe<sub>2.5</sub>H, ainsi leurs énergies de liaisons et la composition atomique à la surface sont présentés sur les tableaux III.14 et III.15.

La comparaison des compositions atomiques à la surface a démontré que le pic situé à 532.4 eV relatif à O1s réapparaît de nouveau et qui peut être dû à l'acidité de Te(OH)<sub>6</sub>.

Par ailleurs, le séchage sous les conditions supercritique conduit à la division de  $\text{Te}3d_{5/2}$  et  $\text{Te}3d_{3/2}$  en deux contributions distinctes à (573.1 eV ; 576.3 eV) et (583.6 eV ; 586.7 eV) (fig. III.31.b). Le premier pic peut être attribué au tellure sous forme métallique et le second au  $\text{TeO}_2$ . le séchage sous les conditions supercritique provoque un léger glissement d'énergie du pic de  $\text{Te}3d_{5/2}$  de 576.2 eV (fig. III.31.a) vers 576.3 eV (fig. III.31.b) qui est plus proche de 577.1 eV de l'acide tellurique pur (fig. III.22.a).

On peut déduire que le changement de la méthode de séchage provoque 25% de tellures sous forme réduites.

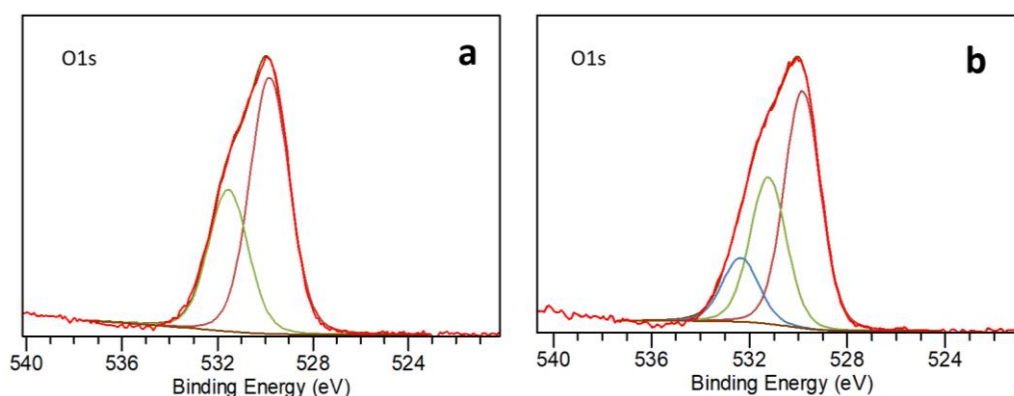


Figure III. 29 Spectres XPS O1s des catalyseurs XZrTe2.5H (a) et AZrTe2.5H (b)

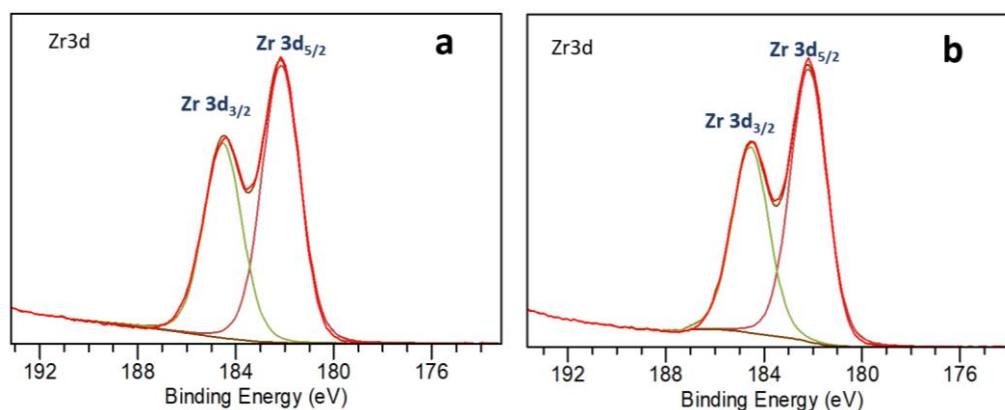


Figure III. 30 Spectres XPS Zr3d des catalyseurs XZrTe2.5H (a) et AZrTe2.5H (b)

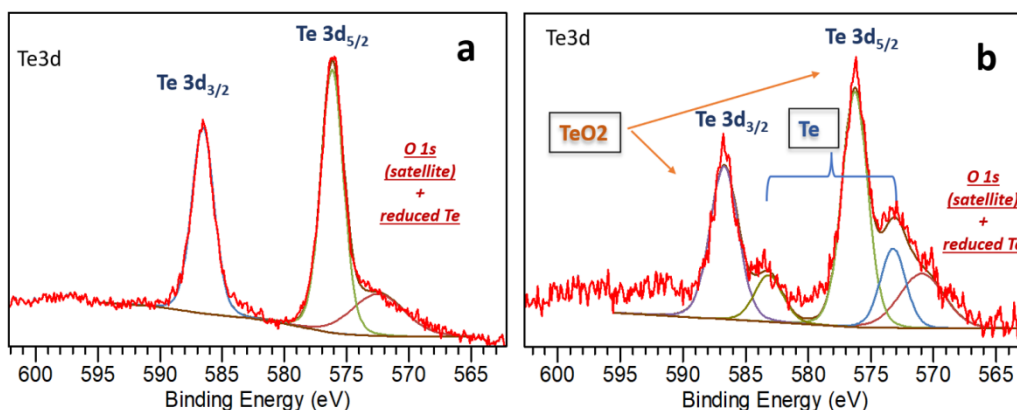


Figure III. 31 Spectres XPS Te3d des catalyseurs XZrTe<sub>2.5</sub>H (a) et AZrTe<sub>2.5</sub>H (b)

Tableau III. 14 Energie de liaison des catalyseurs XZrTe<sub>2.5</sub>H et AZrTe<sub>2.5</sub>H

Catalyseurs	BE	BE	BE	BE
	O1s(eV)	Cl1s(eV)	Zr3d(eV)	Te3d(eV)
<b>XZrTe<sub>2.5</sub>H</b>	529.8(64.36%)	284.6(75.01%)	182.2(49.56%)	576.2(23.18%)
	531.5(35.64%)	286.1(11.96%)	184.5(50.44%)	586.5(23.52%)
		288.8(13.03%)		
<b>AZrTe<sub>2.5</sub>H</b>	529.8(52.97%)	284.6(76.99%)	182.2(50.32%)	576.3(19.19%)
	531.2(32.77%)	285.9(14.35%)	184.6(49.68%)	573.2(6.48%)
	532.4(14.26%)	288.7(8.66%)		586.7(19.85%)
				583.2(6.04%)

L'étude des résultats rassemblés dans le tableau III.15 montrent que le rapport atomique (Te3d / Zr3d) est pratiquement égal à la valeur théorique pour l'échantillon AZrTe<sub>2.5</sub>H contrairement à XZrTe<sub>2.5</sub>H.

On note également d'après le tableau III.15, que le rapport atomique du carbone a doublé pratiquement pour AZrTe<sub>2.5</sub>H.

Tableau III. 15 Composition atomique à la surface des catalyseurs XZrTe<sub>2.5</sub>H et AZrTe<sub>2.5</sub>H

Catalyseurs	Rapport atomique		
	Te3d/Zr3d <sub>5/2</sub>	Cl1s/Zr3d <sub>5/2</sub>	O1s/Zr3d <sub>5/2</sub>
<b>XZrTe<sub>2.5</sub>H</b>	0.04	1.65	1.81
<b>AZrTe<sub>2.5</sub>H</b>	0.018	2.79	1.86



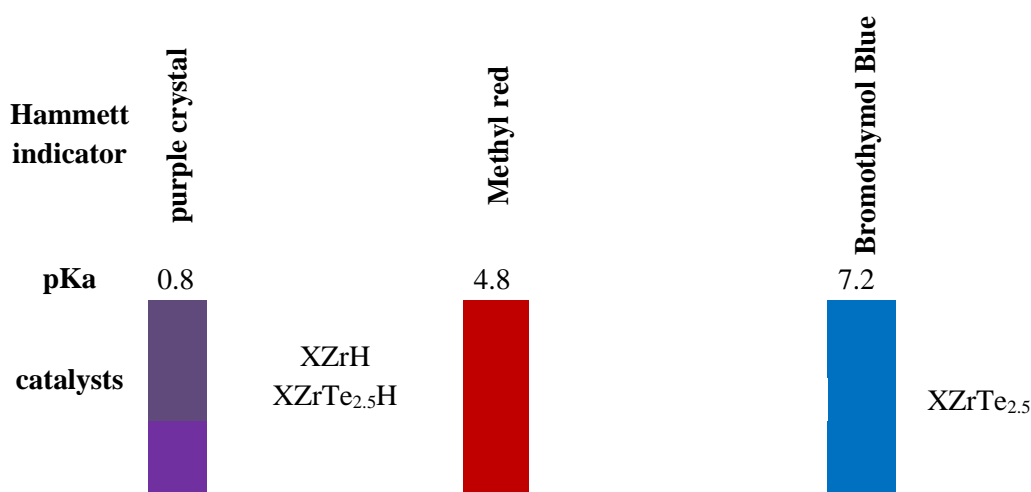
### III - 2 - 6) Etude de l'acidité de la surface

La faible tenue des catalyseurs séchés aux conditions de préparation dans le cas de la TPD de l'ammoniac ou de l'étude de l'adsorption de la pyridine, nous a amené à choisir de mesurer l'acidité des catalyseurs par la méthode des indicateurs de Hammett et la méthode électrochimique (cf introduction).

#### III - 2 - 6 - 1) Effet de l'ajout de l'acide nitrique sur XZrTe<sub>x</sub>HT

Les résultats des tests d'indicateur Hammett sont présentés sur le tableau III.16. Ils montrent que l'ajout d'acide nitrique dans l'étape de gélification améliore l'acidité du matériau. En fait la fonction de Hammett H<sub>0</sub> de XZrTe<sub>2.5</sub> passe de H<sub>0</sub> > 7.2 à 0.8 ≤ H<sub>0</sub> ≤ 4.2.

Tableau III. 16 Test d'acidité par les indicateurs d'Hammett de la surface des catalyseurs xérogel XZrH, XZrTe<sub>2.5</sub> et XZrTe<sub>2.5</sub>H



Le potentiel d'électrode initial (E<sub>i</sub>) et la quantité calculée des sites acides (mmol/g) des catalyseurs XZrTe<sub>2.5</sub>, XZrH et XZrTe<sub>2.5</sub>H sont énumérés dans le tableau III.17.

Les résultats révèlent que la zircone dopée par l'acide tellurique passe d'un catalyseur contenant des sites acides très faibles à un catalyseur ayant des sites acides forts avec une quantité d'acidité croissante lorsque l'acide nitrique est ajouté dans l'étape de gélification.

Selon les résultats de la caractérisation qui montrent une modification importante de la texture et de la structure du catalyseur, la diminution de l'acidité du catalyseur est évidente.

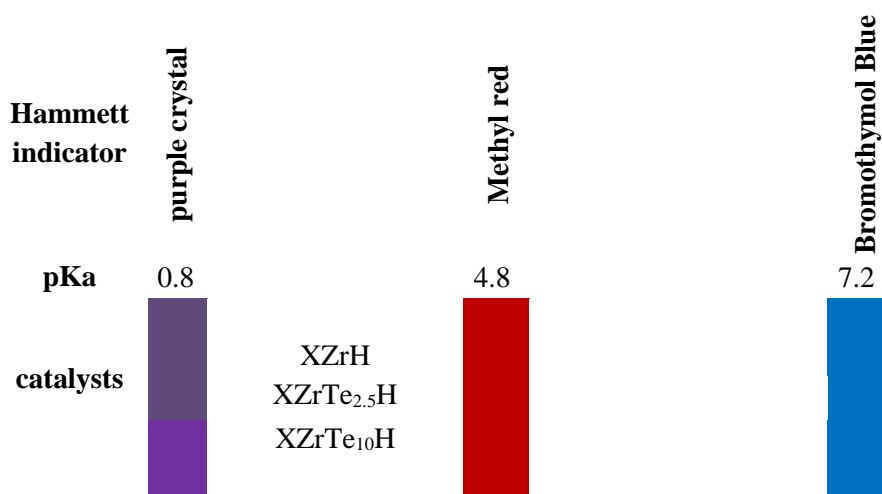
Tableau III. 17 Acidité de surface qualitative et quantitative des catalyseurs xerogels XZrTe<sub>2.5</sub>, XZrH et XZrTe<sub>2.5</sub>H

Catalyseurs	Ei (mV)	Quantité d'acide (mmol/g)
XZrTe <sub>2.5</sub>	-130	0.6
XZrH	80	0.7
XZrTe <sub>2.5</sub> H	56	1

### III - 2 - 6 - 2) Effet de la teneur en acide tellurique sur XZrTe<sub>x</sub>HT

Les résultats des tests d'indicateur Hammett des catalyseurs XZrH, XZrTe<sub>2.5</sub>H, XZrTe<sub>10</sub>H sont présentés sur le tableau III.18. Les résultats de couleur qualitatifs des indicateurs de Hammett montrent que l'enrichissement du catalyseur en acide tellurique de 0.025 à 0.1 ne semble pas modifier l'acidité du catalyseur et la fonction HO reste dans la plage de 0.8 à 4.8.

Tableau III. 18 Test d'acidité par les indicateurs d'Hammett de la surface des catalyseurs xerogels XZrH, XZrTe<sub>2.5</sub>H et XZrTe<sub>10</sub>H



Le potentiel d'électrode initial (Ei) et la quantité calculée des sites acides (mmol/g) des catalyseurs XZrH, XZrTe<sub>2.5</sub>H, XZrTe<sub>5</sub>H et XZrTe<sub>10</sub>H sont présentés dans le tableau III.19.

Les résultats révèlent que la quantité d'acide reste pratiquement la même avec l'enrichissement du catalyseur en acide tellurique. Il semble que l'acide tellurique faible (pKa<sub>1</sub> = 7.7; pKa<sub>2</sub> = 11) ne change pas le type d'acidité du catalyseur même si sa quantité est doublée. Le potentiel initial et la quantité d'acidité de surface montrent que le type d'acidité n'a pas changé, le catalyseur contient toujours des sites acides forts mais le potentiel initial diminue, reflétant que la force moyenne des sites acides du catalyseur varie.

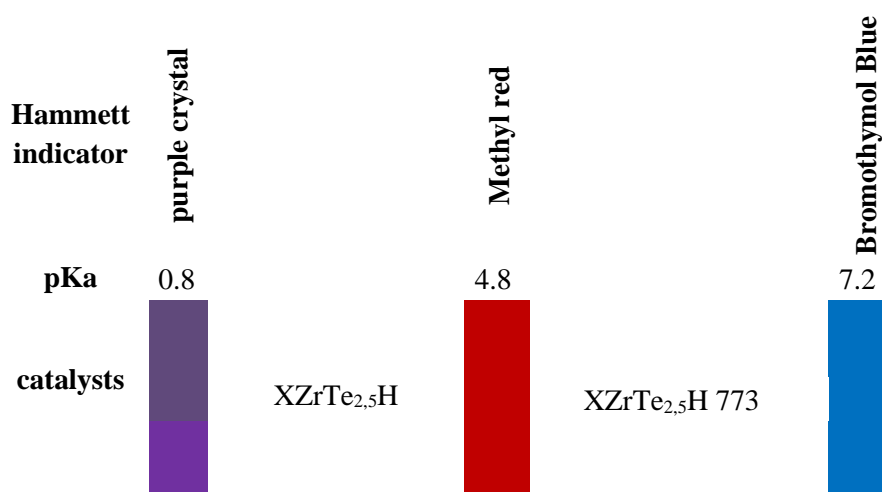
Tableau III. 19 Acidité de surface qualitative et quantitative des catalyseurs xerogels XZrTe<sub>2.5</sub>, XZrH, XZrTe<sub>2.5</sub>H, XZrTe<sub>5</sub>H, XZrTe<sub>10</sub>H

Catalyseurs	Ei (mV)	Quantité d'acide (mmol/g)
XZrH	80	0.7
XZrTe <sub>2.5</sub> H	56	1
XZrTe <sub>5</sub> H	17	0.7
XZrTe <sub>10</sub> H	11	0.7

### III - 2 - 6 - 3) Effet de la calcination sur XZrTe<sub>x</sub>HT

Les résultats des tests d'indicateur Hammett des catalyseurs XZrTe<sub>2.5</sub>H et XZrTe<sub>2.5</sub>H 773 sont présentés sur le tableau III.20. Ils montrent que la calcination à 773 K diminue l'acidité du matériau. En fait la fonction de Hammett H<sub>0</sub> de XZrTe<sub>2.5</sub>H passe de  $0.8 \leq H_0 \leq 4.8$  à  $4.8 \leq H_0 \leq 7.2$  après calcination.

Tableau III. 20 Test d'acidité par les indicateurs d'Hammett de la surface des catalyseurs xerogels XZrTe<sub>2.5</sub>H et XZrTe<sub>2.5</sub>H 773



Le potentiel d'électrode initial (Ei) et la quantité calculée des sites acides (mmol/g) des catalyseurs XZrTe<sub>2.5</sub>H et XZrTe<sub>2.5</sub>H 773 sont présentés dans le tableau III.21.

Les résultats révèlent que la force de l'acidité du catalyseur et le nombre total de sites acides déterminés par la méthode de titrage potentiométrique diminuent considérablement lorsque le catalyseur est calciné à 773 K.

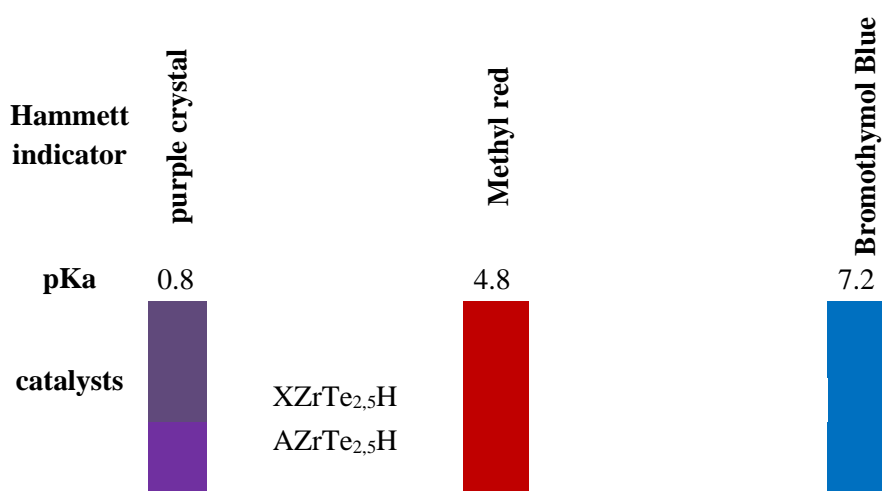
Tableau III. 21 Test d'acidité par les indicateurs d'Hammett de la surface des catalyseurs xerogels XZrTe<sub>2,5</sub>H et XZrTe<sub>2,5</sub>H 773

Catalyseurs	Ei (mV)	Quantité d'acide (mmol/g)
XZrTe <sub>2,5</sub> H	56	1
XZrTe <sub>2,5</sub> H 773	-19	0.5

#### III - 2 - 6 - 4) Effet du mode de séchage

Les résultats des tests d'indicateur Hammett sont présentés sur le tableau III.22. Ils montrent que la méthode de séchage ne semble pas modifier l'acidité du catalyseur et la fonction HO reste dans la plage de 0.8 à 4.8.

Tableau III. 22 Test d'acidité par les indicateurs d'Hammett de la surface des catalyseurs xerogels XZrTe<sub>2,5</sub>H et AZrTe<sub>2,5</sub>H



Le potentiel d'électrode initial (Ei) et la quantité calculée des sites acides (mmol/g) des catalyseurs XZrTe<sub>2,5</sub>H et AZrTe<sub>2,5</sub>H sont énumérés dans le tableau III.23.

Les résultats révèlent que le changement de la méthode de séchage pour la zircone dopée par l'acide tellurique en présence de HNO<sub>3</sub> provoque la diminution de la quantité d'acide, mais il ne change pas le type d'acidité du catalyseur.

Le potentiel initial et la quantité d'acidité de surface montrent que le type d'acidité n'a pas changé, le catalyseur contient toujours des sites acides forts mais le potentiel initial diminue, reflétant que la force moyenne des sites acides du catalyseur varie.

Tableau III. 23 Acidité de surface qualitative et quantitative des catalyseurs xerogels XZrTe<sub>2.5</sub>H et AZrTe<sub>2.5</sub>H

Catalyseurs	Ei (mV)	Quantité d'acide (mmol/g)
XZrTe <sub>2.5</sub> H	56	1
AZrTe <sub>2.5</sub> H	10	0.6

### III - 3) Etude de l'effet de support : XAlTe<sub>2.5</sub>HT

#### III - 3 - 1) Etude comparative structurale par DRX

Les diffractogrammes de XZrTe<sub>2.5</sub>H, XZrTe<sub>2.5</sub>H 773K, XAlH, XAlTe<sub>2.5</sub>H et XAlTe<sub>2.5</sub>H 773K sont présentés sur la figure III.32.

La zircone dopée par l'acide tellurique a une structure amorphe et la calcination à 773K développe la phase tétragonale de ZrO<sub>2</sub>, confirmé par la présence de pics à  $2\theta = 30^\circ$ ,  $35^\circ$ ,  $50^\circ$ ,  $60^\circ$  et  $62^\circ$ . Cependant l'alumine dopée par le même acide présente une phase bohémite (AlOOH), ainsi la calcination à 773K développe légèrement cette phase, prouvée par la présence des pics situés à  $2\theta = 12^\circ$ ,  $24^\circ$ .

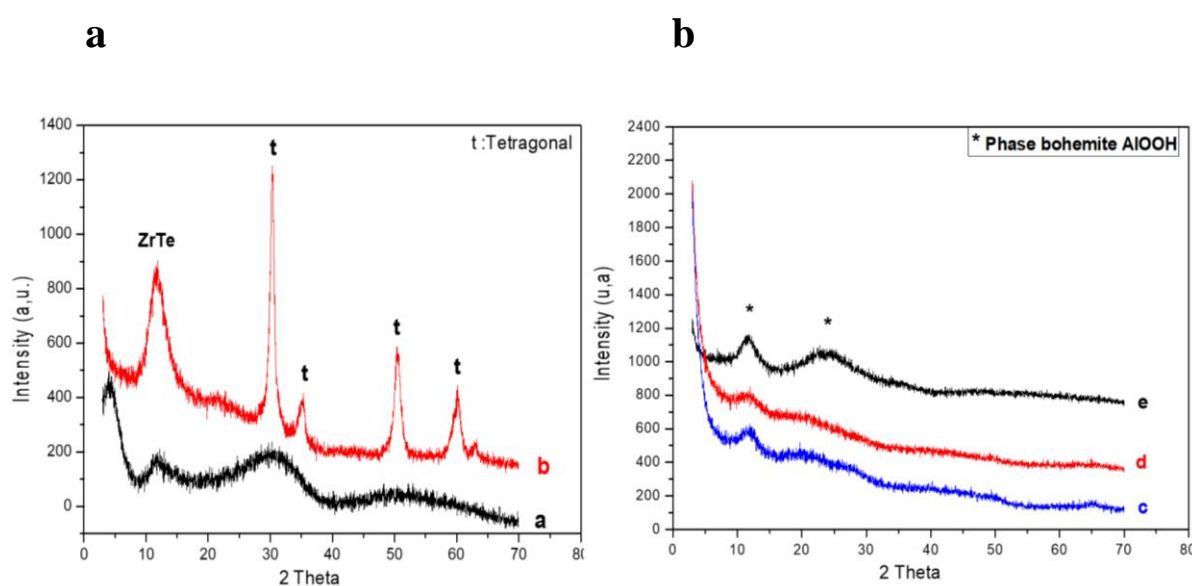


Figure III. 32 Diffractogrammes de RX des xerogels XZrTe<sub>2.5</sub>H (a), XZrTe<sub>2.5</sub>H 773K (b), XAlH (c), XAlTe<sub>2.5</sub>H (d) et XAlTe<sub>2.5</sub>H 773K (e)

### III - 3 - 2) Etude comparative texturale BET

Les isothermes d'adsorption-désorption de N<sub>2</sub> des catalyseurs XZrTe<sub>2.5</sub>H, XZrTe<sub>2.5</sub>H 773, XAlTe<sub>2.5</sub>H et XAlTe<sub>2.5</sub>H 773 et leurs distributions poreuses sont présentés dans les figures III.33 et III.34.

La zircone et l'alumine dopée par l'acide tellurique ont chacune le même type IV d'isotherme d'adsorption-désorption selon la classification de l'IUPAC. Ceci indique que les solides sont mésoporeux. Les boucles d'hystérésis des deux matériaux sont du type H3. Ceci est attribué aux pores ouverts en forme de fente observés pour les agrégats non rigides ou les particules en forme de plaques.

L'alumine dopée par l'acide tellurique a une surface spécifique plus développée que la zircone acidifiée d'un facteur d'environ 1.8, et un volume poreux plus de trois fois supérieur.

La calcination des deux oxydes acidifiés à 773K entraîne une diminution considérable des surfaces spécifiques mais ne modifie pas le comportement des isothermes d'adsorption-désorption (fig. III.34).

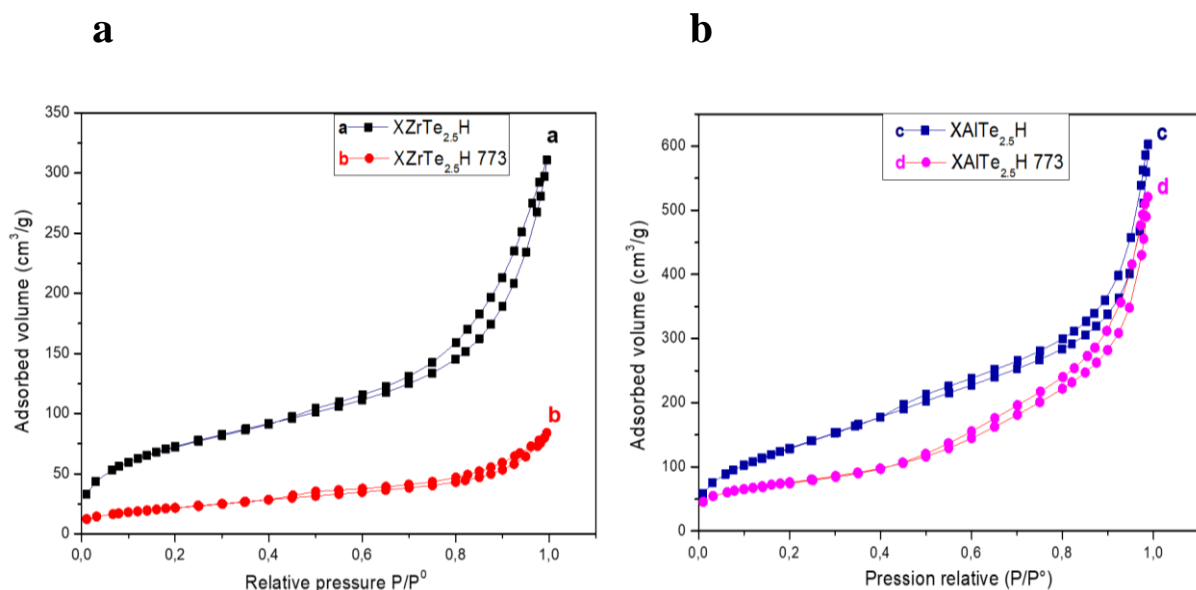


Figure III. 33 Isothermes d'adsorption-désorption de N<sub>2</sub> des xerogels XZrTe<sub>2.5</sub>H (a), XZrTe<sub>2.5</sub>H 773 (b), XAlTe<sub>2.5</sub>H (c) et XAlTe<sub>2.5</sub>H 773 (d)

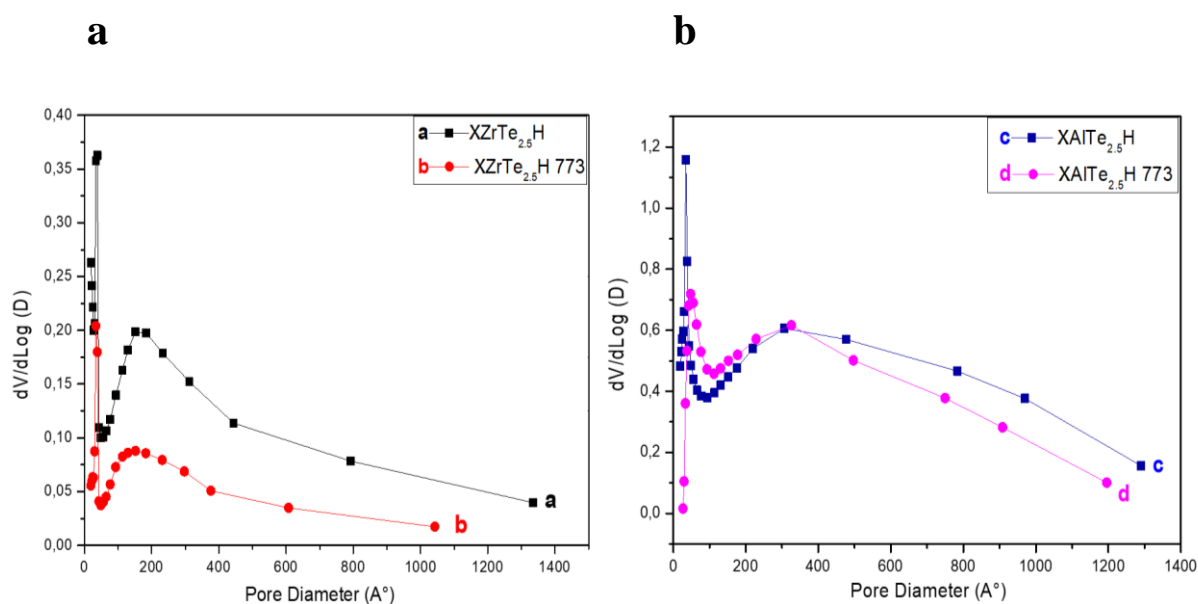


Figure III. 34 Distribution poreuse des xerogels XZrTe<sub>2.5</sub>H (a), XZrTe<sub>2.5</sub>H 773 (b), XAlTe<sub>2.5</sub>H (c) et XAlTe<sub>2.5</sub>H 773 (d)

Tableau III. 24 Propriétés texturales des catalyseurs XZrTe<sub>2.5</sub>H, XZrTe<sub>2.5</sub>H 773K, XAlTe<sub>2.5</sub>H et XAlTe<sub>2.5</sub>H 773

Catalyseurs	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	Volume des pores ( $cm^3/g$ )	Taille macroporeuse moyenne (Å)	Taille mésoporeuse moyenne (Å) (Intergranulaire et Intragranulaire)	
				Mésopores de type 1	Mésopores de type 2
XZrTe <sub>2.5</sub> H	269	0.3	-	44	168
XZrTe <sub>2.5</sub> H 773	79	0.12	-	32	158
XAlTe <sub>2.5</sub> H	489	0.96	-	40	304
XAlTe <sub>2.5</sub> H 773	270	0.81	-	51	331

### III - 3 - 3) Etude comparative par XPS

Les spectres XPS haute résolution de O1s, Zr 3d, Al 2p et Te 3d sont présentés sur les fig. III.35, fig. III.36 et fig. III.37 pour XZrTe<sub>2.5</sub>H et XAlTe<sub>2.5</sub>H respectivement, ainsi leurs énergies de liaisons et la composition atomique à la surface sont présentés sur les tableaux III.25 et III.26.

Le pic de O1s situé autour de 533.2 eV et qui peut être attribué au groupe hydroxyle plus acide diminue radicalement pour XZrTe<sub>2.5</sub>H après l'ajout de l'acide tellurique (fig. III.35.a). Bien que, on remarque sa présence pour XAlTe<sub>2.5</sub>H (fig. III.35.b).

Le changement du support (fig. III.37.a et III.37.b), provoque un glissement d'énergie du pic de Te3d<sub>5/2</sub> de 576.2 eV vers 576.7 eV qui est proche de 577.1 eV de l'acide tellurique pur (fig. III.22.a). On déduit qu'il y a une forte interaction entre l'acide tellurique et la zircone par rapport

à l'alumine qui est dû principalement aux défauts d'oxygène de la zirconie qui est beaucoup moins pour l'alumine.

Cette forte interaction entre l'acide tellurique et la zirconie contre l'acide tellurique et l'alumine, est confirmée par le déplacement du pic de  $\text{Te}3d_{3/2}$  situé à 586.5 eV de  $\text{XZrTe}_{2.5}\text{H}$  (fig. III.37.a) qui peut être relative à  $\text{Te}^{4+}$  dans  $\text{TeO}_2$  vers une énergie plus élevée égale à 587.1 eV (fig. III.37.b) et qui est proche à celle de l'acide tellurique pur (fig. III.22.a).

Ce déplacement des pics vers des énergies de liaison inférieure est dû à la méthode de préparation qui induit une forte interaction entre l'acide tellurique et la zirconie par rapport à l'alumine.

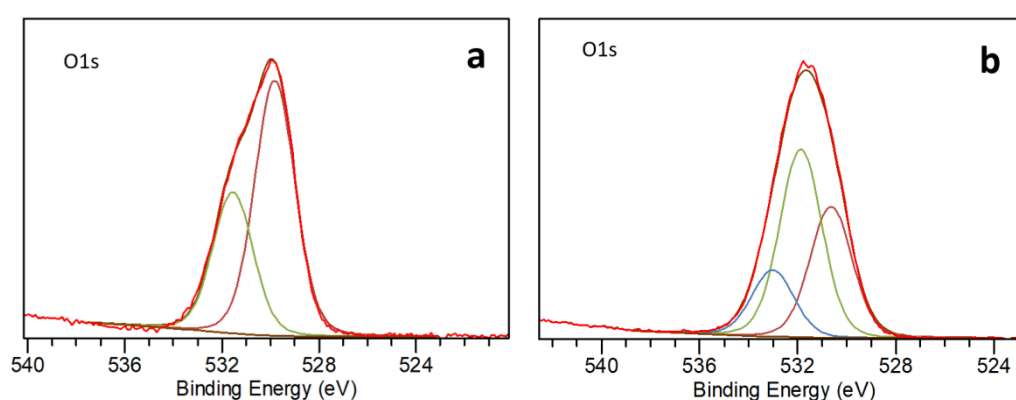


Figure III. 35 Spectres XPS O1s des catalyseurs xerogels  $\text{XZrTe}_{2.5}\text{H}$  (a) et  $\text{XAlTe}_{2.5}\text{H}$  (b)

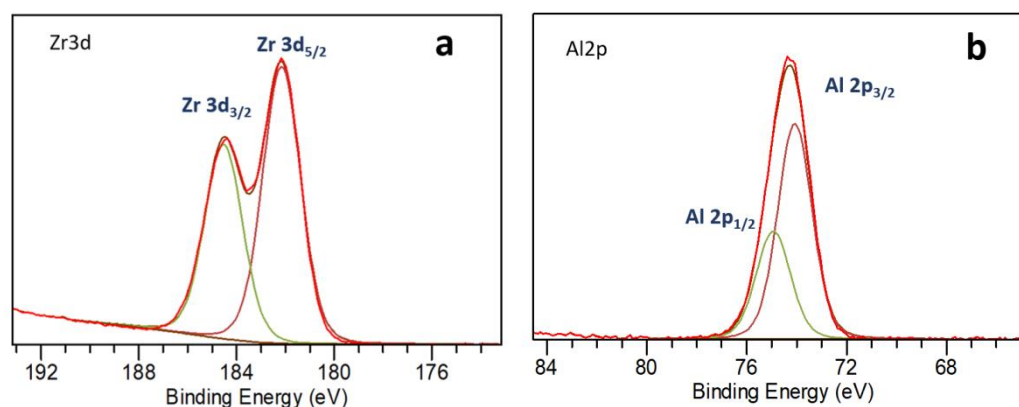


Figure III. 36 Spectre XPS Zr3d du catalyseur xerogels  $\text{XZrTe}_{2.5}\text{H}$  (a) et spectre XPS Al2p de  $\text{XAlTe}_{2.5}\text{H}$  (b)



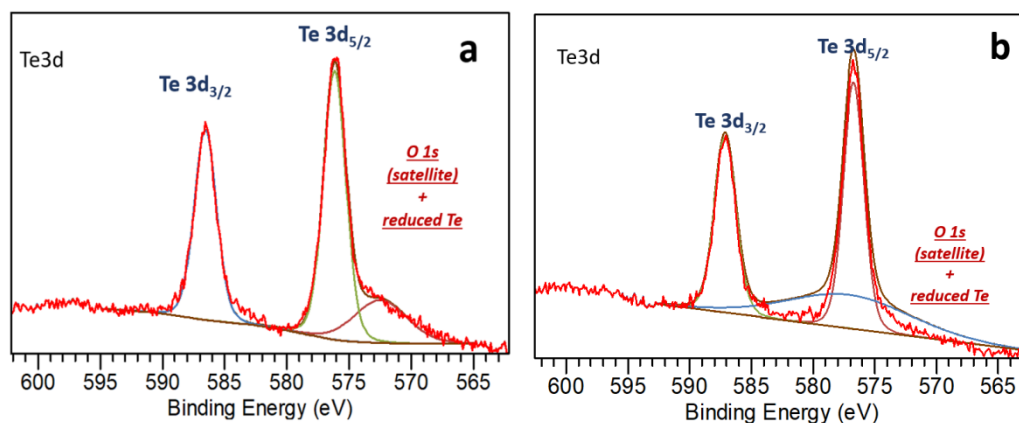


Figure III. 37 Spectres XPS Te3d des catalyseurs xerogels XZrTe<sub>2.5</sub>H (a) et XAlTe<sub>2.5</sub>H (b)

Tableau III. 25 Energie de liaison des catalyseurs xerogels XZrTe<sub>2.5</sub>H et XAlTe<sub>2.5</sub>H

Catalyseurs	BE	BE	BE	BE
	O1s(eV)	C1s(eV)	Zr3d(eV)	Te3d(eV)
XZrH	530.2(45%)	284.6(71.9%)	182.4(49.9%)	-
	531.7(35%)	286.2(17.1%)	184.8(50.0%)	
	533.2(19.9%)	288.8(10.9%)		
XZrTe <sub>2.5</sub> H	529.8(64.36%)	284.6(75.01%)	182.2(49.56%)	576.2(23.18%)
	531.5(35.64%)	286.1(11.96%)	184.5(50.44%)	586.5(23.52%)
		288.8(13.03%)		
Catalyseurs	BE	BE	BE	BE
	O1s(eV)	C1s(eV)	Al2p(eV)	Te3d(eV)
XAlH	532(71.32%)	284.6(76.9%)	74.5(74.4%)	-
	532.8(28.7%)	286.1(14.39%)	75.4(25.6%)	
		288.6(8.65%)		
XAlTe <sub>2.5</sub> H	530.6(34.1%)	284.6(76.3%)	74.1(50.4%)	576.7(14.4%)
	531.9(48.8%)	286.1(15.1%)	74.9(49.6%)	587.1(15.4%)
	533(17.2%)	288.6(8.6%)		

L'étude des résultats rassemblés dans le tableau III.26 montrent que le rapport atomique (Te3d / Al2p) pour XAlTe<sub>2.5</sub>H reste pratiquement égal à la même valeur par rapport à celle calculée théoriquement, contrairement pour XZrTe<sub>2.5</sub>H ou son rapport atomique (Te3d / Zr3d) est doublé.

Tableau III. 26 Composition atomique à la surface des catalyseurs xerogels XZrTe<sub>2.5</sub>H et XAlTe<sub>2.5</sub>H

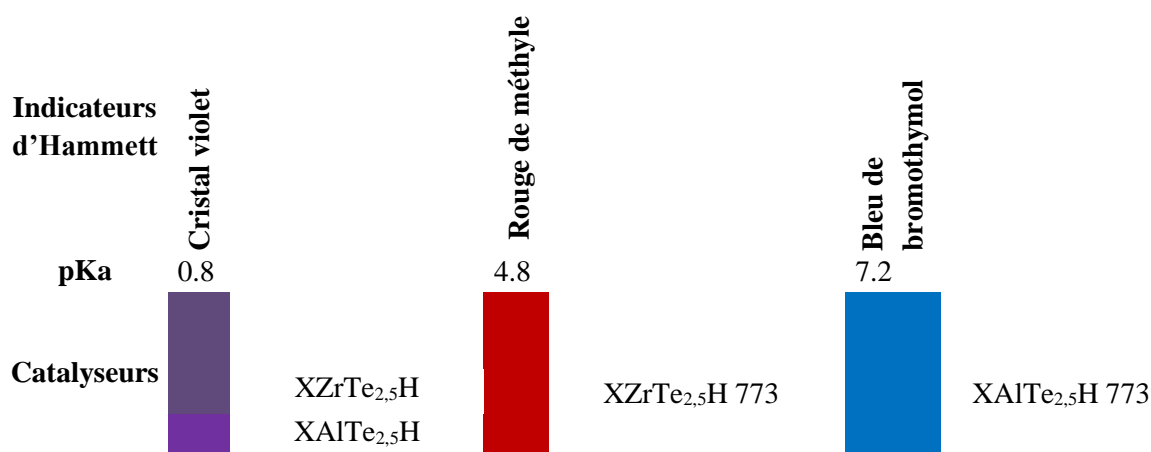
Catalyseurs	Rapport atomique		
	Te3d/Zr3d <sub>5/2</sub>	C1s/Zr3d <sub>5/2</sub>	O1s/Zr3d <sub>5/2</sub>
XZrTe <sub>2.5</sub> H	0.04	1.65	1.81
Catalyseurs	Te3d/Al2p	C1s/Al2p	O1s/ Al2p
	XAlTe <sub>2.5</sub> H	0.023	2.26

### III - 3 - 4) Etude comparative de l'acidité de la surface

Les résultats du test d'acidité par les indicateurs d'Hammett des catalyseurs  $XZrTe_{2.5}H$ ,  $XZrTe_{2.5}H$  773,  $XAlTe_{2.5}H$  et  $XAlTe_{2.5}H$  773 sont présentés sur le tableau III.27.

L'alumine et la zircone dopées par l'acide tellurique ont le même caractère acide. Bien que, on remarque que la calcination à 773K de  $XAlTe_{2.5}H$ , diminue son acidité et la fonction d'Hammett  $H_0 > 7.2$ . Cela peut être due à la déshydroxylation de la surface comme nous avons vu pour la zircone dopée par l'acide tellurique en XPS.

Tableau III. 27 Test d'acidité par les indicateurs d'Hammett de la surface des catalyseurs xérogels  $XZrTe_{2.5}H$ ,  $XZrTe_{2.5}H$  773,  $XAlTe_{2.5}H$  et  $XAlTe_{2.5}H$  773



Les résultats du dosage potentiométrique des catalyseurs  $XZrTe_{2.5}H$  et  $XAlTe_{2.5}H$  sont présentés sur le tableau III.28.

On déduit que le potentiel initial et la quantité d'acidité de surface montrent que le type d'acidité n'a pas changé, le catalyseur contient toujours des sites acides forts mais le potentiel initial diminue, reflétant que la force moyenne des sites acides du catalyseur varie.

Tableau III. 28 Acidité de surface qualitative et quantitative des catalyseurs xérogels  $XZrTe_{2.5}H$  et  $XAlTe_{2.5}H$

Catalyseurs	Ei (mV)	Quantité d'acide (mmol/g)
$XZrTe_{2.5}H$	56	1
$XAlTe_{2.5}H$	10	0.7

### III - 4) Réactivité catalytique

Les propriétés catalytiques présentées dans le tableau III.29 montrent que l'ajout d'acide nitrique dans l'étape de gélification conduit à une augmentation du taux de conversion de la réaction d'estérification de l'acide acétique par l'alcool benzylique. Sur la base du développement de la texture et de l'augmentation de l'acidité du catalyseur, les performances catalytiques peuvent être expliquées par la stabilisation de sites acides actifs appropriés. Ces sites doivent être stabilisés par une texture d'espaces de mésoporosité entre plaques parallèles et une morphologie de particules relativement compactes de quelques micromètres.

Cependant, cela n'est pas proportionnel à la quantité de dopant en raison de sa faible acidité. Il semble que l'enrichissement du catalyseur en dopant n'augmente pas seulement le nombre de sites acides actifs de la réaction d'estérification, il faut que ces sites soient stabilisés dans une texture mésoporeuse et une morphologie adéquate. Ceci peut être expliqué dans le cas des catalyseurs  $AZrTe_{2.5}H$  et  $XAlTe_{2.5}H$ , malgré que l'étude XPS prouve la réapparition du pic d'O1s autour de 533 eV par rapport le  $XZrTe_{2.5}H$  et qui pourrait être attribué au groupe hydroxyle plus acide, ces deux matériaux ont une activité faible dans la réaction étudiée.

L'étude des propriétés catalytiques du xérogel dopé à l'acide tellurique en fonction de la température de calcination révèle que la calcination diminue considérablement l'activité catalytique et le catalyseur devient pratiquement inactif pour des températures de calcination élevées. Ceci peut s'expliquer par une baisse considérable de la surface spécifique et la perte d'acidité de la surface du catalyseur.

La calcination de l'alumine acidifiée favorise l'apparition de la phase bohémite qui peut entraîner à des mésopores de taille plus élevée, ce qui est un facteur défavorable pour la réaction d'estérification étudiée.

Tableau III. 29 Taux de conversion des catalyseurs

Catalyseurs	%Conv pour 4 heures
XZrTe <sub>2.5</sub>	0
XZrH	20
XZrTe <sub>2.5</sub> H	30
AZrTe <sub>2.5</sub> H	15
XZrTe <sub>5</sub> H	28
XZrTe <sub>10</sub> H	25
XZrTe <sub>2.5</sub> H 773	0
XAlTe <sub>2.5</sub> H	10
XAlTe <sub>2.5</sub> H 773	0

### III - 5) Étude cinétique et mécanistique de la réaction d'estérification en présence du catalyseur XZrTe<sub>2.5</sub>H

#### III - 5 - 1) Etude cinétique

Dans cette partie, nous présentons l'étude cinétique et mécanistique de la réaction d'estérification de l'acide acétique avec l'alcool benzylique en présence du catalyseur qui présente les meilleures performances catalytiques.

La cinétique de la réaction d'estérification catalysée a été largement étudiée. Kirumakki et al. [150] ont montré que la réaction d'estérification de l'acide acétique par l'alcool benzylique, en présence de différentes zéolithes, suit le modèle d'Eley-Rideal, avec un ordre de réaction égal à 1 par rapport à l'alcool. Liu et al. [26] établissent que l'estérification de l'acide oléique en présence de PA/NaY est un modèle pseudo-homogène avec un ordre de réaction de 2. Song et al. [151] ont trouvé que la réaction d'estérification entre l'acide oléique et le méthanol catalysée par la résine Amberlyst 46 correspond à un modèle de second ordre pseudo-homogène.

La vitesse de réaction  $r$  s'exprime selon l'équation suivante :

$$r = k \cdot C_A^\alpha \cdot C_{AB}^\beta \quad (\text{Equation 1})$$

Où  $k$  : la constante de vitesse

$C_A$  : concentration de l'acide

### Chapitre III

$C_{AB}$  : concentration de l'alcool benzylique

$\alpha$  : ordre de réaction par rapport à l'acide

$\beta$  : ordre de réaction par rapport à l'alcool benzylique

Sachant que :  $r = -\frac{dC_A}{dt}$  on a alors :

$$-\frac{dC_A}{dt} = k \cdot C_A^\alpha \cdot C_{AB}^\beta$$

Dans le cas où l'alcool est en excès, l'équation 1 devient alors :

$$-\frac{dC_A}{dt} = k' \cdot C_A^\alpha \quad (\text{Equation 2})$$

Avec  $k' = k \cdot C_{AB}^\beta$

On suppose que l'ordre de la réaction par rapport à l'acide est égal à 1, l'équation 2 s'écrit alors :

$$-\frac{dC_A}{dt} = k' \cdot C_A$$

On a donc:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k' \cdot dt$$

En intégrant cette équation, on obtient :

$$-\ln \frac{C_A}{C_{A0}} = k' \cdot t \quad (\text{Equation 3})$$

Or, on sait que le taux de conversion de l'acide acétique est tel que :

$$\%conv = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}}$$

Le taux de conversion de l'acide acétique en fonction du temps pour  $XZrTe_{2.5}H$  à 353 K a été tracé dans (fig. III.38).

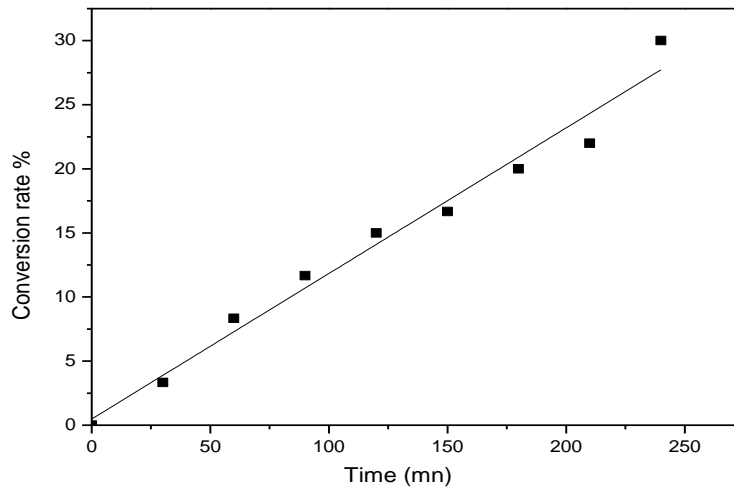


Figure III. 38 Taux de conversion de l'acide acétique en fonction du temps en présence de  $XZrTe_{2.5}H$ . acide acétique:alcool benzylique, 1:10 (mol/mol); temps de réaction, 4 h ; température de réaction, 353 K.

En intégrant l'expression du taux de conversion dans l'équation 3, celle-ci s'écrit alors sous la forme :

$$-\ln(1 - \%conv) = k'.t$$

Ainsi, le traçage de la courbe  $-\ln(1-\%conv) = f(t)$  varie linéairement en fonction du temps avec une pente "k'", représenté dans (fig. III.39).

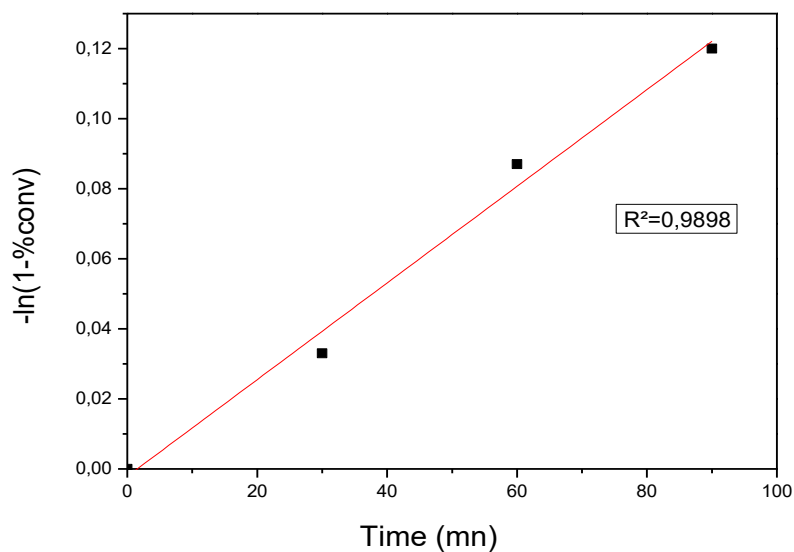


Figure III. 39 Variation de  $-\ln(1-\% \text{ conv})$  en fonction du temps pour l'estérification de l'acide acétique en présence de XZrTe<sub>2.5</sub>H. acide acétique:alcool benzylique, 1:10 (mol/mol); temps de réaction, 4 h ; température de réaction, 353 K.

D'après la courbe (fig. III.38), il semble que la conversion varie linéairement avec le temps. En général, il est observé en phase liquide solide hétérogène, le phénomène de diffusion l'emporte sur la cinétique chimique. Cependant, il est possible de confirmer l'ordre 1 par rapport à l'acide acétique (fig. III.39) dans nos conditions expérimentales avec constante de vitesse apparente  $k' = 1.38 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  à 353 K.

### III - 5 - 2) Etude mécanistique

L'investigation sur le processus d'adsorption-désorption des molécules de la phase liquide sur la surface active du catalyseur et l'interaction entre les molécules sur cette même surface ont fait l'objet de plusieurs recherches et ont conduit à différents mécanismes [152–154]. L'objectif de cette partie, est de proposer un mécanisme réactionnel pour la réaction d'estérification de l'acide acétique par l'alcool benzylique, en présence du catalyseur xerogel XZrTe<sub>2.5</sub>H.

En catalyse hétérogène, deux mécanismes réactionnels sont proposés pour la réaction d'estérification.

- Le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood
- Le mécanisme d'Eley-Rideal

#### III - 5 - 2 - 1) Mécanisme de Langmuir-Hinshelwood

Le mécanisme proposé par Langmuir-Hinshelwood suggère que dans le cas de la réaction bimoléculaire. Les deux molécules A et B adsorbent à la surface. Tout en étant adsorbé à la surface, les A et B se rencontrent et se lient. La nouvelle molécule A-B désorbe pour rejoindre la phase liquide.

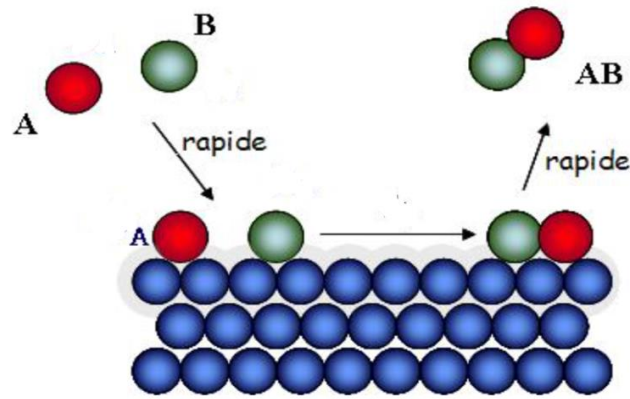
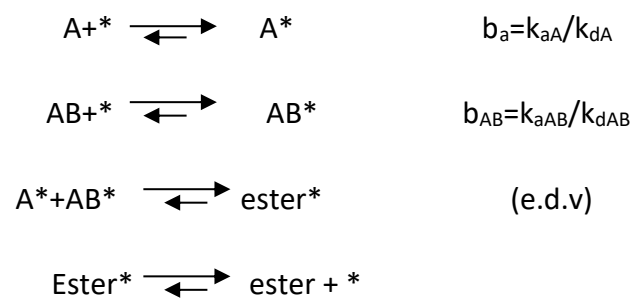


Figure III. 40 Schéma du mécanisme de Langmuir-Hinshelwood d'après [155]

Les étapes d'adsorption-désorption sont plus rapides que celle de la réaction chimique, considérée comme l'étape cinétiquement déterminante. Ce mécanisme peut être représenté par le schéma réactionnel suivant :



La vitesse de la réaction s'écrit alors :

$$r = k \cdot \theta_A \cdot \theta_{AB} \quad (\text{Equation 1})$$

Où : A est l'acide acétique

AB est l'alcool benzylique

$\theta_A$  et  $\theta_{AB}$  sont les taux de recouvrement de la surface du catalyseur relatifs à l'acide acétique et à l'alcool benzylique respectivement.

Les vitesses d'adsorption et de désorption s'écrivent alors :

$$\begin{aligned}
 r_A &= k_A(1 - \theta_A - \theta_{AB}) \text{ et } r_{-1A} = k_{dA} \cdot \theta_A \\
 r_{AB} &= k_{AB}(1 - \theta_A - \theta_{AB}) \text{ et } r_{-1AB} = k_{dAB} \cdot \theta_{AB}
 \end{aligned}$$



On obtient donc :

$$\theta_A = \frac{b_A \cdot C_A}{1 + b_A \cdot C_A + b_{AB} \cdot C_{AB}} \quad \text{et} \quad \theta_{AB} = \frac{b_{AB} \cdot C_{AB}}{1 + b_A \cdot C_A + b_{AB} \cdot C_{AB}}$$

Par conséquent, l'expression de la vitesse devient :

$$r = \frac{k \cdot b_A \cdot C_A \cdot b_{AB} \cdot C_{AB}}{(1 + b_A \cdot C_A + b_{AB} \cdot C_{AB})^2} \quad (\text{Equation 2})$$

Si le mécanisme de la réaction suit le modèle de Langmuir-Hinshelwood, le traçage de la courbe  $r = f(C_A ; C_{AB})$  devrait présenter un maximum, en s'appuyant sur l'équation 2.

Ce mécanisme peut être également vérifié par la linéarisation de la vitesse de la réaction comme suit :

$$\frac{1}{r} = \frac{(1 + b_A \cdot C_A + b_{AB} \cdot C_{AB})^2}{k \cdot b_A \cdot C_A \cdot C_{AB}}$$

On a alors

$$\frac{C_A}{r} = \frac{(1 + b_A \cdot C_A + b_{AB} \cdot C_{AB})^2}{k \cdot b_A \cdot b_{AB} \cdot C_{AB}}$$

On obtient donc l'équation sous la forme :

$$\sqrt{\frac{C_A}{r}} = \frac{1 + b_{AB} \cdot C_{AB}}{\sqrt{k \cdot b_A \cdot b_{AB} \cdot C_{AB}}} + \sqrt{\frac{b_A}{k \cdot b_{AB} \cdot C_{AB}}} \cdot C_A \quad (\text{Equation 2'})$$

Ainsi, on obtient une droite affine d'expression  $\sqrt{\frac{C_A}{r}} = f(C_A)$  d'ordonnée à l'origine

$$\frac{1 + b_{AB} \cdot C_{AB}}{\sqrt{k \cdot b_A \cdot b_{AB} \cdot C_{AB}}} \quad \text{et de pente} \quad \sqrt{\frac{b_A}{k \cdot b_{AB} \cdot C_{AB}}}$$

### III - 5 - 2 - 2) Mécanisme d'Eley-Rideal

Ce mécanisme est basé sur l'adsorption de l'une des deux molécules, A, adsorbé à la surface. La deuxième molécule, B, rencontre A en surface, n'ayant jamais été adsorbé à la surface, et ils réagissent et se lient. Puis le produit A-B nouvellement formées se désorbe.

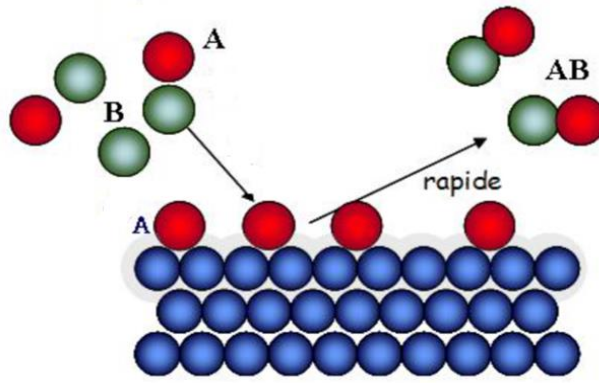
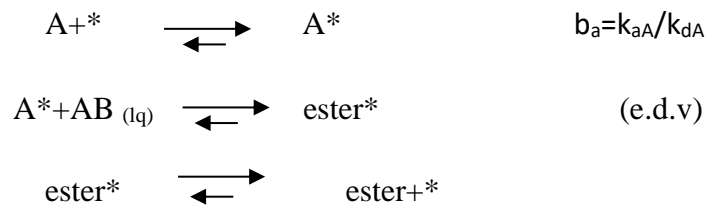


Figure III. 41 Schéma du mécanisme d'Eley-Rideal d'après [155]

Cependant, le réactif de la phase liquide peut entrer en compétition pour les sites surfaciques avec l'espèce adsorbée, ce qui conduit aux deux types de mécanismes concurrentiels.

### III - 5 - 2 - 2 - 1) Mécanisme sans concurrence d'adsorption

Dans ce cas, le réactif AB qui réagit de la phase liquide, ne s'adsorbe pas sur la surface du catalyseur. Le mécanisme de la réaction est représenté par le schéma suivant :



L'équation de la vitesse est comme suit :

$$r = k \cdot \theta_A \cdot C_{AB} \quad (\text{Equation 3})$$

Ou

$$\theta_A = \frac{b_A \cdot C_A}{1 + b_A \cdot C_A}$$

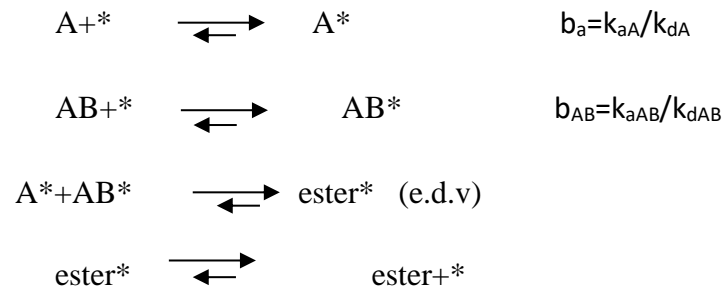
En gardant  $C_{AB}$  constant, on obtient :

$$r = \frac{k \cdot b_A \cdot C_{AB}}{1 + b_A \cdot C_A} \cdot C_A \quad (\text{Equation 3'})$$

La vitesse de réaction varie linéairement en fonction de la concentration de l'acide  $C_A$  avec une pente  $\frac{k \cdot b_A \cdot C_{AB}}{1 + b_A \cdot C_A}$

**III - 5 - 2 - 2) Mécanisme avec concurrence d'adsorption**

L'espèce A et une partie de l'espèce AB s'adsorbent concurrentiellement sur les mêmes sites du catalyseur. Néanmoins, le composé A réagit avec le réactif E se trouvant dans la phase liquide. Le mécanisme réactionnel suit le schéma suivant :



La vitesse de réaction s'écrit :

$$r = k \cdot \theta_A \cdot C_{AB} \quad (\text{Equation 4})$$

Ou dans ce cas le taux de recouvrement de la surface du catalyseur par le réactif A est :

$$\theta_A = \frac{b_A \cdot C_A}{1 + b_A \cdot C_A + b_{AB} \cdot C_{AB}}$$

La linéarisation de la vitesse de réaction donne alors :

$$\frac{1}{r} = \frac{1 + b_A \cdot C_A + b_{AB} \cdot C_{AB}}{k \cdot b_A \cdot C_A \cdot C_{AB}}$$

On obtient alors :

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{C_A} \cdot \left( \frac{1}{k \cdot b_A \cdot C_{AB}} + \frac{b_{AB}}{k \cdot b_A} \right) + \frac{1}{k \cdot b_{AB}} \quad (\text{Equation 4'})$$

En supposant que la concentration du réactif AB reste constante au cours de la réaction, l'inverse de la vitesse varie linéairement en fonction de l'inverse de la concentration de l'espèce

A avec une pente  $\alpha = \frac{1}{k \cdot b_A \cdot C_{AB}} + \frac{b_{AB}}{k \cdot b_A}$  et une ordonnée à l'origine  $\frac{1}{k \cdot b_{AB}}$

**III - 5 - 2 - 3) Interprétation des résultats**

Afin de vérifier l'un des mécanismes proposés pour la réaction d'estérification, nous avons déterminé la vitesse de la réaction à l'instant initial et pour une durée de fonctionnement du catalyseur de deux heures. Les valeurs de la vitesse de réaction pour les différentes concentrations de l'acide sont rassemblées dans le tableau III.30 :

Tableau III. 30 Vitesse de la réaction en fonction de la concentration de l'acide acétique

Concentration de l'acide acétique (mol.L <sup>-1</sup> )	Vitesse de la réaction r (μmol.L <sup>-1</sup> .min)
0.25	345
0.33	455
0.5	690
1	1380

Dans le domaine de concentration utilisée, le traçage de la courbe  $r = f(C_A)$  ne présente pas de maxima. On en déduit que le mécanisme réactionnel n'est pas selon le modèle de Langmuir-Hinshelwood. De plus, la linéarisation de l'équation 3, ne confirme pas ce mécanisme.

A l'état initial, en appliquant les équations 3' et 4' du mécanisme d'Eley-Rideal sans et avec concurrence d'adsorption, les courbes  $r = f(C_A)$  et  $\frac{1}{r} = f\left(\frac{1}{C_A}\right)$  sont représentées par les (figures III.42 et III.43) :

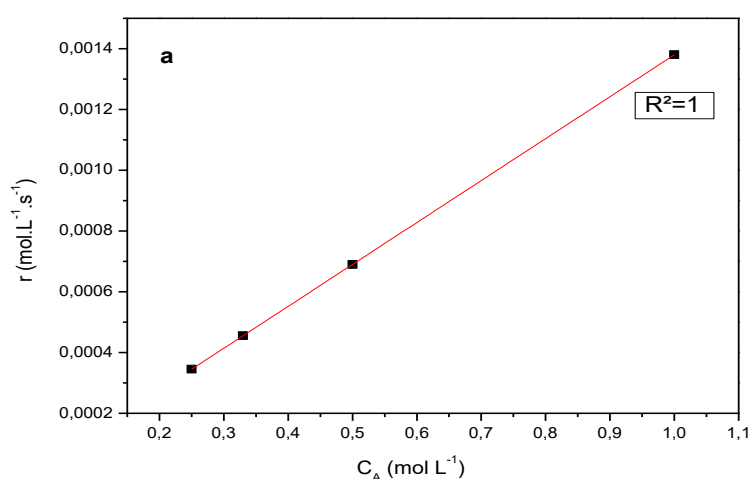


Figure III. 42 Courbe représentant le mécanisme d'Eley-Rideal sans concurrence d'adsorption à l'état initial, acetic acid:benzyl alcohol, 1:1; 1:2; 1:3; 1:4 (mol/mol).

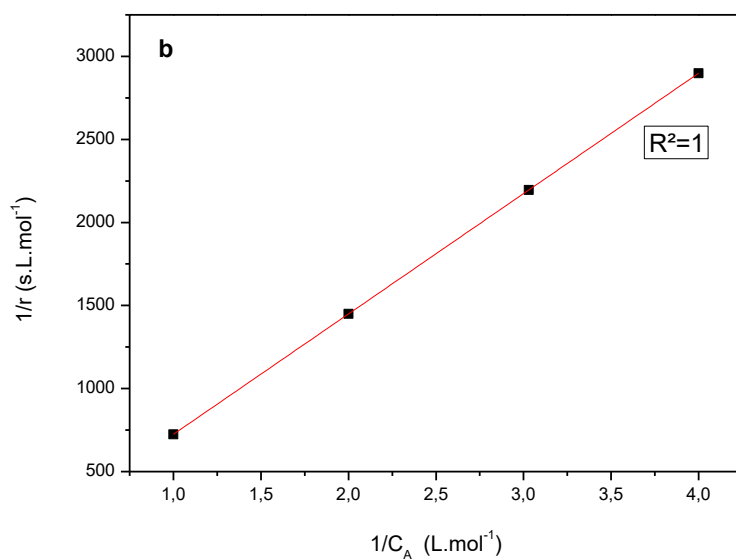


Figure III. 43 Courbe représentant le mécanisme d'Eley-Rideal avec concurrence d'adsorption à l'état initial

On constate que les deux cas possibles sont vérifiés pour la réaction d'estérification, puisque le facteur de corrélation  $R^2$  est égal à 1. Ceci suggérerait que l'alcool benzylique peut être, lui aussi, adsorbé sur les mêmes sites que ceux de l'acide acétique, mais à de très faibles quantités.

Pour vérifier ce résultat pour un temps de fonctionnement du catalyseur plus long nous avons appliqué ces équations pour une durée de réaction de deux heures, comme indiqué sur les (figures III.44 et III.45) :

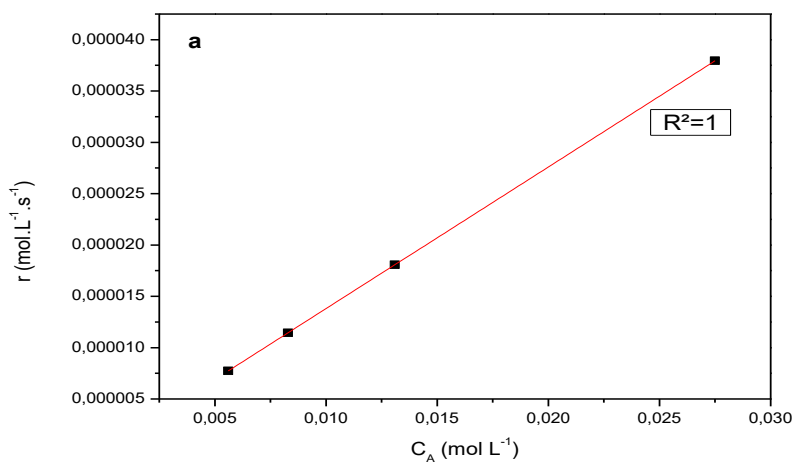


Figure III. 44 Courbe représentant le mécanisme d'Eley-Rideal sans concurrence d'adsorption après deux heures de réaction.

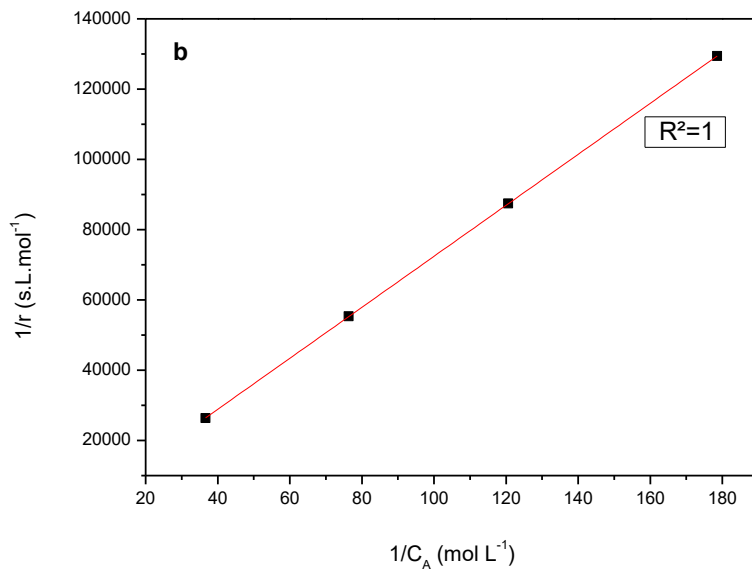


Figure III. 45 Courbe représentant le mécanisme d'Eley-Rideal avec concurrence d'adsorption après deux heures de réaction.

### III - 5 - 3) Détermination des paramètres thermodynamiques d'adsorption

Dans la partie des caractéristiques d'adsorption thermodynamique [53], l'équation élargie d'Eyring est :

$$k_{exp} = \frac{k_B \cdot T}{h} K_{ads} \cdot K^*$$

Où  $k_{exp}$  : la constante de vitesse de la réaction,

$k_B$  : la constante de Boltzmann,

$h$  : la constante de Planck,

$K_{ads}$  : la constante d'équilibre d'adsorption,

$K^*$  : la constante d'équilibre

$$(K^* = e^{\frac{-\Delta G^*}{RT}} = e^{\frac{-(\Delta H^* - \Delta S^*)}{RT}}).$$

Dans ce cas, l'énergie d'activation apparente dépend de l'adsorption de chaleur du réactif, tandis que l'entropie est un facteur permettant de déterminer le facteur pré-exponentiel dans l'équation de la vitesse d'Arrhénius :

$$k_{exp} = A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

L'énergie d'activation apparente  $E_a$  et le facteur pré-exponentiel expérimental  $A$  ont des contributions des étapes d'adsorption et d'activation intrinsèque traduites par les relations suivantes :  $E_a = \Delta H_{\text{ads}}^0 + \Delta H^*$  et  $\Delta S = \Delta S_{\text{ads}}^0 + \Delta S^*$ .

La (figure III.46) permet de déterminer la constante de vitesse de réaction à différentes températures (tableau III.31) et les paramètres d'Arrhenius calculés sont égaux à  $17.5 \text{ kJ.mol}^{-1}$  pour l'énergie d'activation avec un facteur pré-exponentiel  $A = 0.06$ .

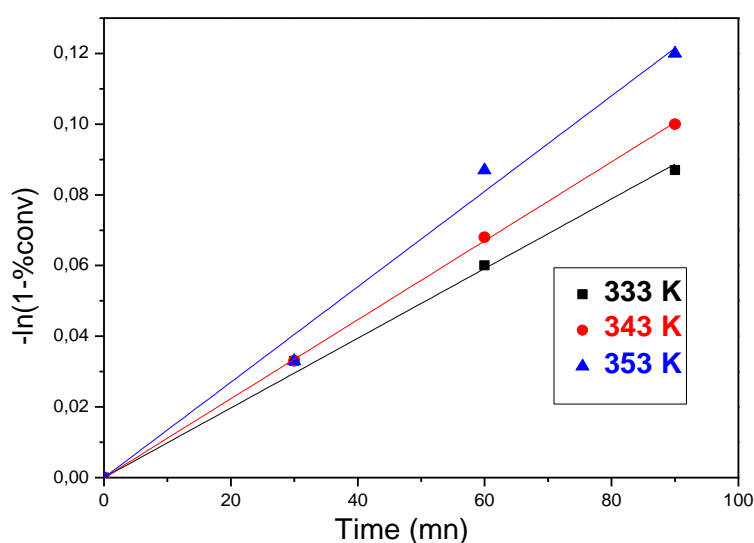


Figure III. 46 Variation de  $-\ln(1-\% \text{ conv})$  en fonction du temps lors de la réaction d'estérification de l'acide acétique par l'alcool benzylique en présence de XZrTe2.5H à 333, 343 et 353K.

Tableau III. 31 Constantes de réaction à différentes températures

Température (K)	$k'(10^{-3} \text{ min}^{-1})$	$R^2$
333	0.96	0.9974
343	1.12	0.99973
353	1.38	0.98981

Les valeurs positives de  $\Delta H^* = 19.2 \text{ kJ.mol}^{-1}$  montre le caractère endothermique [53] de la formation du complexe et la valeur négative de  $\Delta S^* = -201.7 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$  implique une diminution du désordre représentant ainsi une étape d'association rapide entre les espèces adsorbées et le second réactif (fig. III.47).

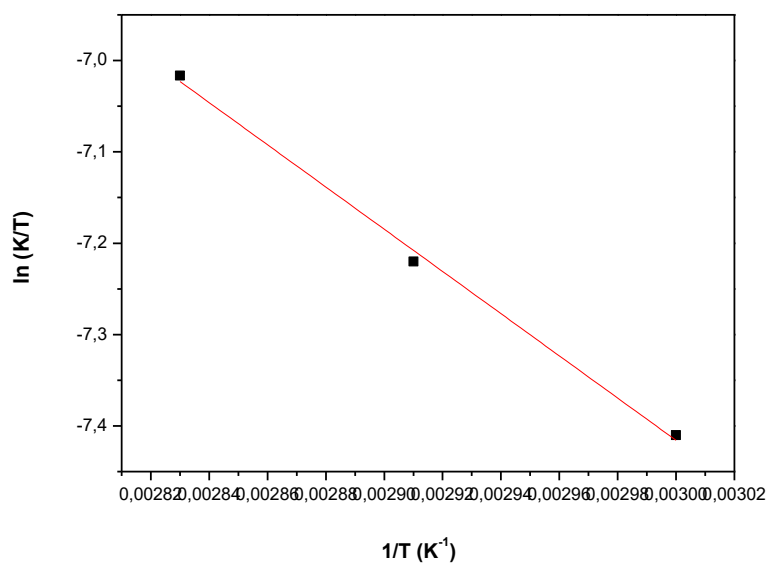


Figure III. 47 Variation de  $\ln(k/T)$  en fonction de  $T^{-1}$  à  $T = 333, 343, \text{ et } 353 \text{ K}$ .

En utilisant les valeurs de  $E_a$  et  $\Delta H^*$ , déterminées précédemment,  $\Delta H_{\text{ads}}$  de l'étape d'adsorption acide peut être estimée à  $-1.7 \text{ kJ. mol}^{-1}$  indiquant une adsorption légèrement exothermique de l'acide sur la surface du catalyseur.



### III - 6) Conclusion

La caractérisation et la réactivité des catalyseurs xérogels et aérogels à base de zircone et alumine dopées chacune par l'acide tellurique et préparés par la méthode sol-gel a montré que :

- L'ajout de l'acide nitrique dans l'étape de préparation change la texture du catalyseur xérogel à base de zircone, d'une texture macroporeuse à une texture mésoporeuse, ainsi, il provoque la disparition de tellurium Te sous forme métallique.
- Tous les catalyseurs à base de zircone dopés par l'acide tellurique et préparés avec l'acide nitrique développent la phase tétragonale de  $ZrO_2$  et une nouvelle phase de type "ZrTe", non encore identifiée.
- L'augmentation de la teneur en acide tellurique contribue à l'amélioration des propriétés texturales des catalyseurs xérogels à base de zircone, néanmoins, le type d'acidité reste inchangé en raison de sa faible acidité.
- La calcination à 773K convertit l'hydroxyde de zirconium en son oxyde, permet la cristallisation de la phase "ZrTe" et "t- $ZrO_2$ " et fait abaisser considérablement la surface spécifique du matériau. De plus, on observe l'apparition de tellurium Te sous forme métallique.
- Le séchage du gel à base de zircone dans les conditions supercritiques du solvant, provoque le développement de la surface spécifique, du volume et de la taille des pores. L'aérogel fait aussi développer la nouvelle phase qui est de type "ZrTe".
- Les catalyseurs à base d'alumine dopée par l'acide tellurique et préparés avec l'acide nitrique développent la phase bohémite et engendrent une surface spécifique plus développée ainsi qu'un volume poreux plus important que leurs homologues à base de zircone.
- La réactivité catalytique de la réaction d'estérification de l'acide acétique par l'alcool benzylique des catalyseurs xérogels à base de zircone dopée par l'acide tellurique montre que l'ajout d'acide nitrique dans l'étape de gélification conduit à une augmentation du taux de conversion. Ce résultat semble être lié au développement de la surface spécifique et la stabilisation des sites acides dans une texture mésoporeuse et une morphologie adéquate.
- La calcination à 773K diminue considérablement l'activité catalytique et le catalyseur devient pratiquement inactif suite à une baisse considérable à la fois de la surface spécifique et de la perte d'acidité de la surface du catalyseur.

L'étude cinétique et mécanistique de l'estérification de l'acide acétique par l'alcool benzylique en présence du catalyseur xérogel à base de zircone dopée par l'acide tellurique ont démontré que cette réaction est d'ordre 1, et suit le modèle *d'Eley-Rideal*.

La détermination des paramètres thermodynamiques de la réaction montre que la formation du complexe activé se fait par liaison hydrogène avec association rapide des composés adsorbés à la surface et le réactif se trouvant dans la phase liquide.

*Chapitre IV : caractérisation et réactivité de catalyseurs  
xerogels et aerogels à base de zircone et alumine dopée par  
l'acide tellurique et les nitrates de nickel ( $XZrTe_xNi_yHT$ ,  
 $AZrTe_xNi_yHT$  et  $XAlTe_xNi_yHT$ )*



## IV - 1) Introduction

Plusieurs travaux de recherche également ont montré l'intérêt de l'utilisation de catalyseurs bifonctionnels avec une fonction hydro-déshydrogénante et une fonction acide dans la réaction d'isomérisation et l'hydrogénation isomérisation des n-alcane et n-alcenes en vue d'augmenter l'indice d'octane des coupes légères de pétrole utilisées dans les carburants pour les moteurs à explosion [18,19]. Ce type de réaction fait appel généralement à un catalyseur bifonctionnel contenant un métal tel que le platine [20,21] supporté sur une matrice acide [22,23].

Dans cette partie, nous nous intéressons à associer le nickel à l'acide tellurique pour faire des phases de tellure de nickel sur les supports à base de zircon et d'alumine permettant la réaction d'isomérisation hydrogénation. Ensuite, nous avons étudié l'effet de quelques paramètres de préparation tels que l'effet de la teneur en nickel, l'effet de la teneur en acide tellurique, l'effet de la calcination, l'effet du mode de séchage et l'effet du support sur les caractéristiques et les propriétés catalytiques de la zircon et l'alumine modifiées chacune par l'acide tellurique et les nitrates de nickel, préparées par la voie sol-gel.

## IV - 2) Caractérisation des $XZrTe_xNi_yHT$ et $AZrTe_xNi_yHT$

### IV - 2 - 1) Caractérisation structurale par DRX

#### IV - 2 - 1 - 1) Effet de la teneur en dopants sur $XZrTe_xNi_yHT$

Les diffractogrammes de  $XZrTe_{2.5}H$ ,  $XZrTe_{2.5}H$  773,  $XZrTe_{10}H$ ,  $XZrNi_{2.5}H$ ,  $XZrNi_{10}H$ ,  $XZrTe_{2.5}Ni_{2.5}H$ ,  $XZrTe_5Ni_{2.5}H$ ,  $XZrTe_{10}Ni_{2.5}H$ ,  $XZrTe_{2.5}Ni_{10}H$  et  $XZrTe_{2.5}Ni_{2.5}H$  773 sont présentés sur les fig. IV.1, fig. IV.2 et fig. IV.3

Tous les catalyseurs non calcinés dopés par l'acide tellurique et les nitrates de nickel présentent une structure amorphe avec une phase tétragonale  $ZrO_2$  peu développée caractérisée par des larges pics, le premier est situé à  $2\theta$  entre  $25^\circ$  et  $40^\circ$  et le second à  $2\theta$  entre  $42^\circ$  et  $60^\circ$  [156,157]. On note également qu'aucune raie de diffraction correspondant à une phase contenant du nickel n'est observé.

D'après la figure VI.1, la comparaison des diffractogrammes des catalyseurs contenant du nickel avec le diffractogramme du catalyseur  $XZrTe_{2.5}H$  semble montrer que l'ajout de nickel empêche la formation d'une phase de type  $ZrTe$ .

D'autre part, on remarque qu'à forte teneur de nickel, un pic fin aux alentours de  $2\theta = 32^\circ$  apparaît, qui pourrait être attribué à la phase  $\text{NiTe}_2$  [158] ou à la phase  $t\text{-ZrO}_2$ .

La figure VI.2 montre que l'enrichissement en acide tellurique ne modifie pas la structure amorphe du solide.

La figure VI.3 montre que la calcination de  $\text{XZrTe}_{2.5}\text{Ni}_{2.5}\text{H}$  à 773K développe la phase tétragonale de  $\text{ZrO}_2$ , confirmé par la présence de pics à  $2\theta = 30^\circ$ ,  $35^\circ$ ,  $50^\circ$  et  $60^\circ$ . Ensuite, la comparaison par rapport  $\text{XZrTe}_{2.5}\text{H}$  773, on remarque que la phase de type  $\text{ZrTe}$  n'apparaît pas même après calcination.

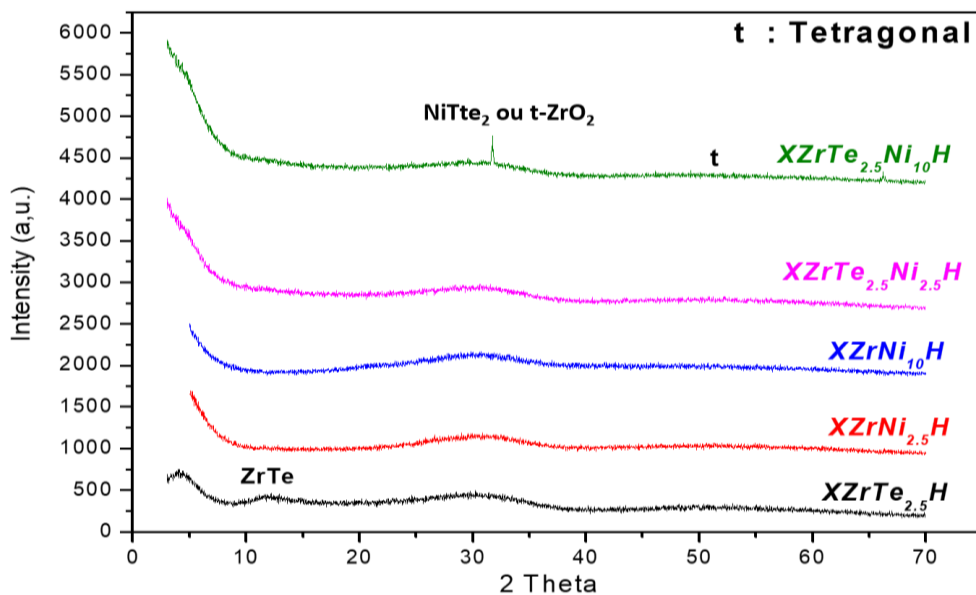


Figure IV. 1 Diffractogrammes de RX des xerogels  $\text{XZrTe}_{2.5}\text{H}$ ,  $\text{XZrNi}_{2.5}\text{H}$ ,  $\text{XZrNi}_{10}\text{H}$ ,  $\text{XZrTe}_{2.5}\text{Ni}_{2.5}\text{H}$  et  $\text{XZrTe}_{2.5}\text{Ni}_{10}\text{H}$

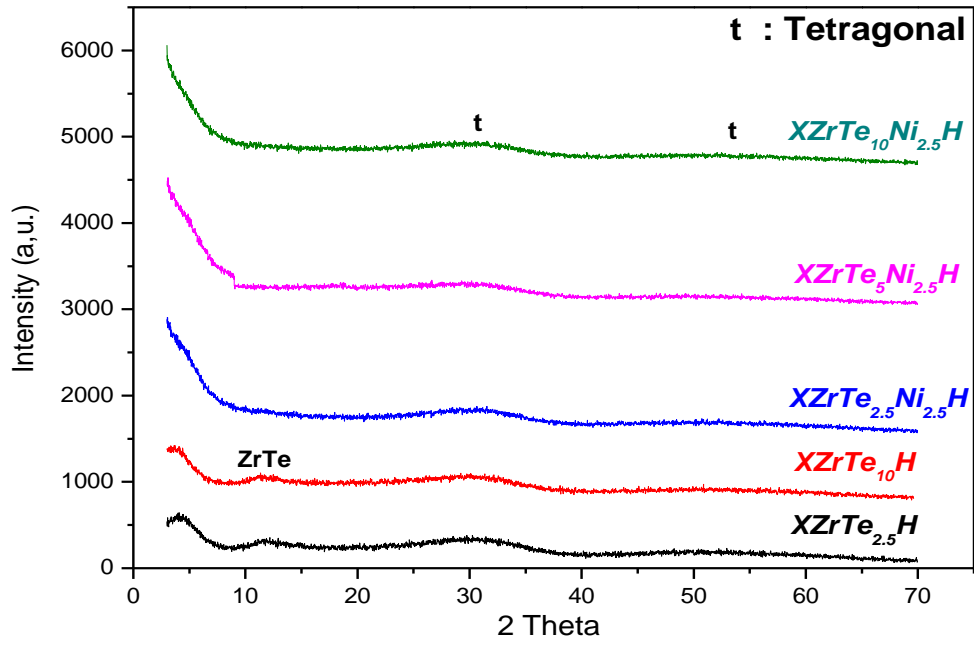


Figure IV. 2 Diffractogrammes de RX des xerogels XZrTe2.5H, XZrTe10H, XZrTe2.5Ni2.5H, XZrTe5Ni2.5H et XZrTe10Ni2.5H

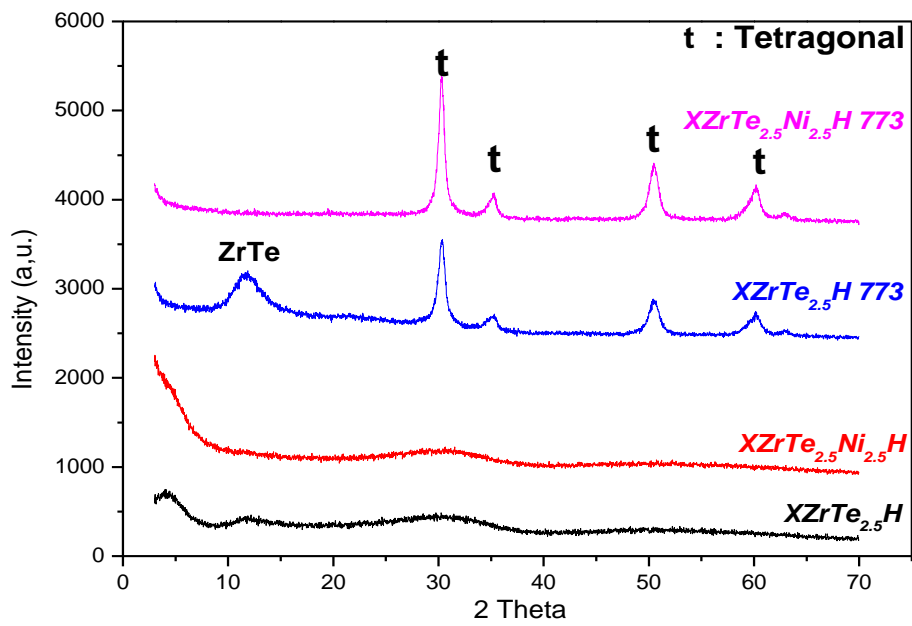


Figure IV. 3 Diffractogrammes de RX des xerogels XZrTe2.5H, XZrTe2.5Ni2.5H, XZrTe2.5H 773 et XZrTe2.5Ni2.5H 773

### IV - 2 - 1 - 2) Effet du mode de séchage

Les diffractogrammes de  $XZrTe_{2.5}Ni_{2.5}H$  773 et  $AZrTe_{2.5}Ni_{2.5}H$  773 sont présentés sur la figure IV.4.

Par manque de matière, nous avons choisi de caractériser par DRX l'aérogel seulement après calcination.

Les résultats montrent que la comparaison avec le xérogel  $XZrTe_{2.5}Ni_{2.5}H$  773, on s'aperçoit que la calcination à 773K de l'aérogel, développe aussi la phase tétragonale caractérisé par les mêmes pics que celui de le xérogel.

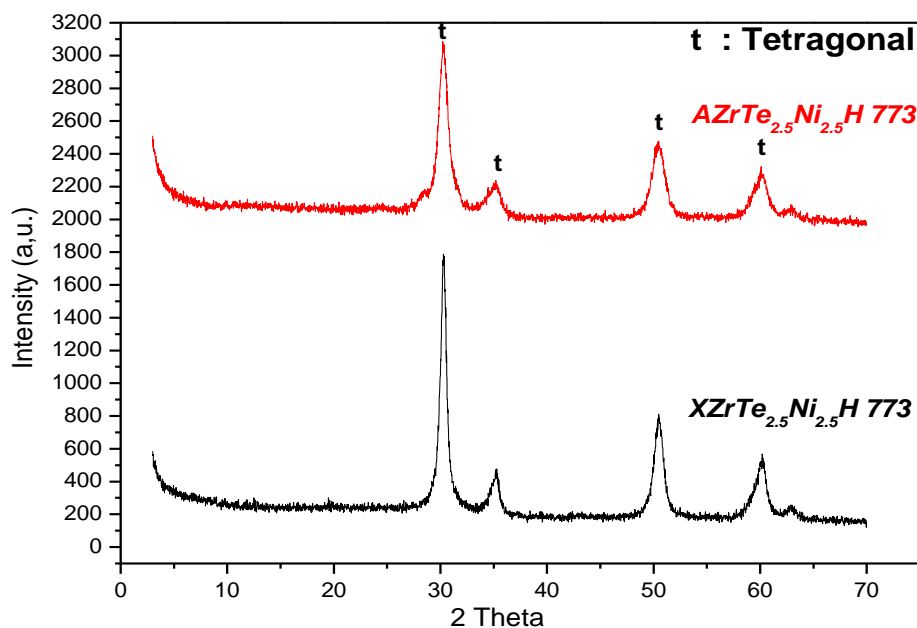


Figure IV. 4 Diffractogrammes de RX des catalyseurs  $XZrTe_{2.5}Ni_{2.5}H$  773 et  $AZrTe_{2.5}Ni_{2.5}H$  773

### IV - 2 - 2) Caractérisation texturale BET

#### IV - 2 - 2 - 1) Effet de la teneur en nickel sur $XZrTe_xNi_yHT$

Les isothermes d'adsorption-désorption de  $N_2$  des catalyseurs  $XZrTe_{2.5}H$ ,  $XZrTe_{2.5}Ni_{2.5}H$ ,  $XZrTe_{2.5}Ni_{10}H$ ,  $XZrTe_{2.5}H$  773,  $XZrTe_{2.5}Ni_{2.5}H$  773 et  $XZrTe_{2.5}Ni_{10}H$  773 et ses distributions poreuses sont présentés sur les fig. IV.5.a, IV.5.b et fig. IV.6.a, IV.6.b

L'ajout de nitrates de nickel n'influence pas sur la forme de l'isotherme pour tous les catalyseurs. Les isothermes observées sont de type IV indiquant que les matériaux sont mésoporeux selon la classification de l'UIPAC, caractéristiques des matériaux mésoporeux, avec une boucle



d'hystérésis de type H3. Ceci est attribué aux pores ouverts en forme de fente observés pour les agrégats non rigides ou les particules en forme de plaques.

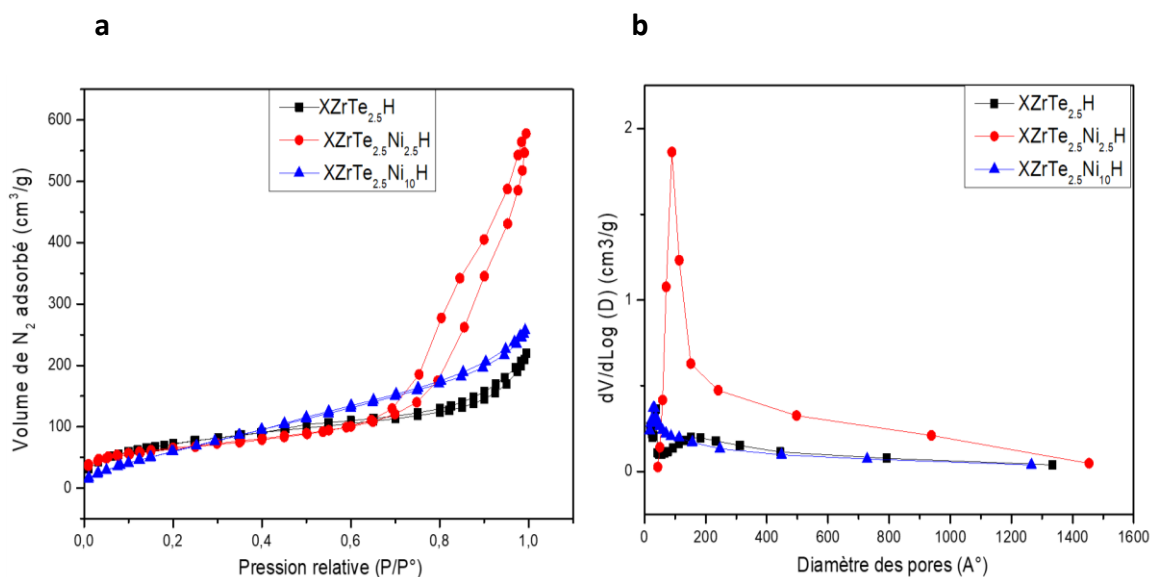


Figure IV. 5 Isotherme d'adsorption-désorption de N2 et distribution poreuse des catalyseurs xerogels XZrTe<sub>2.5</sub>H, XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H et XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>10</sub>H

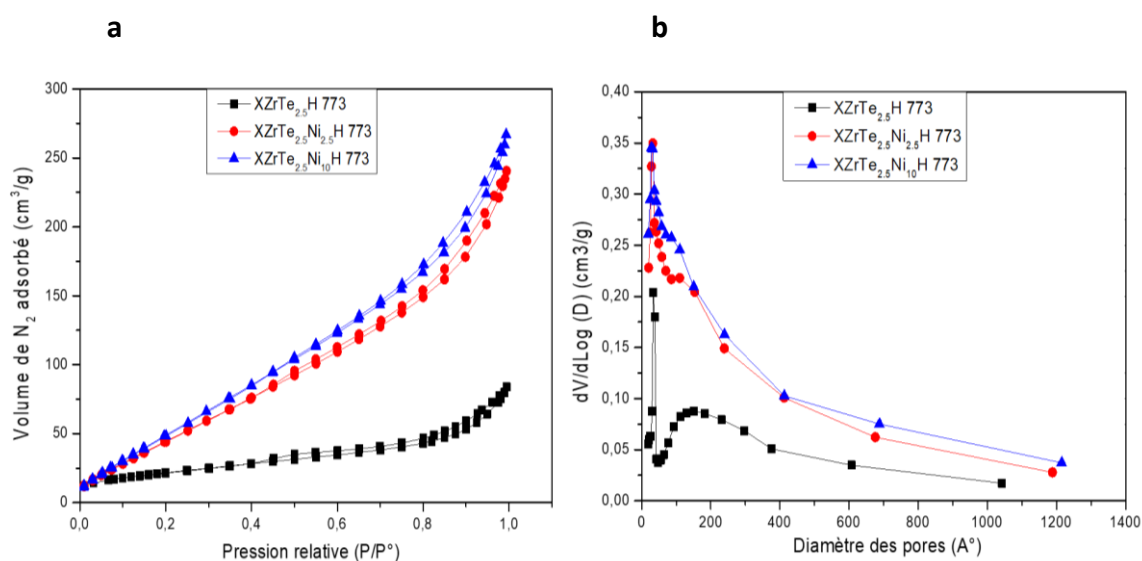


Figure IV. 6 Isotherme d'adsorption-désorption de N2 et distribution poreuse des catalyseurs xerogels XZrTe<sub>2.5</sub>H 773, XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H 773 et XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>10</sub>H 773

Toutefois, l'examen des résultats rassemblés dans le tableau IV.1 montre que l'ajout de nickel avec l'acide tellurique pour les catalyseurs non calcinés dans l'étape de gélification a des effets très remarquables sur la texture des catalyseurs tels que la diminution de la surface spécifique d'un facteur d'environ 0,9, bien que la distribution des pores passe d'une distribution bimodale

à une distribution monomodale (tableau IV.1 et figure IV.5.b). En effet, selon Tzompantzi et al. [159], l'insertion de Ni dans le réseau de zircone entraîne des modifications importantes des propriétés texturales.

D'un autre côté, le catalyseur  $\text{XZrTe}_{2.5}\text{Ni}_{2.5}\text{H}$  présente une distribution de taille de pore monomodale, avec un diamètre moyen de pore typiquement observé à environ 100 Å. L'augmentation de la teneur en nickel conduit une diminution de la taille de ce type de mésopore (mésopores de type 2) [136] vers un autre type de mésopore (mésopores de type 1).

Pour les catalyseurs  $\text{XZrTe}_{2.5}\text{Ni}_{2.5}\text{H}$  773 et  $\text{XZrTe}_{2.5}\text{Ni}_{10}\text{H}$  773, Les distributions poreuses des solide représentées dans la (fig. IV.6.b et tableau IV.1) indiquent la présence de deux types de pores au sein de l'échantillon. Ces résultats nous mènent à dire que la calcination à 773K de la zircone dopée par l'acide tellurique et les nitrates de nickel a d'incidence sur la porosité et sur la distribution des pores du xerogel.

L'étude des résultats présentés dans le tableau IV.1 montre que la calcination de  $\text{XZrTe}_{2.5}\text{Ni}_{2.5}\text{H}$  et  $\text{XZrTe}_{2.5}\text{Ni}_{10}\text{H}$  à 773K entraîne un passage d'une distribution mésoporeuse monomodale à une distribution mésoporeuse bimodale, ainsi qu'une diminution considérable de la surface spécifique et du volume des pores.

En effet, le catalyseur  $\text{XZrTe}_{2.5}\text{Ni}_{2.5}\text{H}$  présente une distribution de taille de pore monomodale, avec un diamètre moyen de pore typiquement observé à environ 100 Å. La calcination à 773 K provoque d'une part, une légère élévation de la taille de ce type de mésopore (mésopores de type 2) [136], mais moins abondant dans le matériau, d'autre part, l'apparition d'un autre type de mésopore (mésopores de type 1).

La calcination à 773K de  $\text{XZrTe}_{2.5}\text{Ni}_{10}\text{H}$ , induit une légère élévation de la taille de ce type de mésopore (mésopore de type 1) [136], ainsi l'apparition d'un autre type de mésopore (mésopore de type 2).

Tableau IV. 1 Propriétés texturales des catalyseurs XZrTe<sub>2.5</sub>H, XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H, XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>10</sub>H, XZrTe<sub>2.5</sub>H 773, XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H 773 et XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>10</sub>H 773

Catalyseurs	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	Volume des pores (cm <sup>3</sup> /g)	Taille macroporeuse moyenne (Å)	Taille mésoporeuse moyenne (Å) (Intergranulaire et Intragranulaire)	
				Mésopores de type 1	Mésopores de type 2
XZrTe <sub>2.5</sub> H	269	0.3	-	44	168
XZrTe <sub>2.5</sub> Ni <sub>2.5</sub> H	235	0.88	-	-	97
XZrTe <sub>2.5</sub> Ni <sub>10</sub> H	228	0.36	-	28	-
XZrTe <sub>2.5</sub> H 773	79	0.1	-	32	158
XZrTe <sub>2.5</sub> Ni <sub>2.5</sub> H 773	169	0.34	-	29	120
XZrTe <sub>2.5</sub> Ni <sub>10</sub> H 773	190	0.37	-	31	88

#### IV - 2 - 2 - 2) Effet de la teneur en acide tellurique sur XZrTe<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub>HT

Les isothermes d'adsorption-désorption de N<sub>2</sub> des catalyseurs XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H, XZrTe<sub>5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H, XZrTe<sub>10</sub>Ni<sub>2.5</sub>H, XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H 773, XZrTe<sub>5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H 773 et XZrTe<sub>10</sub>Ni<sub>2.5</sub>H 773 et ses distributions poreuses sont présentés dans les fig. IV.7.a, IV.7.b et fig. IV.8.a, IV.8.b.

Les isothermes de tous les catalyseurs sont de type IV selon la classification de l'IUPAC. L'enrichissement en acide tellurique dans le matériau ne modifie donc pas le type de porosité. Cependant, on remarque que l'augmentation de la teneur en acide tellurique dans le matériau favorise la régression de pores et entraîne une diminution de leur taille.

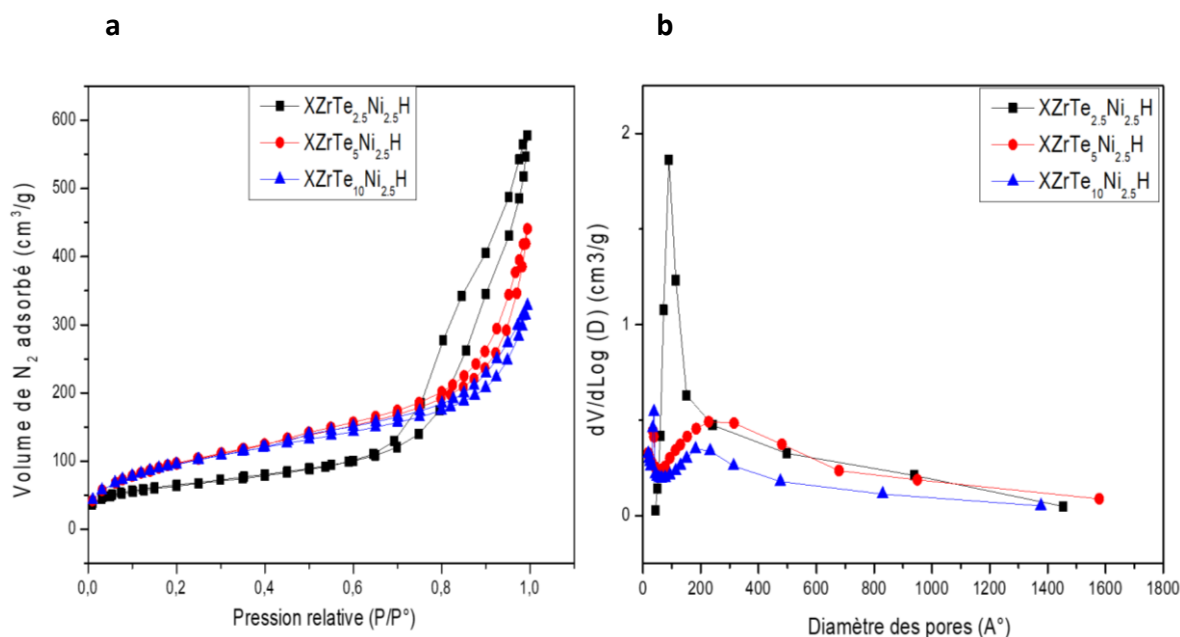


Figure IV. 7 Isotherme d'adsorption-désorption de N<sub>2</sub> et distribution poreuse des catalyseurs xerogels XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H, XZrTe<sub>5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H et XZrTe<sub>10</sub>Ni<sub>2.5</sub>H

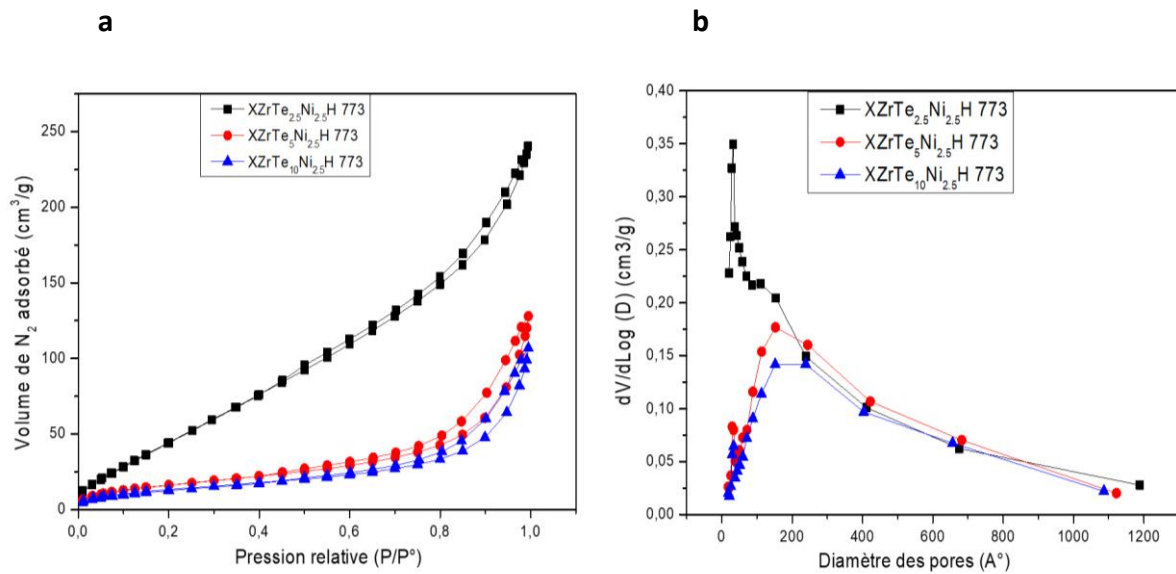


Figure IV. 8 Isotherme d'adsorption-désorption de N<sub>2</sub> et distribution poreuse des catalyseurs xerogels XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H 773, XZrTe<sub>5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H 773 et XZrTe<sub>10</sub>Ni<sub>2.5</sub>H 773

Puis, d'après les résultats des catalyseurs non calcinés qui sont présentés dans le tableau IV.2, on remarque un passage d'une distribution mésoporeuse monomodale à une distribution mésoporeuse bimodale, ainsi qu'une augmentation de la surface spécifique d'un facteur d'environ 1.6. Bien que, on note une diminution du volume de pores d'un facteur d'environ 0.5 (tableau IV.2).

En comparaison avec le support dopé par l'acide tellurique seul (paragraphe III-1-3-2), on observe le même phénomène par rapport la diminution de la surface spécifique en augmentant la teneur en acide tellurique.

La calcination des catalyseurs à 773K entraîne une diminution considérable de la surface spécifique et du volume de pores pour les différentes teneurs en nickel.

Tableau IV. 2 Propriétés texturales des catalyseurs XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H, XZrTe<sub>5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H et XZrTe<sub>10</sub>Ni<sub>2.5</sub>H

Catalyseurs	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	Volume des pores ( $cm^3/g$ )	Taille macroporeuse moyenne (Å)	Taille mésoporeuse moyenne (Å) (Intergranulaire et Intragranulaire)	
				Mésopores de type 1	Mésopores de type 2
XZrTe <sub>2.5</sub> Ni <sub>2.5</sub> H	235	0.88	-	-	97
XZrTe <sub>5</sub> Ni <sub>2.5</sub> H	365	0.66	-	34	271
XZrTe <sub>10</sub> Ni <sub>2.5</sub> H	375	0.47	-	40	187
XZrTe <sub>2.5</sub> Ni <sub>2.5</sub> H 773	169	0.34	-	29	120
XZrTe <sub>5</sub> Ni <sub>2.5</sub> H 773	60	0.18	-	30	154
XZrTe <sub>10</sub> Ni <sub>2.5</sub> H 773	49	0.15	-	42	198

### IV - 2 - 2 - 3) Effet du mode de séchage

Les isothermes d'adsorption-désorption de N<sub>2</sub> des catalyseurs XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H, AZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H, XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H 773 et AZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H 773 et ses distributions poreuses sont présentés dans les fig. IV.9.a, IV.9.b et fig. IV.10.a, IV.10.b.

Tous les catalyseurs présentent un isotherme de type IV, caractéristique des matériaux mésoporeux selon la classification de l'IUPAC. Par ailleurs, le AZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H présente une distribution mésoporeuse dans laquelle les pores sont de taille moyenne, avoisinant 320 Å.

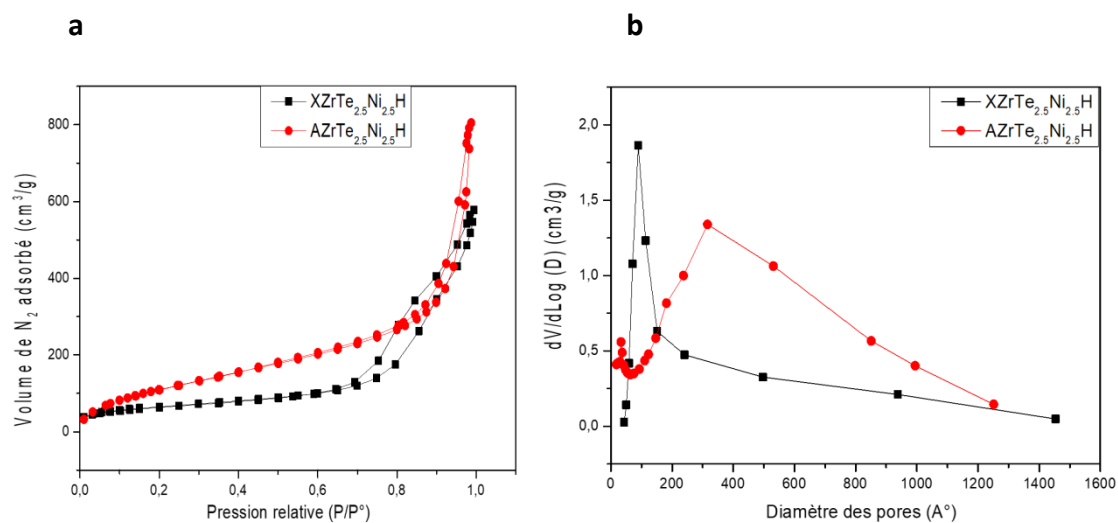


Figure IV. 9 Isotherme d'adsorption-désorption de N<sub>2</sub> et distribution poreuse des catalyseurs XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H et AZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H

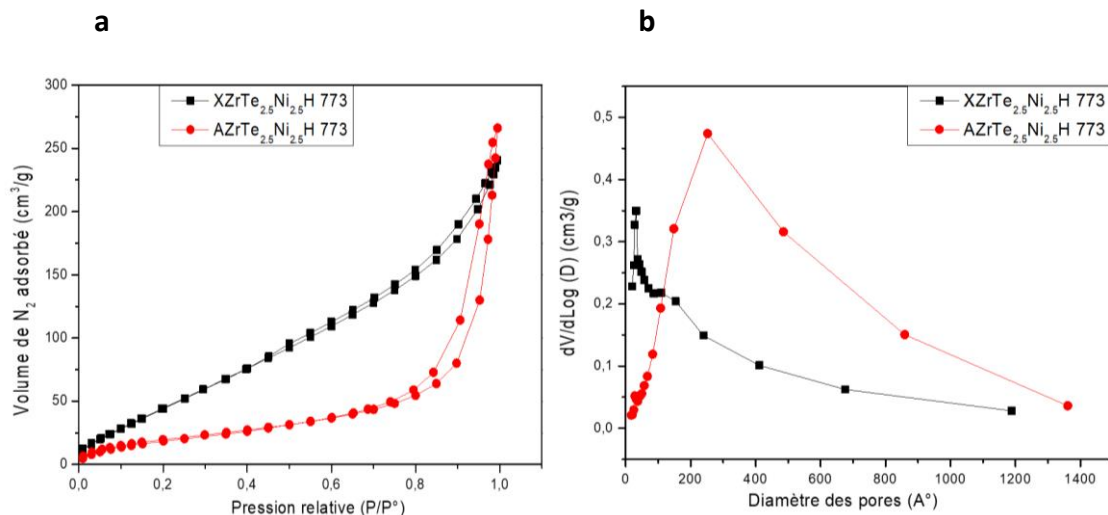


Figure IV. 10 Isotherme d'adsorption-désorption de N<sub>2</sub> et distribution poreuse des catalyseurs XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H 773 et AZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H 773

Les résultats rassemblés dans le tableau IV.3, montrent que la surface spécifique, le volume poreux de AZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H sont bien supérieurs à ceux de XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H.

De plus, comme il apparaît dans le tableau IV.3, l'introduction de métal pour AZrTe<sub>2.5</sub>H n'exerce pas un effet important sur la texture du matériau.

En comparant avec le XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H, le changement du mode de séchage sous les conditions supercritique du solvant, change la distribution moyenne, passant d'une distribution mésoporeuse monomodale à une distribution mésoporeuse bimodale.

La calcination à 773K de AZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H entraîne une diminution considérable de la surface spécifique et du volume poreux, même phénomène observé pour XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H 773.

Ainsi, on observe pour l'aérogel un passage d'une distribution mésoporeuse bimodale à une distribution mésoporeuse monomodale avec un diamètre moyen de pores important.

En conclusion, l'ajout de nickel ne change pas l'influence du mode de séchage par rapport aux supports synthétisés sans nickel.

Tableau IV. 3 Propriétés texturales des catalyseurs XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H et AZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H

Catalyseurs	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	Volume des pores (cm <sup>3</sup> /g)	Taille macroporeuse moyenne (Å)	Taille mésoporeuse moyenne (Å) (Intergranulaire et Intragranulaire)	
				Mésopores de type 1	Mésopores de type 2
AZrTe <sub>2.5</sub> H	446	0.88	-	40	338
XZrTe <sub>2.5</sub> Ni <sub>2.5</sub> H	235	0.88	-	-	97
AZrTe <sub>2.5</sub> Ni <sub>2.5</sub> H	445	1.26	-	37	320
XZrTe <sub>2.5</sub> Ni <sub>2.5</sub> H 773	169	0.34	-	29	120
AZrTe <sub>2.5</sub> Ni <sub>2.5</sub> H 773	75	0.4	-	-	254

## IV - 2 - 3) Caractérisation par UV-Visible

### IV - 2 - 3 - 1) Effet de la teneur en nickel sur XZrTe<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub>HT

Les spectres UV – Visible de XZrTe<sub>2.5</sub>H, XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H, XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>10</sub>H, XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H 773 et XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>10</sub>H 773 sont présentés sur les fig. IV.11.a et IV.11.b.

La figure IV.12.a montre que l'ajout de nickel à la zircone, en plus de l'acide tellurique dans la méthode de préparation sol-gel provoque un léger déplacement de la bande de 220 nm vers 222 nm qui peut être relative à la transition de transfert de charge (O<sup>2-</sup> → Zr<sup>4+</sup>), indiquant le changement d'état de coordination vers un nombre inférieur.

Le rajout de nickel induit la réapparition de la bande située à 305 nm, c'est-à-dire on garde toujours les caractéristiques de ZrO<sub>2</sub> mais avec une faible interaction avec les tellures.

Pour les catalyseurs XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H et XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>10</sub>H (fig. IV.11.a), on remarque la présence des bandes larges situées autour de 407 nm et 670 nm, attribuées aux transitions d-d des ions tétraédriques de Ni<sup>2+</sup> et aux transitions d-d des ions octaédrique de Ni<sup>2+</sup>, respectivement [160]. Ensuite, en augmentant la teneur en nickel de 2.5 à 10, on note la disparition de la bande située vers 305 nm relative au transfert de charge O<sup>2-</sup> → Ni<sup>2+</sup> et/ou le transfert de charge dans ZrO<sub>2</sub> dans un état de faible coordination [161].

La calcination à 773K des catalyseurs (fig. IV.11.b) provoque le déplacement des bandes relatives à la transition de transfert de charge (O<sup>2-</sup> → Zr<sup>4+</sup>) et aux transitions d-d des ions tétraédriques de Ni<sup>2+</sup> vers des valeurs supérieures (tableau IV.4).

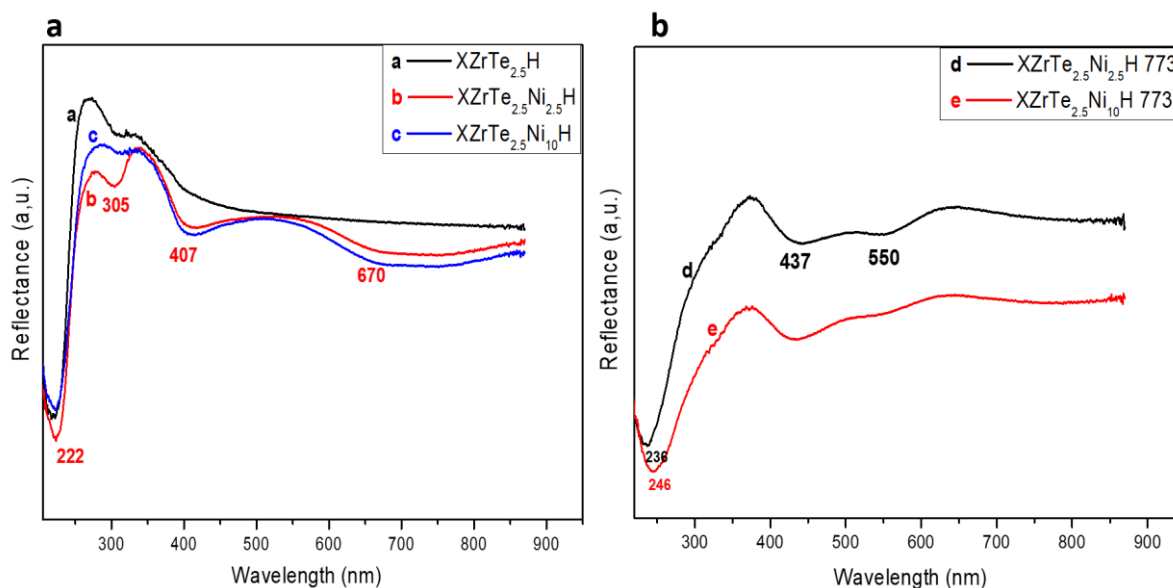


Figure IV. 11 Spectres UV-Visible des catalyseurs XZrTe<sub>2.5</sub>H (a), XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H (b), XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>10</sub>H (c), XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H 773 (d) et XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>10</sub>H 773 (e)

Tableau IV. 4 Bandes UV-Vis des catalyseurs

	XZrTe <sub>2.5</sub> Ni <sub>2.5</sub> H		XZrTe <sub>2.5</sub> Ni <sub>10</sub> H	
Température de calcination (K)	-	773	-	773
O <sup>2-</sup> Zr <sup>4+</sup> (nm)	222	236	222	246
O <sup>2-</sup> Ni <sup>2+</sup> (nm)	305	-	-	-
d-d dans Ni <sup>2+</sup> tétraédrique (nm)	407	437	407	437
d-d dans Ni <sup>2+</sup> octaédrique (nm)	670	550	670	-

#### IV - 2 - 3 - 2) Effet de la teneur en acide tellurique sur XZrTe<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub>HT

Les spectres UV – Visible de XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H, XZrTe<sub>5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H, XZrTe<sub>10</sub>Ni<sub>2.5</sub>H, XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H 773, XZrTe<sub>5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H 773 et XZrTe<sub>10</sub>Ni<sub>2.5</sub>H 773 sont présentés dans les figures IV.12.a et IV.12.b.

La figure IV.12.a montre que l'enrichissement en acide tellurique, d'une part, entraîne un déplacement progressif de la bande relative à la transition de transfert de charge (O<sup>2-</sup> → Zr<sup>4+</sup>) de 222 nm vers 214 nm, indiquant le changement d'état de coordination vers un nombre supérieur, d'autre part, il provoque la disparition des bandes relatives au transfert de charge O<sup>2-</sup> → Ni<sup>2+</sup> et/ou le transfert de charge dans le ZrO<sub>2</sub> dans un état de faible coordination et aux transitions d-d des ions tétraédriques et octaédriques de Ni<sup>2+</sup> [160].



La figure IV.12.b montre que la calcination à 773 K de ces catalyseurs provoque le glissement des bandes relatives à la transition de transfert de charge ( $O^{2-} \rightarrow Zr^{4+}$ ) et aux transitions d-d des ions tétraédriques de  $Ni^{2+}$  vers des valeurs supérieures (tableau IV.5).

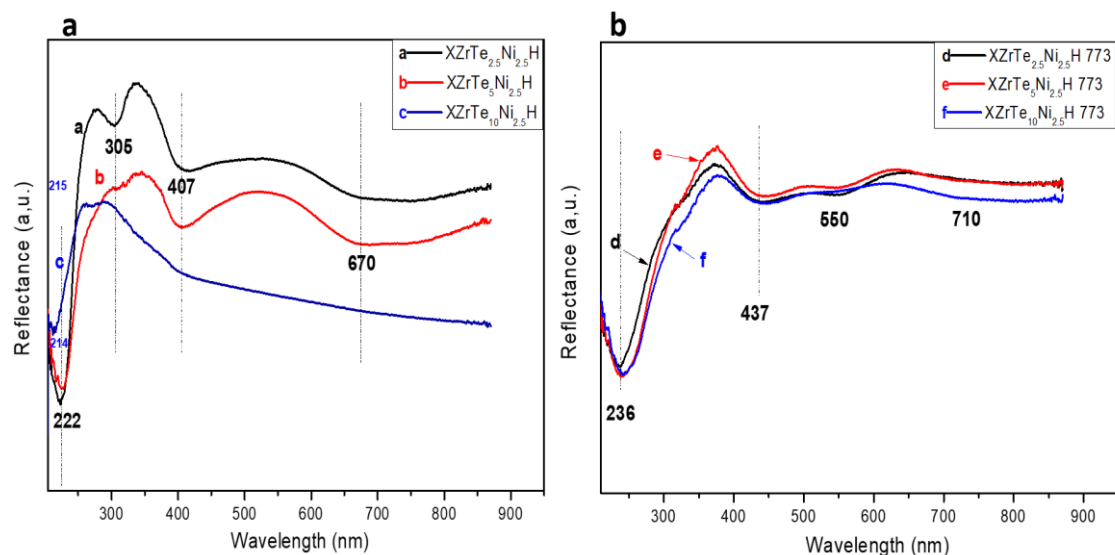


Figure IV. 12 Spectres UV-Visible des catalyseurs xerogels XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H (a), XZrTe<sub>5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H (b), XZrTe<sub>10</sub>Ni<sub>2.5</sub>H (c), XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H 773 (d), XZrTe<sub>5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H 773 (e) et XZrTe<sub>10</sub>Ni<sub>2.5</sub>H 773 (f)

Tableau IV. 5 Bandes UV-Vis des catalyseurs

	XZrTe <sub>2.5</sub> Ni <sub>2.5</sub> H		XZrTe <sub>5</sub> Ni <sub>2.5</sub> H		XZrTe <sub>10</sub> Ni <sub>2.5</sub> H	
<i>Température de calcination (K)</i>	-	773	-	773	-	773
$O^{2-} Zr^{4+}$ (nm)	222	236	222	236	214	236
$O^{2-} Ni^{2+}$ (nm)	305	-	-	-	-	-
d-d dans $Ni^{2+}$ tétraédrique (nm)	407	437	407	437	-	437
d-d dans $Ni^{2+}$ octaédrique (nm)	670	550	670	550	-	550

### IV - 2 - 3 - 3) Effet du mode de séchage

Les spectres UV-Visible de XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H, AZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H, XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H 773 et AZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H 773 sont présentés sur la figure IV.13.a et IV.13.b.

Les deux catalyseurs (fig. IV.13.a) montrent pratiquement le même aspect des spectres.

D'après la fig. IV.13.b, en comparant avec AZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H et XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H, la calcination à 773K induit la disparition de la bande situé vers 305 nm qui pourrait être relative au transfert de charge O<sup>2-</sup> → Ni<sup>2+</sup> et/ou le transfert de charge dans le ZrO<sub>2</sub> dans un état de faible coordination [161].

En effet, par rapport à l'aerogel calciné à 773K (fig. IV.13.b), la disparition de certaines bandes et ou l'apparition d'autres, est probablement dû à la migration des ions Ni qui induit un changement de coordination tétraédrique vers octaédrique [162] (tableau IV.6).

Par conséquent, ce résultat suggère l'effet important du mode d'évacuation du solvant sur la symétrie du métal dans le catalyseur. Selon Shibiao et al.[160], les ions octaédriques de Ni<sup>2+</sup> sont plus faciles à réduire à l'état métallique que les ions tétraédriques de Ni<sup>2+</sup>.

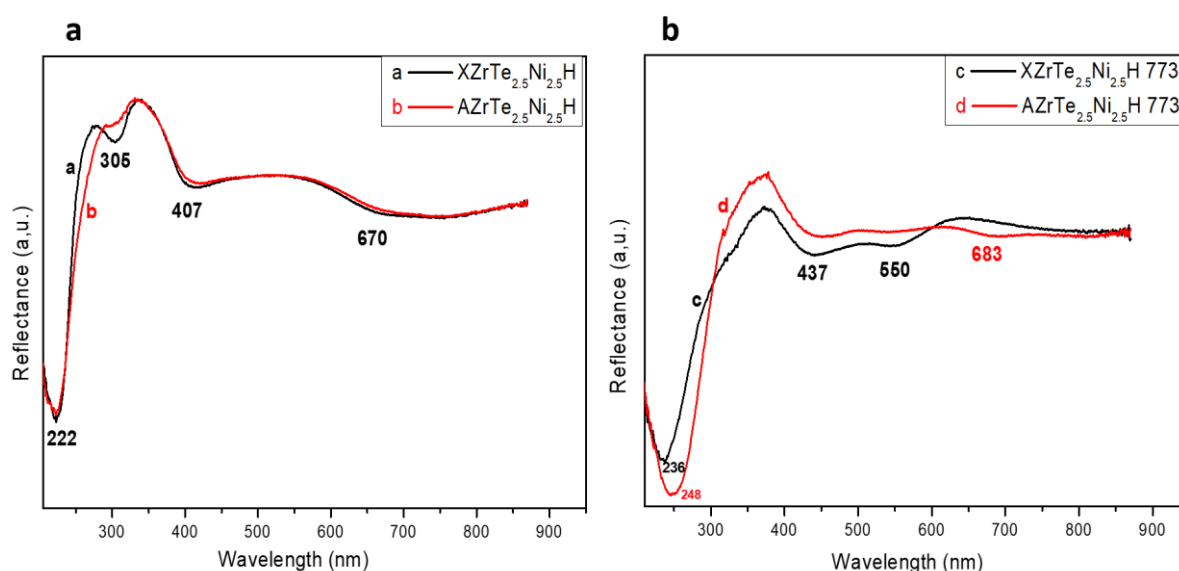


Figure IV. 13 Spectres UV-Visible des catalyseurs XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H (a), AZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H (b), XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H 773 (c) et AZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H 773 (d)

Tableau IV. 6 Bandes UV-Vis des catalyseurs

	Xerogel		Aerogel	
<i>Température de calcination (K)</i>	-	773	-	773
O <sup>2-</sup> Zr <sup>4+</sup> (nm)	222	236	222	248
O <sup>2-</sup> Ni <sup>2+</sup> (nm)	305	-	-	-
d-d dans Ni <sup>2+</sup> tétraédrique (nm)	407	437	407	437
d-d dans Ni <sup>2+</sup> octaédrique (nm)	670	550	670	683

## IV - 2 - 4) Caractérisation par XPS

### IV - 2 - 4 - 1) Effet de la teneur en nickel sur $XZrTe_xNi_yHT$

Les spectres XPS haute résolution de O1s, Zr 3d, Te 3d et Ni2p et sont présentés dans les fig. IV.14, fig. IV.15, fig. IV.16, fig. IV.17, fig. IV.18, fig. IV.19, fig. IV.20 et fig. IV.21 pour  $XZrTe_{2.5}Ni_{2.5}H$ ,  $XZrTe_{2.5}Ni_{10}H$ ,  $XZrTe_{2.5}Ni_{2.5}H$  773 et  $XZrTe_{2.5}Ni_{10}H$  773 respectivement, ainsi leurs énergies de liaisons et la composition atomique à la surface sont référencées dans les tableaux IV.7 et IV.8.

On remarque pour  $XZrTe_{2.5}Ni_{2.5}H$  et  $XZrTe_{2.5}Ni_{10}H$  (figures IV.14.a et IV.14.b) la présence de pic majoritaire de O1s se trouvant aux alentours de 530 eV correspondant à  $ZrO_2$  ou NiO. Le pic de O1s situé aux alentours de 531 eV pourrait être attribué au groupe hydroxyle à la surface de la zircone et le troisième pic mineur avec une énergie de liaison situé vers 533 eV en raison de l'oxygène appartenant aux espèces telluriques [163].

Les figures IV.15.a et IV.15.b présentent les spectres XPS du Zr 3d haute résolution pour  $XZrTe_{2.5}Ni_{2.5}H$  et  $XZrTe_{2.5}Ni_{10}H$ , montrent deux pics centrés aux alentours de 182 eV et à 184 eV respectivement relatifs à  $Zr3d_{5/2}$  et  $Zr3d_{3/2}$  de  $ZrO_2$ . Pour l'ensemble de catalyseurs, la position de Zr3d est quasiment identique (fig IV.19.a, fig IV.19.b et tableau IV.7).

Le spectre XPS de Te3d haute résolution de  $XZrTe_{2.5}Ni_{2.5}H$  est présenté dans la figure IV.16.a, montre que les pics  $Te3d_{5/2}$  et  $Te3d_{3/2}$  situés respectivement aux 576.4 eV et 586.8 eV sont compatibles avec les ions  $Te^{4+}$  dans un environnement  $TeO_2$ . En outre, les pics situés à 579.1 et 589.4 eV peuvent être attribués respectivement aux  $Te3d_{5/2}$  et  $Te3d_{3/2}$  de  $Te^{6+}$  dans  $TeO_3$  [145].

Ensuite, le spectre XPS haute résolution de Ni 2p de  $XZrTe_{2.5}Ni_{2.5}H$  est présenté dans la figure IV.17.a. Il se compose du doublet Ni  $2p_{3/2}$  situé à 856.1 eV et Ni  $2p_{1/2}$  située à 873.9 eV avec une séparation d'énergie de spin de 17.8 eV. Le pic de Ni  $2p_{1/2}$  présente un recouvrement avec le pic  $Te3p_{1/2}$ . Les pics situés à des valeurs d'énergie de liaison 861.6 eV et 881.7 eV, sont des pics satellites associés au Ni $2p_{3/2}$  et Ni $2p_{1/2}$ , respectivement.

L'énergie de liaison du pic Ni  $2p_{3/2}$  située à 856.1 eV peut être relative aux espèces  $Ni^{2+}$  dans  $NiTeO_2^{2-}$  ou  $Ni(OH)_2$  [162,164]

Par ailleurs, l'examen des résultats de la figure IV.17.a et IV.17.b montre qu'une augmentation de la teneur en nickel entraîne un déplacement du pic relatif à Ni $2p_{3/2}$  de 856.1 eV à 855.2 eV, cet écart d'énergie de (-0.9 eV) peut être attribué à une augmentation de teneur en  $Ni(OH)_2$ . On

note également, que l'augmentation de la teneur en nickel ne favorise pas l'existence de l'espèce  $\text{Te}^{6+}$  sur le matériau.

Les spectres XPS haute résolution de O1s de  $\text{XZrTe}_{2.5}\text{Ni}_{2.5}\text{H}$  et  $\text{XZrTe}_{2.5}\text{Ni}_{10}\text{H}$  montre une diminution importante des pics après calcination à 773K (fig IV.18.a et fig IV.18.b).

Le spectre XPS haute résolution de Te3d de  $\text{XZrTe}_{2.5}\text{Ni}_{2.5}\text{H}$  (fig. IV.16.a) montre d'une part, que les pics situés à 579.1 eV et 589.4 eV respectivement, et qui sont relatifs aux espèces  $\text{Te}^{6+}$  dans  $\text{TeO}_3$  disparaissent après calcination à 773K (fig. IV.20.a). D'autre part, pour le  $\text{XZrTe}_{2.5}\text{Ni}_{10}\text{H}$ , on observe aucun changement au niveau des positions des pics de Te3d après calcination dans la même température (fig. IV.20.b).

Après calcination de  $\text{XZrTe}_{2.5}\text{Ni}_{2.5}\text{H}$  à 773K (fig IV.21.a), on observe un déplacement du pic relatif à  $\text{Ni}2p_{3/2}$  de 856.1 eV à 855.5 eV, cet écart d'énergie de (-0.6 eV) peut être attribué à la forte interaction entre nickel et le tellure. Pour le  $\text{XZrTe}_{2.5}\text{Ni}_{10}\text{H}$  calciné dans la même température, on observe un déplacement de pic de  $\text{Ni}2p_{3/2}$  vers une énergie plus élevée, de 855.2 eV vers 855.5 eV.

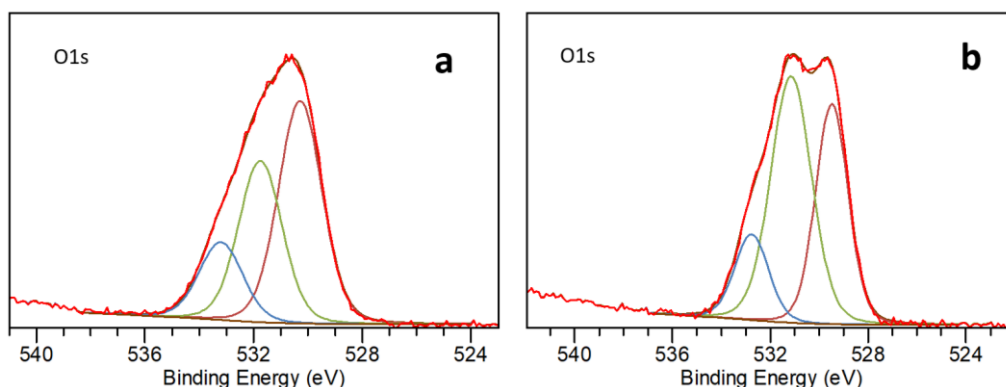


Figure IV. 14 Spectres XPS O1s des catalyseurs xerogels  $\text{XZrTe}_{2.5}\text{Ni}_{2.5}\text{H}$  (a) et  $\text{XZrTe}_{2.5}\text{Ni}_{10}\text{H}$  (b)

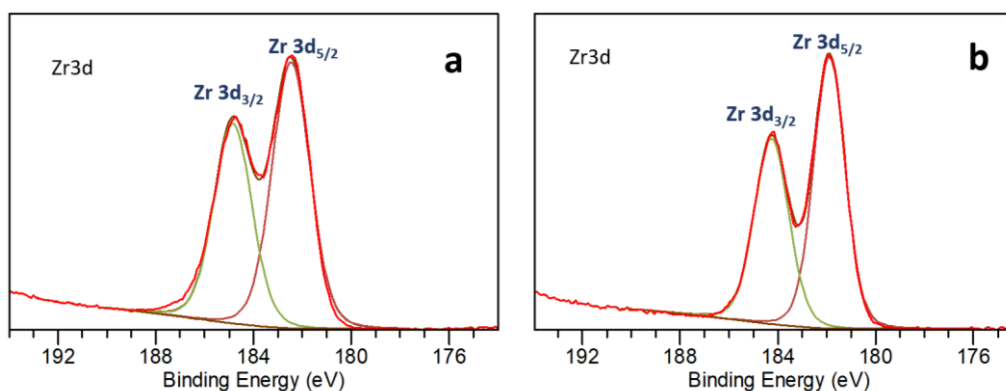


Figure IV. 15 Spectres XPS Zr3d des catalyseurs xerogels XZrTe2.5Ni2.5H (a) et XZrTe2.5Ni10H (b)

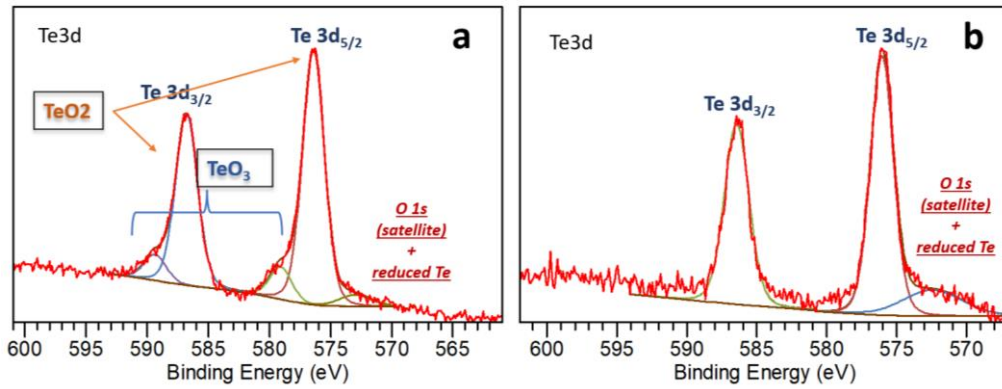


Figure IV. 16 Spectres XPS Te3d des catalyseurs xerogels XZrTe2.5Ni2.5H (a) et XZrTe2.5Ni10H (b)

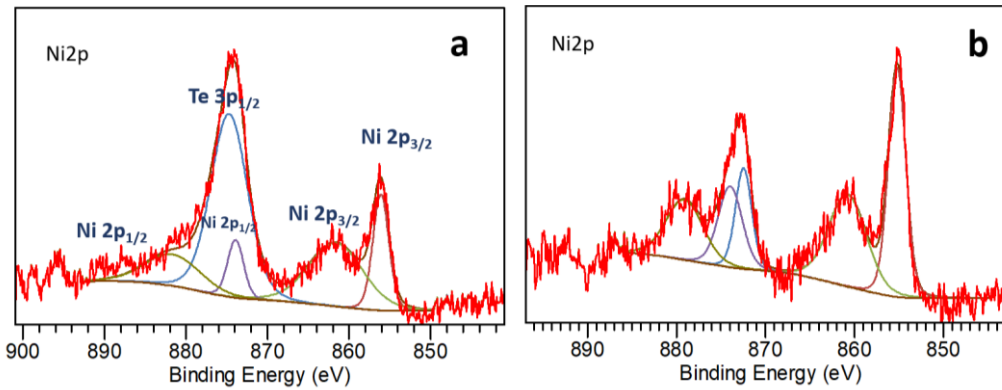


Figure IV. 17 Spectres XPS Ni2p des catalyseurs xerogels XZrTe2.5Ni2.5H (a) et XZrTe2.5Ni10H (b)

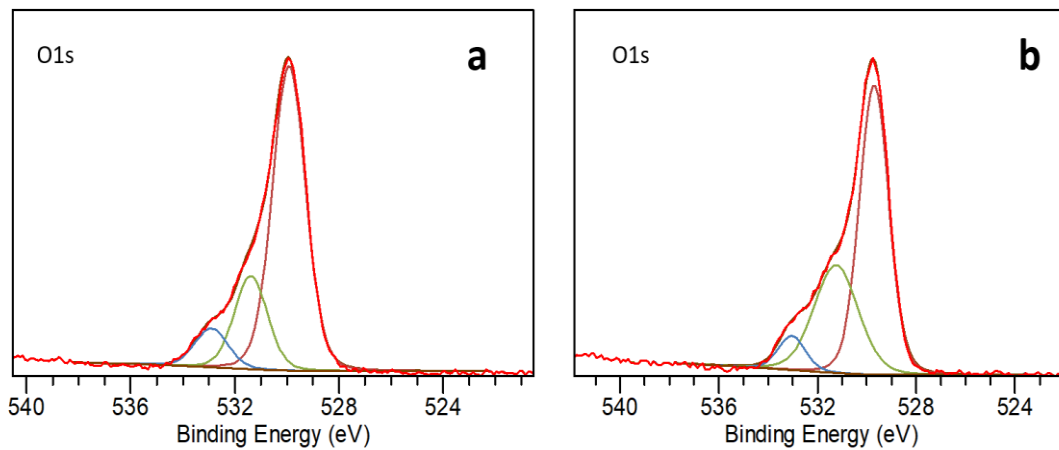


Figure IV. 18 Spectres XPS O1s des catalyseurs xerogels XZrTe2.5Ni2.5H 773 (a) et XZrTe2.5Ni10H 773 (b)

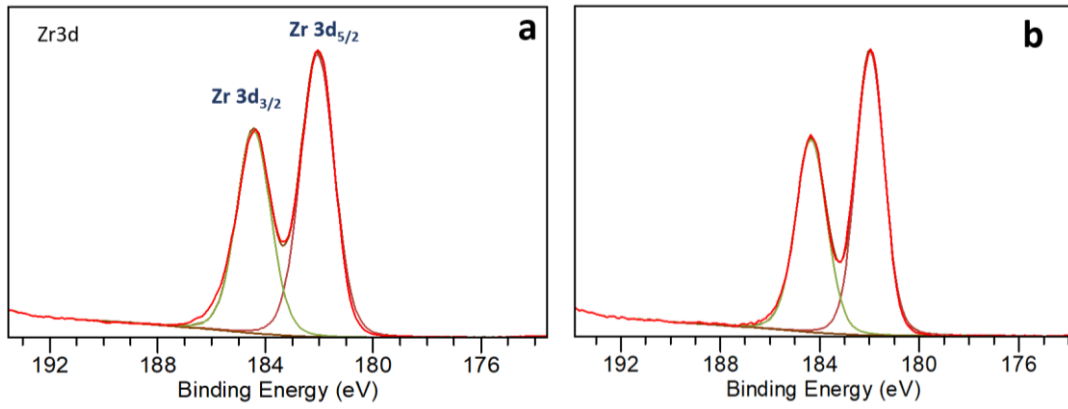


Figure IV. 19 Spectres XPS Zr3d des catalyseurs xerogels XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H 773 (a) et XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>10</sub>H 773 (b)

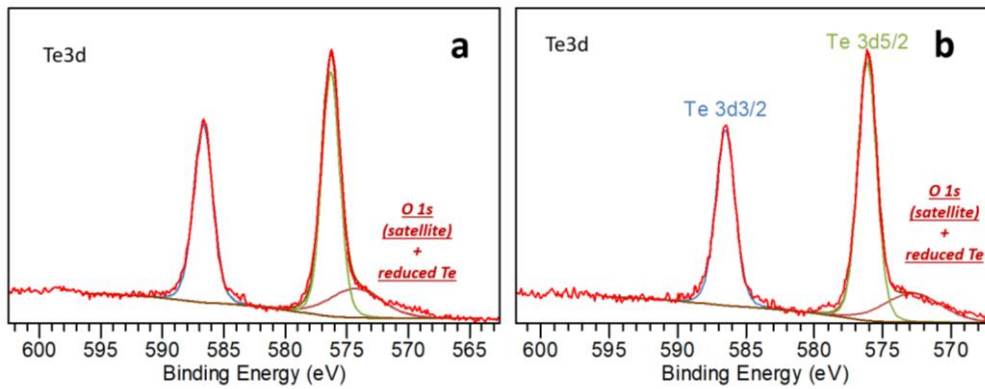


Figure IV. 20 Spectres XPS Te3d des catalyseurs xerogels XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H 773 (a) et XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>10</sub>H 773 (b)

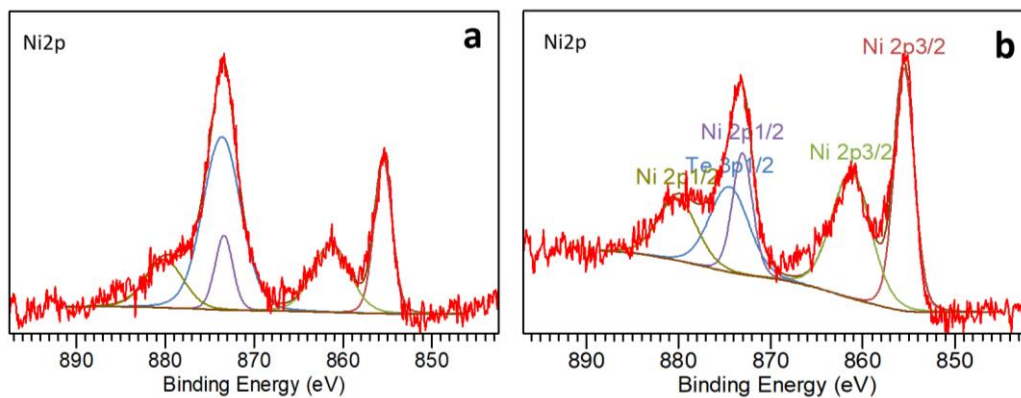


Figure IV. 21 Spectres XPS Ni2p des catalyseurs xerogels XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H 773 (a) et XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>10</sub>H 773(b)

Tableau IV. 7 Energie de liaison des catalyseurs XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H et XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>10</sub>H

<i>Catalyseurs</i>	<i>BE O1s(eV)</i>	<i>BE C1s(eV)</i>	<i>BE Zr3d(eV)</i>	<i>BE Ni2p(eV)</i>	<i>BE Te3d(eV)</i>
<b>XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H</b>	530.3(48.23%)	284.6(68.45%)	182.5(47.85%)	856.1(6.13%)	576.4(37.79%)
	531.8(34.93%)	286.1(17.77%)	184.8(52.15%)	861.6(11.35%)	579.1(4.8%)
	533.2(16.84%)	288.6(13.78%)		873.9(5.91%)	586.8(36.65%)
				881.7(10.94%)	589.4(5.59%)
<b>XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>10</sub>H</b>	529.5(35.63%)	284.5(69.19%)	181.9(48.1%)	855.2(19.49%)	576.1(27.15%)
	531.2(49.95%)	285.6(21.92%)	184.3(51.9%)	860.8(16.99%)	586.4(29.32%)
	532.8(14.42%)	288.5(8.89%)		874(18.43%)	
				879.1(21.09%)	
<b>XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H 773</b>	529.9(69.78%)	284.6(64.07%)	182.1(49.1%)	855.5(8.91%)	576.3(23.49%)
	531.4(21.32%)	285.7(27.12%)	184.4(50.9%)	861.3(8.19%)	586.7(26.8%)
	532.9(8.9%)	288.6(8.81%)		873.4(8.35%)	
				880.1(11.3%)	
<b>XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>10</sub>H 773</b>	529.7(59.98%)	284.6(76.18%)	182(48.02%)	855.5(16.78%)	576.8(24.36%)
	531.25(33.49%)	288.5(9.84%)	184.4(51.98%)	861.3(16.76%)	586.5(24.92%)
	533(6.52%)	286(13.98%)		873.1(16.18%)	
				880.1(16.15%)	

Les résultats regroupés dans le tableau IV.8 montre que le rapport atomique de surface Te/Zr pour XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H et XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>10</sub>H diminue en augmentant la teneur en nickel. Néanmoins, le rapport Te/Ni de surface est supérieur d'un facteur 5 à la valeur théorique pour chaque catalyseur. On remarque que la quantité superficielle de nickel sur la zircone est importante pour XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>10</sub>H par rapport XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H. Même résultat obtenue après calcination à 773K.

Tableau IV. 8 Composition atomique à la surface des catalyseurs XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H et XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>10</sub>H

Catalyseurs	Rapport atomique				
	Te3d/Zr3d <sub>5/2</sub>	Cl1s/Zr3d <sub>5/2</sub>	O1s/Zr3d <sub>5/2</sub>	Ni2p/Zr3d	Te3d/Ni2p
XZrTe <sub>2.5</sub> Ni <sub>2.5</sub> H	0.11	2.1	2.65	0.02	5.44
XZrTe <sub>2.5</sub> Ni <sub>10</sub> H	0.04	7.15	2.74	0.03	1.32
XZrTe <sub>2.5</sub> Ni <sub>2.5</sub> H 773	0.08	1.92	1.7	0.012	6.85
XZrTe <sub>2.5</sub> Ni <sub>10</sub> H 773	0.07	2.46	1.83	0.048	1.37

Nous observons le même phénomène après calcination à 773K. Nous proposons deux hypothèses :

-Soit le nickel diffuse dans le réseau de zircone.

-Soit le tellure enrobe le nickel.

Des analyses complémentaires par SIMS sont en cours pour choisir la bonne représentation des catalyseurs.

#### IV - 2 - 4 - 2) Effet de la teneur en acide tellurique sur XZrTe<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub>HT

Les spectres XPS haute résolution de O1s, Zr 3d, Te 3d et Ni2p sont présentés dans les fig. IV.22, fig. IV.23, fig. IV.24, fig. IV.25, fig. IV.26, fig. IV.27, fig. IV.28 et fig. IV.29 pour les catalyseurs XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H, XZrTe<sub>5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H, XZrTe<sub>10</sub>Ni<sub>2.5</sub>H, XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H 773, XZrTe<sub>5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H 773 et XZrTe<sub>10</sub>Ni<sub>2.5</sub>H 773 respectivement, ainsi leurs énergies de liaisons et la composition atomique à la surface sont référencées dans les tableaux IV.9 et IV.10.

L'augmentation de la teneur en acide tellurique induit la disparition du pic situé à 533.2 eV pour XZrTe<sub>10</sub>Ni<sub>2.5</sub>H (fig. III.22.c), il est donc probable qu'il y a une réaction acido-basique qui s'est déroulée.

Pour une forte teneur en acide tellurique, le pic Zr3d<sub>5/2</sub> se déplace légèrement vers une énergie de liaison inférieure qui est égale à 182.2 eV (fig. III.23.c) en raison de l'interaction entre la zircone acide et le Te(OH)<sub>6</sub>.

D'après les résultats présentés dans la figure. IV.24, on peut déduire que l'enrichissement en acide tellurique de 0.025 à 0.1 fait disparaître les espèces Te<sup>6+</sup> dans TeO<sub>3</sub> du matériau. De plus, une teneur élevée en acide tellurique entraîne un shift du pic relative aux espèces Ni2p<sub>3/2</sub> vers une valeur inférieure (- 0.6 eV), Il est donc expliqué qu'il y a une forte interaction entre nickel et le tellure<sup>-</sup> pour XZrTe<sub>10</sub>Ni<sub>2.5</sub>H.



La calcination du catalyseur  $\text{XZrTe}_{10}\text{Ni}_{2.5}\text{H}$  à 773K (figure. IV.28) conduit à l'apparition des espèces tellurique sous forme métallique, d'où 11.5% de tellures sous forme réduites.

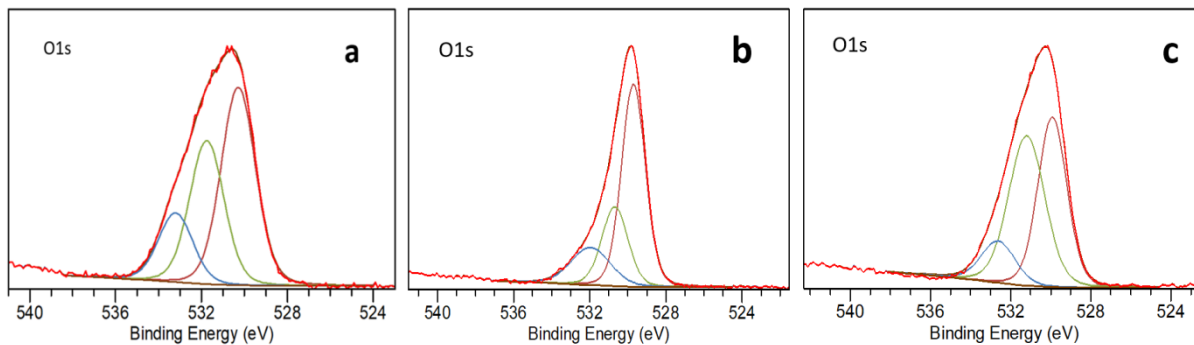


Figure IV. 22 Spectres XPS O1s des catalyseurs xerogels  $\text{XZrTe}_{2.5}\text{Ni}_{2.5}\text{H}$  (a),  $\text{XZrTe}_{5}\text{Ni}_{2.5}\text{H}$  (b) et  $\text{XZrTe}_{10}\text{Ni}_{2.5}\text{H}$  (c)

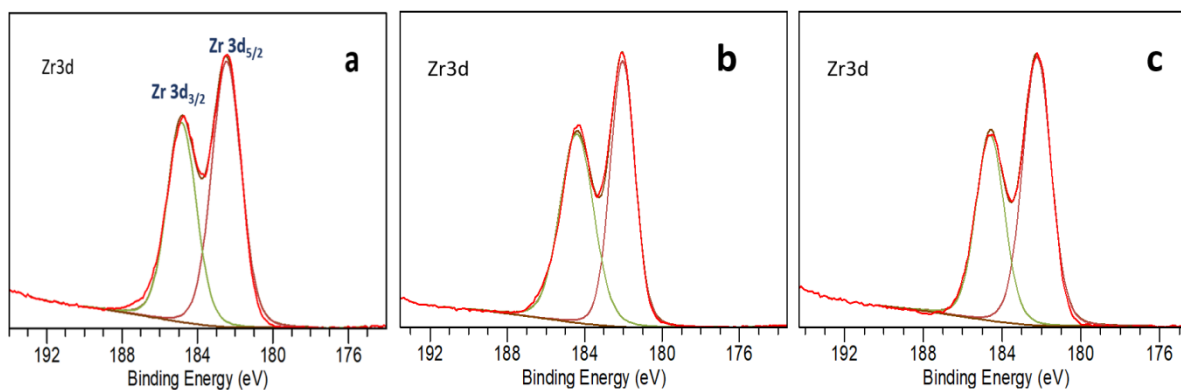


Figure IV. 23 Spectres XPS Zr3d des catalyseurs xerogels  $\text{XZrTe}_{2.5}\text{Ni}_{2.5}\text{H}$  (a),  $\text{XZrTe}_{5}\text{Ni}_{2.5}\text{H}$  (b) et  $\text{XZrTe}_{10}\text{Ni}_{2.5}\text{H}$  (c)

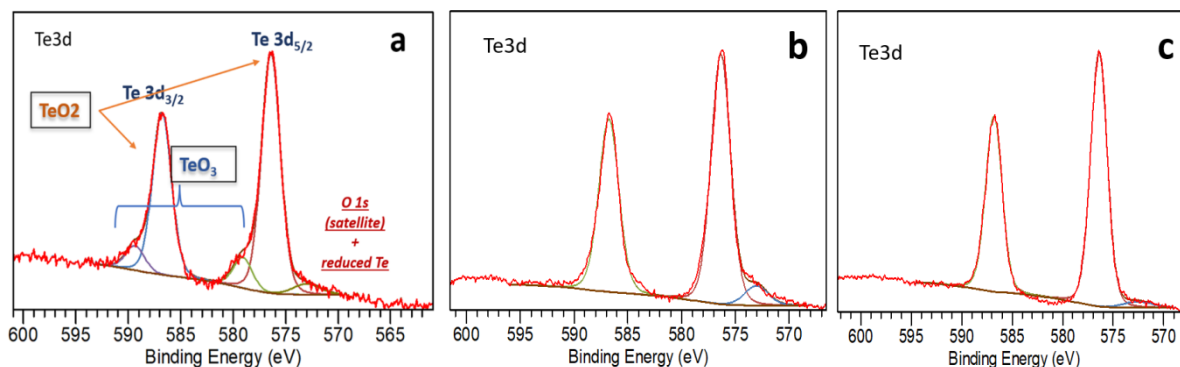


Figure IV. 24 Spectres XPS Te3d des catalyseurs xerogels  $\text{XZrTe}_{2.5}\text{Ni}_{2.5}\text{H}$  (a),  $\text{XZrTe}_{5}\text{Ni}_{2.5}\text{H}$  (b) et  $\text{XZrTe}_{10}\text{Ni}_{2.5}\text{H}$  (c)

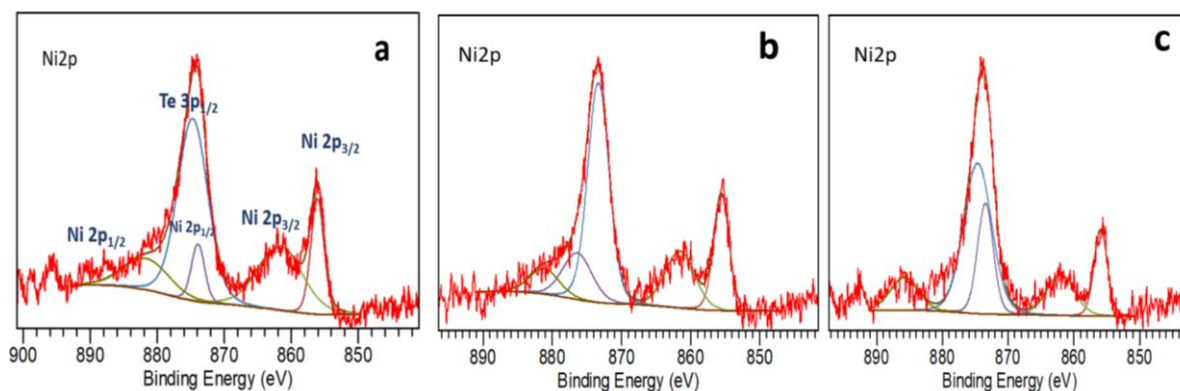


Figure IV. 25 Spectres XPS Ni<sub>2p</sub> des catalyseurs xerogels XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H (a), XZrTe<sub>5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H (b) et XZrTe<sub>10</sub>Ni<sub>2.5</sub>H (c)

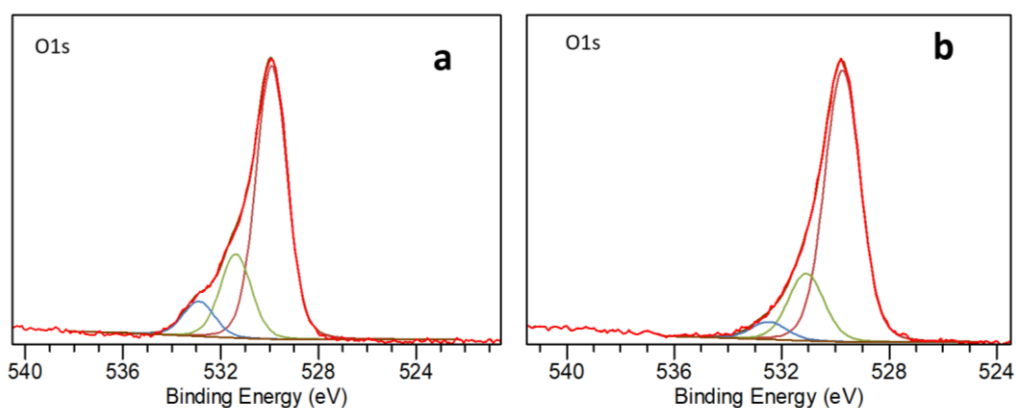


Figure IV. 26 Spectres XPS O<sub>1s</sub> des catalyseurs xerogels XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H 773 (a) et XZrTe<sub>10</sub>Ni<sub>2.5</sub>H 773 (b)

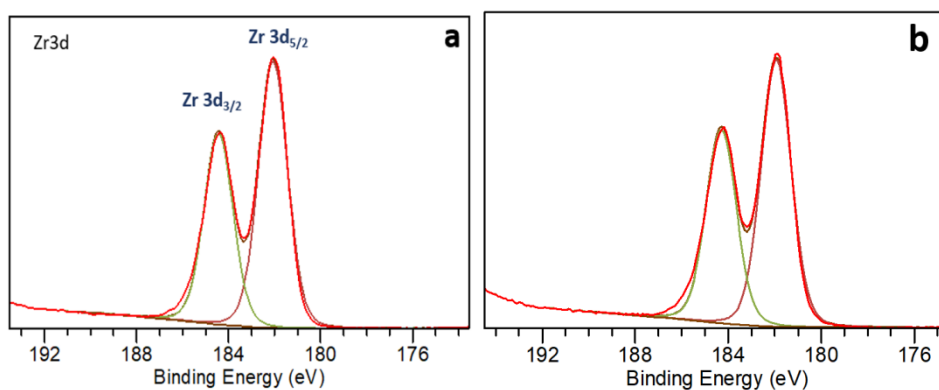


Figure IV. 27 Spectres XPS Zr<sub>3d</sub> des catalyseurs xerogels XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H 773 (a) et XZrTe<sub>10</sub>Ni<sub>2.5</sub>H 773 (b)

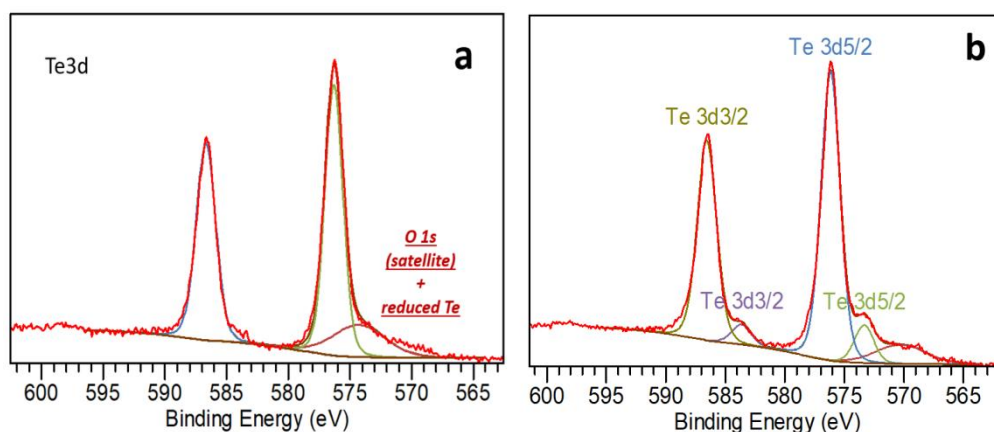


Figure IV. 28 Spectres XPS Te3d des catalyseurs xerogels XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H 773 (a) et XZrTe<sub>10</sub>Ni<sub>2.5</sub>H 773 (b)

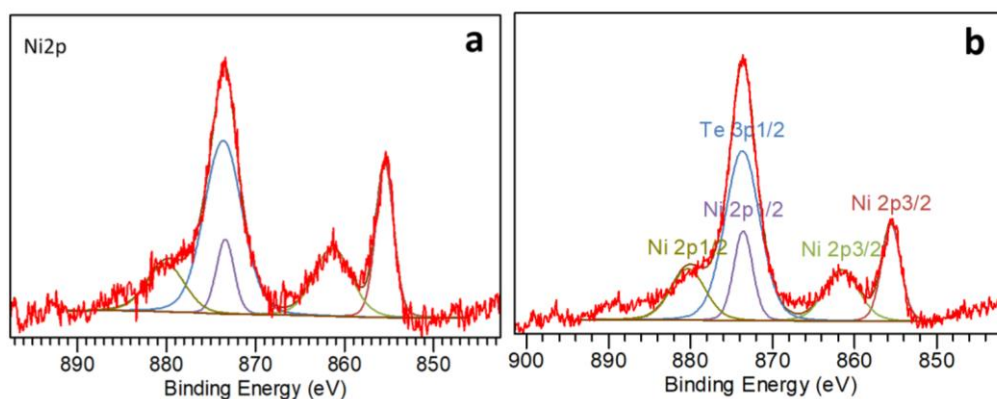


Figure IV. 29 Spectres XPS Ni2p des catalyseurs xerogels XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H 773 (a) et XZrTe<sub>10</sub>Ni<sub>2.5</sub>H 773 (b)

Tableau IV. 9 Energie de liaison des catalyseurs XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H, XZrTe<sub>5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H et XZrTe<sub>10</sub>Ni<sub>2.5</sub>H

Catalyseurs	BE	BE	BE	BE	BE
	O1s(eV)	C1s(eV)	Zr3d(eV)	Ni2p(eV)	Te3d(eV)
XZrTe <sub>2.5</sub> Ni <sub>2.5</sub> H	530.3(48.23%)	284.6(68.45%)	182.5(47.85%)	856.1(6.13%)	576.4(37.79%)
	531.8(34.93%)	286.1(17.77%)	184.8(52.15%)	861.6(11.35%)	579.1(4.8%)
	533.2(16.84%)	288.6(13.78%)		873.9(5.91%)	586.8(36.65%)
				881.7(10.94%)	589.4(5.59%)
XZrTe <sub>5</sub> Ni <sub>2.5</sub> H	529.7(57.57%)	284.5(52.7%)	182(41.33%)	855.5(8.23%)	576.4(38.51%)
	530.7(24.81%)	285.6(37.51%)	184.4(58.67%)	861.6(7.69%)	586.8(39.48%)
	532(17.63%)	288.5(9.79%)		876.4(12.29%)	
				881.2(6.79%)	
XZrTe <sub>10</sub> Ni <sub>2.5</sub> H	529.9(41.85%)	284.6(73.84%)	182.2(49.88%)	855.9(5.71%)	576.4(45.18%)
	531.2(46.12%)	286.1(14.81%)	184.6(50.12%)	862(5.69%)	586.8(44.61%)
	532.6(12.03%)	288.7(11.34%)		873.5(16.94%)	
				885.8(8.84%)	
XZrTe <sub>2.5</sub> Ni <sub>2.5</sub> H 773	529.9(69.78%)	284.6(64.07%)	182.1(49.1%)	855.5(8.91%)	576.3(23.49%)
	531.4(21.32%)	285.7(27.12%)	184.4(50.9%)	861.3(8.19%)	586.7(26.8%)
	532.9(8.9%)	288.6(8.81%)		873.4(8.35%)	
				880.1(11.3%)	
XZrTe <sub>10</sub> Ni <sub>2.5</sub> H 773	529.7(76.25%)	284.7(69.5%)	181.9(181.94%)	855.5(6.62%)	573.3(3.95%)
	531.1(18.85%)	286.3(18.33%)	184.3(51.25%)	861.6(6.27%)	576.2(30.29%)
	532.5(4.9%)	289.1(12.16%)		873.6(11.79%)	583.6(3%)
				880.3(12.33%)	586.6(30.39%)

Par ailleurs, l'examen des résultats du tableau IV.10 montre qu'une élévation de la teneur en acide tellurique pour les catalyseurs non calcinés entraîne une baisse du rapport atomique de O/Zr. Il est probable que l'augmentation des espèces  $\text{Te}(\text{OH})_6$  dans la structure de la zircone favorise le développement de la phase  $\text{Zr}(\text{OH})_4$ . Cependant, pour  $\text{XZrTe}_{2.5}\text{Ni}_{2.5}\text{H}$  773 et  $\text{XZrTe}_{10}\text{Ni}_{2.5}\text{H}$  773, on déduit que l'enrichissement en acide tellurique provoque l'augmentation de ce rapport.

De plus, pour les catalyseurs non calcinés, on remarque que l'élévation de la teneur en acide tellurique provoque une augmentation à la fois du rapport atomique de surface Te/Zr, bien qu'on note une diminution de la quantité superficielle de nickel.

Pour les catalyseurs calcinés à 773K, le résultat obtenu démontre que l'enrichissement en acide tellurique induit à la fois l'augmentation des rapports atomique de Te/Zr, O/Zr et Ni/Zr.

Tableau IV. 10 Composition atomique à la surface des catalyseurs  $\text{XZrTe}_{2.5}\text{Ni}_{2.5}\text{H}$ ,  $\text{XZrTe}_{5}\text{Ni}_{2.5}\text{H}$  et  $\text{XZrTe}_{10}\text{Ni}_{2.5}\text{H}$

Catalyseurs	Rapport atomique				
	Te3d/Zr3d <sub>5/2</sub>	Cl1s/Zr3d <sub>5/2</sub>	O1s/Zr3d <sub>5/2</sub>	Ni2p/Zr3d	Te3d/Ni2p
$\text{XZrTe}_{2.5}\text{Ni}_{2.5}\text{H}$	0.11	2.1	2.65	0.02	5.44
$\text{XZrTe}_{5}\text{Ni}_{2.5}\text{H}$	0.13	1.42	1.9	0.02	6.7
$\text{XZrTe}_{10}\text{Ni}_{2.5}\text{H}$	0.15	2.14	2.24	0.012	12.5
$\text{XZrTe}_{2.5}\text{Ni}_{2.5}\text{H}$ 773	0.08	1.92	1.7	0.012	6.85
$\text{XZrTe}_{10}\text{Ni}_{2.5}\text{H}$ 773	0.2	0.51	1.97	0.023	8.2

#### IV - 2 - 4 - 3) Effet du mode de séchage

Les spectres XPS haute résolution de O1s, Zr 3d, Te 3d et Ni2p sont présentés dans les fig. IV.30, fig. IV.31, fig. IV.32, fig. IV.33, fig. IV.33, fig. IV.34, fig. IV.35, fig. IV.36 et fig. IV.37 pour les catalyseurs  $\text{XZrTe}_{2.5}\text{Ni}_{2.5}\text{H}$ ,  $\text{AZrTe}_{2.5}\text{Ni}_{2.5}\text{H}$ ,  $\text{XZrTe}_{2.5}\text{Ni}_{2.5}\text{H}$  773 et  $\text{AZrTe}_{2.5}\text{Ni}_{2.5}\text{H}$  773 respectivement, ainsi leurs énergies de liaisons et la composition atomique à la surface sont référencées dans les tableaux IV.11 et IV.12.

Pour le spectre Te3d (fig. IV.27.b), le changement du mode de séchage sous les conditions supercritiques, induit la disparition des espèces  $\text{Te}^{6+}$  dans  $\text{TeO}_3$ .

Le déplacement vers l'énergie de liaison inférieur du pic relatif à  $\text{Ni}2p_{3/2}$  vers 855.5 eV (-0.6 eV) pour  $\text{AZrTe}_{2.5}\text{Ni}_{2.5}\text{H}$  et qui peut être attribué à  $\text{Ni}^{2+}$  dans  $\text{NiTeO}_2^{2-}$ , suggérant une forte interaction entre  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{TeO}_2^{4-}$  dans l'aérogel que dans le xerogel. Même phénomène observé après calcination à 773 K. Ce résultat implique que Ni dans les xerogels est moins réductible que ceux dans les aérogels.

La calcination de  $\text{AZrTe}_{2.5}\text{Ni}_{2.5}\text{H}$  à 773K garde la présence des mêmes espèces tellurique présentes sur la surface du matériau (fig. IV.36.b), bien que la calcination de  $\text{XZrTe}_{2.5}\text{Ni}_{2.5}\text{H}$  à la même température fait disparaître les espèces  $\text{Te}^{6+}$  dans  $\text{TeO}_3$ .

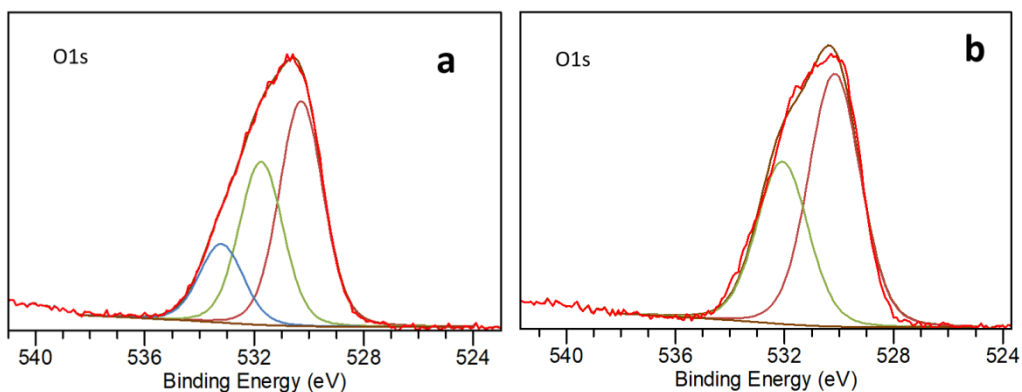


Figure IV. 30 Spectres XPS O1s des catalyseurs xerogels XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H (a) et AZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H (b)

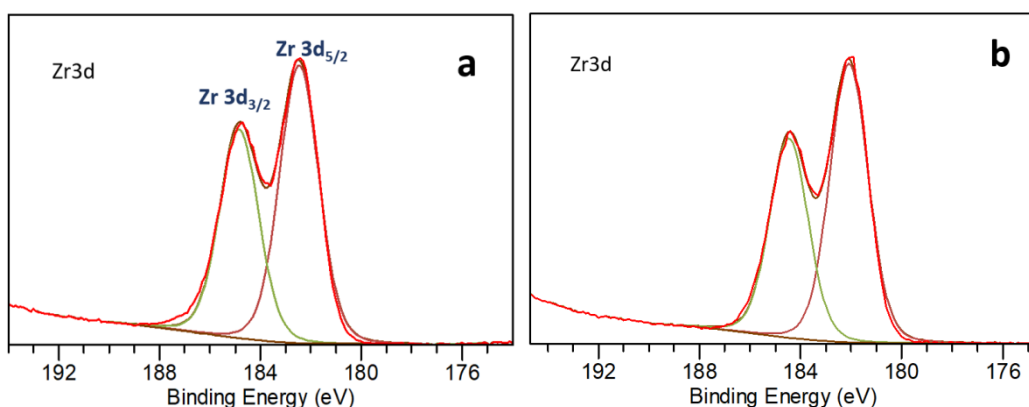


Figure IV. 31 Spectres XPS Zr3d des catalyseurs xerogels XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H (a) et AZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H (b)

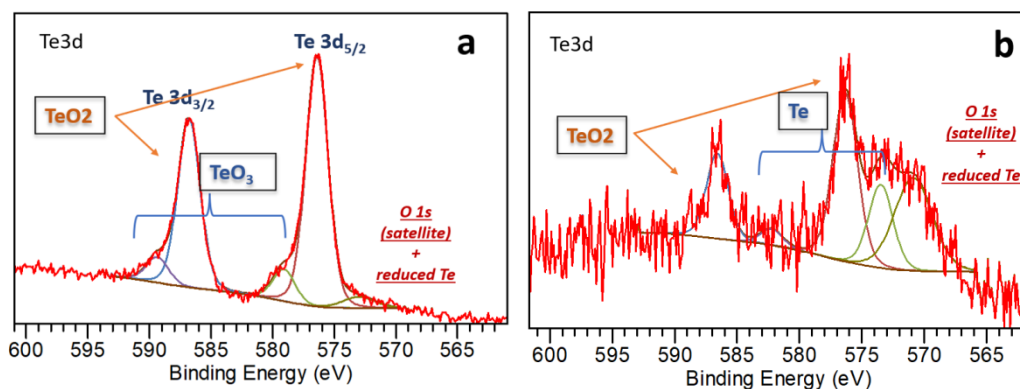


Figure IV. 32 Spectres XPS Te3d des catalyseurs xerogels XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H (a) et AZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H (b)

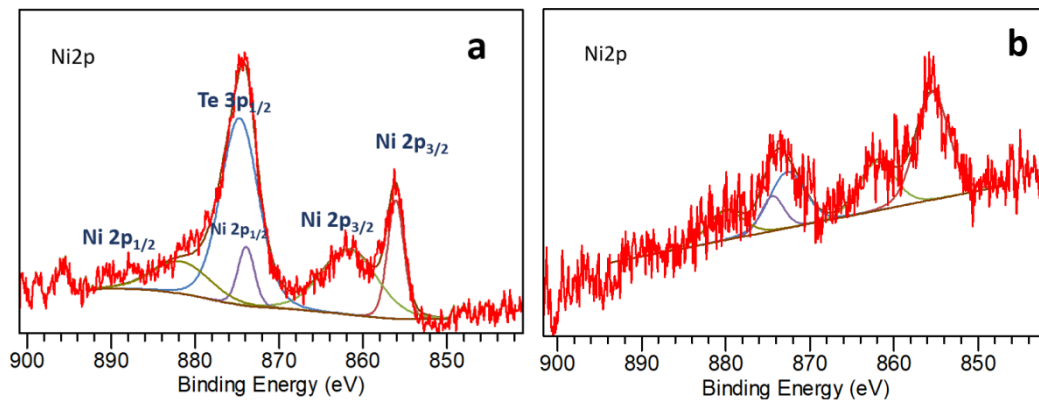


Figure IV. 33 Spectres XPS Ni2p des catalyseurs xerogels XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H (a) et AZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H (b)

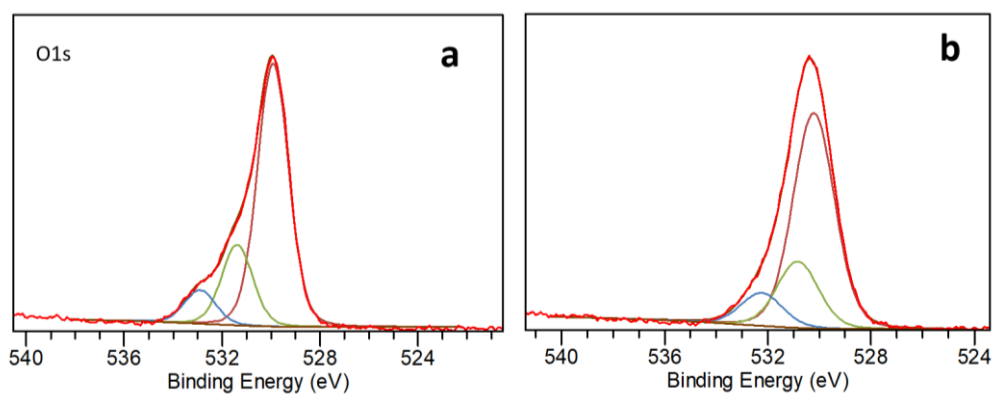


Figure IV. 34 Spectres XPS O1s des catalyseurs xerogels XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H 773 (a) et AZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H 773(b)

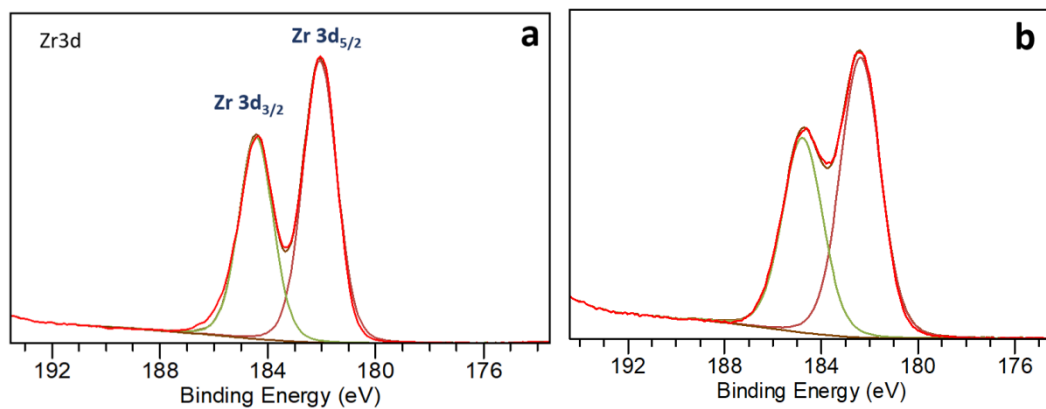


Figure IV. 35 Spectres XPS Zr3d des catalyseurs xerogels XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H 773 (a) et AZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H 773(b)

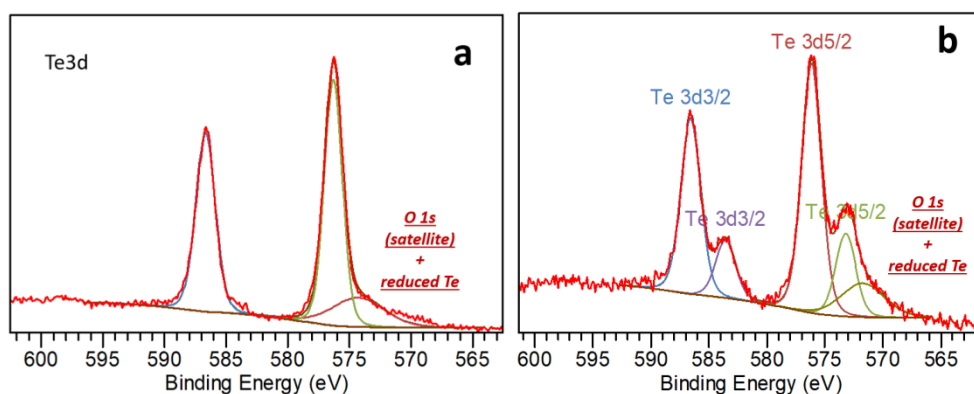


Figure IV. 36 Spectres XPS Te3d des catalyseurs xerogels XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H 773 (a) et AZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H 773(b)

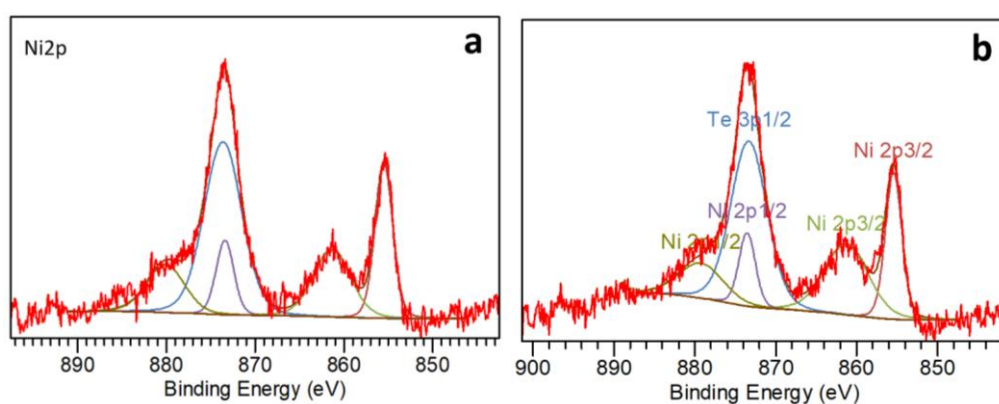


Figure IV. 37 Spectres XPS Ni2p des catalyseurs xerogels XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H 773 (a) et AZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H 773(b)

Tableau IV. 11 Energie de liaison des catalyseurs XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H, XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H 773, AZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H et AZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H 773

Catalyseurs	BE O1s(eV)	BE C1s(eV)	BE Zr3d(eV)	BE Ni2p(eV)	BE Te3d(eV)
XZrTe <sub>2.5</sub> Ni <sub>2.5</sub> H	530.3(48.23%)	284.6(68.45%)	182.5(47.85%)	856.1(6.13%)	576.4(37.79%)
	531.8(34.93%)	286.1(17.77%)	184.8(52.15%)	861.6(11.35%)	579.1(4.8%)
	533.2(16.84%)	288.6(13.78%)		873.9(5.91%)	586.8(36.65%)
				881.7(10.94%)	589.4(5.59%)
AZrTe <sub>2.5</sub> Ni <sub>2.5</sub> H	530.2(60.95%)	284.6(68.08%)	182.1(49.09%)	855.5(23.98%)	576.3(13.23%)
	532.1(39.05%)	285.7(22.67%)	184.5(50.91%)	862(11.82%)	573.5(6.53%)
		288.6(9.25%)		874.5(10.3%)	586.6(8.59%)
				880(13.62%)	582.3(1.65%)
XZrTe <sub>2.5</sub> Ni <sub>2.5</sub> H 773	529.92(69.78%)	284.59(64.07%)	182.07(49.1%)	855.48(8.91%)	576.3(23.49%)
	531.39(21.32%)	285.68(27.12%)	184.44(50.9%)	861.34(8.19%)	586.67(26.8%)
	532.9(8.9%)	288.55(8.81%)		873.39(8.35%)	
				880.08(11.3%)	
AZrTe <sub>2.5</sub> Ni <sub>2.5</sub> H 773	530.22(68.54%)	284.65(70.66%)	182.38(49.76%)	855.43(8.51%)	576.15(22.49%)
	530.84(21.03%)	288.71(10.63%)	184.78(50.24%)	861.26(10.87%)	573.21(7.46%)
	532.24(10.43%)	285.98(18.71%)		873.53(8.2%)	586.57(22.67%)
				879.23(10.48%)	583.56(7.52%)

La comparaison des résultats de la composition atomique de la surface des solides  $XZrTe_{2.5}Ni_{2.5}H$  et  $AZrTe_{2.5}Ni_{2.5}H$  (tableau IV.12) démontre que le séchage sous les conditions supercritique provoque une forte diminution à la fois du rapport atomique Ni/Zr et Te/Zr. Néanmoins, la forte contamination par le carbone à la surface du catalyseur aerogel en limite l'exploitation quantitative des spectres du tellure Te3d et du nickel Ni2p (fig. IV.32.b et 33.b).

La comparaison entre  $XZrTe_{2.5}Ni_{2.5}H$  773 et  $AZrTe_{2.5}Ni_{2.5}H$  773 montre que le changement du mode de séchage n'a pas d'effet sur le rapport atomique Te/Zr, bien qu'une élévation de la quantité de nickel sur la surface du matériau, ainsi qu'une diminution considérable des atomes de carbone.

Tableau IV. 12 Composition atomique à la surface des catalyseurs  $XZrTe_{2.5}Ni_{2.5}H$ ,  $XZrTe_{2.5}Ni_{2.5}H$  773,  $AZrTe_{2.5}Ni_{2.5}H$  et  $AZrTe_{2.5}Ni_{2.5}H$  773

Catalyseurs	Rapport atomique				
	Te3d/Zr3d <sub>5/2</sub>	Cl1s/Zr3d <sub>5/2</sub>	O1s/Zr3d <sub>5/2</sub>	Ni2p/Zr3d	Te3d/Ni2p
$XZrTe_{2.5}Ni_{2.5}H$	0.11	2.1	2.65	0.02	5.44
$AZrTe_{2.5}Ni_{2.5}H$	0.008	4.65	2.55	0.008	1
$XZrTe_{2.5}Ni_{2.5}H$ 773	0.08	1.92	1.7	0.012	6.85
$AZrTe_{2.5}Ni_{2.5}H$ 773	0.07	0.65	1.67	0.017	4

## IV - 2 - 5) Caractérisation par TPR

### IV - 2 - 5 - 1) Effet de la teneur en nickel sur $XZrTe_xNi_yHT$

La figure IV.38 montre les résultats de la réduction en température programmée effectuée sur les catalyseurs  $XZrTe_{2.5}Ni_{2.5}H$  773 et  $XZrTe_{2.5}Ni_{10}H$  773.

Des études menées sur la réductibilité des catalyseurs à base de nickel ont montré que les cations  $Ni^{2+}$  se réduisent directement en nickel métallique  $Ni^0$  sans passer par des espèces intermédiaires [165,166]. Pour ce type de matériaux, il a été rapporté que les pics observés à basses températures (< 360 °C) sont attribués à la réduction des particules NiO libres à la surface du support. Ceux détectés à plus hautes températures (360 °C < T < 550 °C) correspondent à la réduction des particules NiO bien dispersées à la surface de  $ZrO_2$  et en forte interaction avec ce dernier [167].

On note également, d'après la bibliographie [168], le premier pic peut être attribué à la réduction de très petites nanoparticules d'une phase en lien avec du Ni. Le second pic pourrait correspondre à la transformation de  $Ni(OH)_2$ .



Il est également possible que  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  soit transformé en  $\text{NiO}$  puis réduit en  $\text{Ni}$  métallique en fonction de la température conduisant à l'obtention de deux pics. Quelle que soit la teneur en nickel, le deuxième pic pourrait correspondre à la réduction de l'oxyde de nickel  $\text{NiO}$ .

Dans le cas de nos catalyseurs xerogels, le premier pic centré à  $360^\circ\text{C}$  peut être attribué à la réduction des particules  $\text{NiO}$  libres en interaction avec  $\text{Te}(\text{OH})_6$  à la surface de  $\text{ZrO}_2$  [169] alors que les deux autres pics avec des maxima à environ  $490^\circ\text{C}$  et  $510^\circ\text{C}$ , correspondant à la réduction des espèces  $\text{NiO}_x$  bien dispersées à la surface de la zircone [170,171].

Ensuite, on remarque que l'augmentation de l'aire des pics est linéaire avec l'élévation de la teneur en nickel montrant que l'hydrogène est consommé essentiellement pour la réduction d'espèces nickel. Ainsi, la présence de deux pics montre l'existence de deux types de nickel.

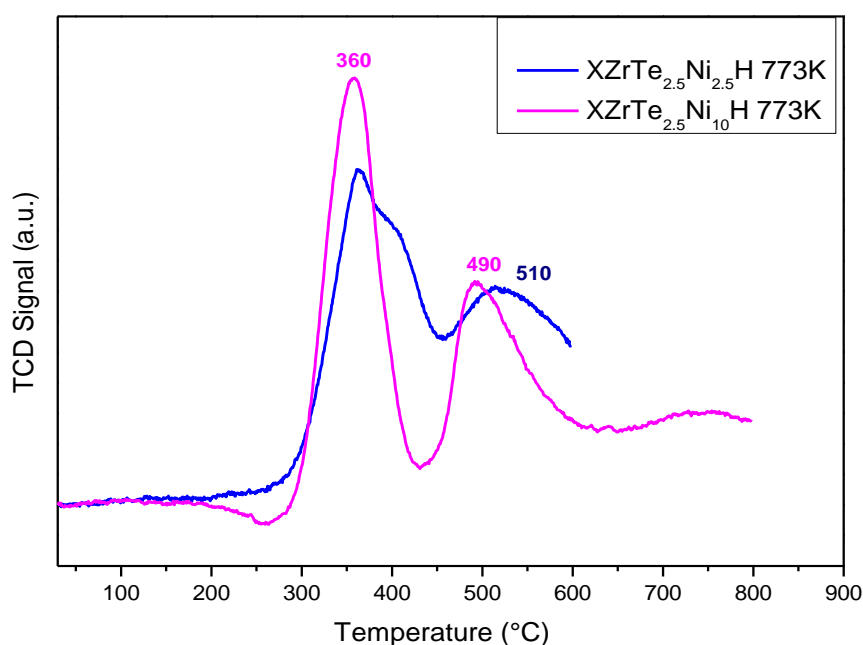


Figure IV. 38 Analyses TPR-H2 des catalyseurs xerogels XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H 773K et XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>10</sub>H 773K

#### IV - 2 - 5 - 2) Effet de la teneur en acide tellurique sur XZrTe<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub>HT

La figure IV.39 présente les différents résultats TPR des catalyseurs XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H 773K, XZrTe<sub>5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H 773K et XZrTe<sub>10</sub>Ni<sub>2.5</sub>H 773K.

L'enrichissement en acide tellurique de 0.025 à 0.1, montre que le pic situé à  $360^\circ\text{C}$  a été déplacé à une température plus élevée vers  $390^\circ\text{C}$ . Ces résultats indiquant des interactions plus fortes entre le métal et le support pour le catalyseur à faible teneur en acide tellurique.

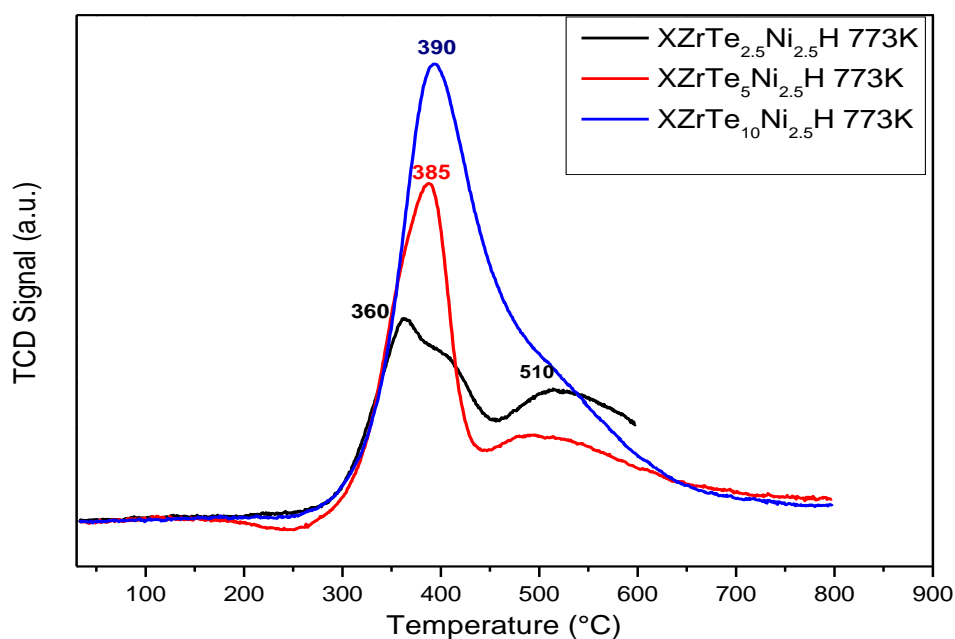


Figure IV. 39 Analyses TPR-H2 des catalyseurs xerogels  $XZrTe_{2.5}Ni_{2.5}H$  773K,  $XZrTe_5Ni_{2.5}H$  773K et  $XZrTe_{10}Ni_{2.5}H$  773K

#### IV - 2 - 5 - 3) Effet du mode de séchage

Les profils TPR-H2 des catalyseurs  $XZrTe_{2.5}Ni_{2.5}H$  773 et  $AZrTe_{2.5}Ni_{2.5}H$  773K sont présentés sur la figure IV.40.

Le profil TPR du solide aérogel présente deux pics de réduction centré à 350°C et 490°C attribués à la réduction des particules NiO libres en interaction avec  $Te(OH)_6$  à la surface du support et la réduction des particules NiO bien dispersées à la surface de  $ZrO_2$  et en forte interaction avec ce dernier [172]. Dans le cas de l'aérogel, les pics de réduction sont déplacés à une température un peu moins élevée à 350°C et 490°C respectivement par rapport à ceux de xerogel. Il semble que le séchage des catalyseurs dans des conditions supercritiques confère une interaction quasi-identique entre NiO et  $Te(OH)_6$  par rapport à celle du xerogel [173].

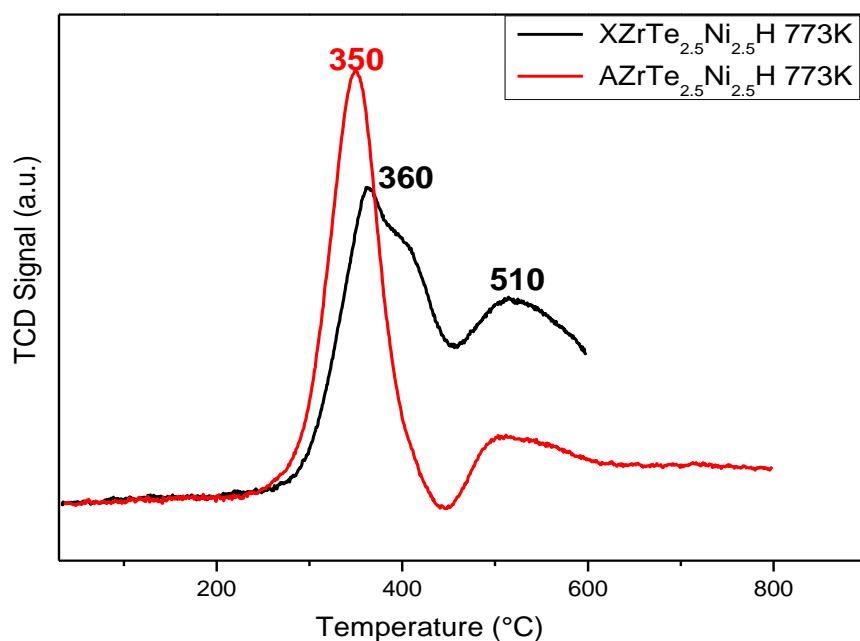


Figure IV. 40 Analyses TPR-H2 des catalyseurs XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H 773 et AZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H 773K

### IV - 3) Etude de l'effet du support : XAlTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H

#### IV - 3 - 1) Etude comparative structurale par DRX

Les diffractogrammes de XZrTe<sub>2.5</sub>H, XAlTe<sub>2.5</sub>H, XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H et XAlTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H sont présentés sur la figure IV.41.

Le catalyseur XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H présente une structure amorphe avec une phase tétragonale ZrO<sub>2</sub> peu développée caractérisée par des larges pics, la première est située à 2θ entre 25 ° et 40 ° et la seconde à 2θ entre 42° et 60°.

Par ailleurs, dans le cas de XAlTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H n'a pas de pic de diffraction visible, indiquant une alumine amorphe. Ceci peut être expliqué que les cristallites NiO et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont soit inférieurs à la limite de détection en XRD soit que le nickel et l'oxyde Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> présents ne sont pas cristallins (phase amorphe).

Selon la bibliographie, l'absence de domaines cristallites suggère une distribution homogène des éléments et une dispersion élevée des métaux. Par rapport à d'autres alumines mésoporeuses dopées nickel préparées selon différentes méthodes (Hydrothermal en deux étapes, imprégnation, co-précipitation...) [174], la taille des particules de nickel est petite, ce qui garantit que la méthode en un seul pot joue un rôle crucial pour assurer une dispersion élevée du nickel [174].

On peut conclure que l'introduction du nickel aux catalyseurs dopés par l'acide tellurique ne modifie pas la structure amorphe du solide.

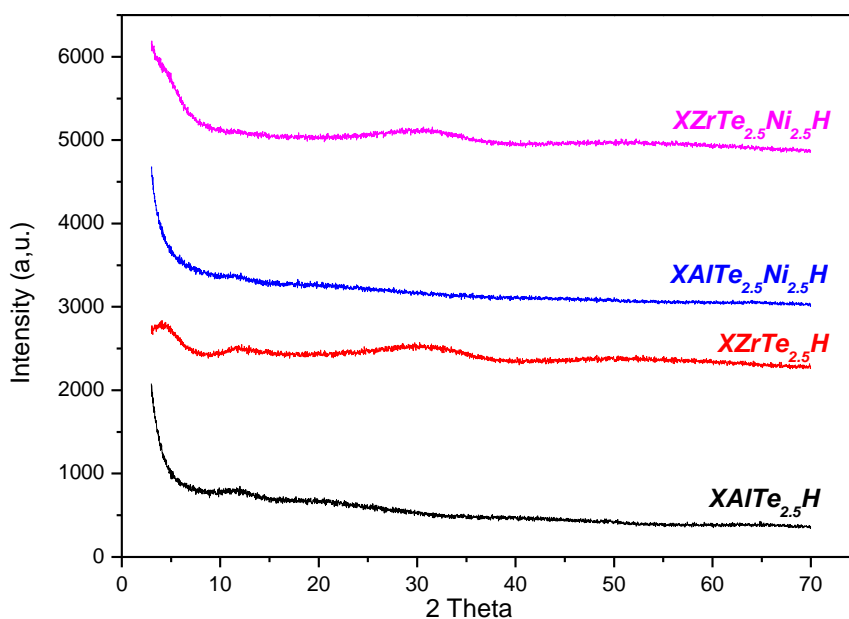


Figure IV. 41 Diffractogrammes des catalyseurs XAlTe<sub>2.5</sub>H, XZrTe<sub>2.5</sub>H, XAlTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H et XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H

### IV - 3 - 2) Etude comparative texturale BET

Les isothermes d'adsorption-désorption de N<sub>2</sub> des catalyseurs XAlTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H et XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H, XAlTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H 773 et XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H 773 sont présentés dans les fig. IV.42 et fig. IV.43

La zircone et l'alumine dopée par l'acide tellurique et le nickel ont chacune le même type IV d'isotherme d'adsorption-désorption selon la classification de l'UIPAC. Ceci indique que les solides sont mésoporeux. Les boucles d'hystérésis des deux matériaux sont du type H3. Ceci est attribué aux pores ouverts en forme de fente observés pour les agrégats non rigides ou les particules en forme de plaques.

D'après la figure IV.42.b, le XAlTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H présente une distribution de taille de pores plus large conduisant à un diamètre moyen de pores plus grand par rapport à XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H avec une distribution de taille de pores étroite et éventuellement un diamètre de pores plus petit. Même résultats obtenus après calcination à 773K.

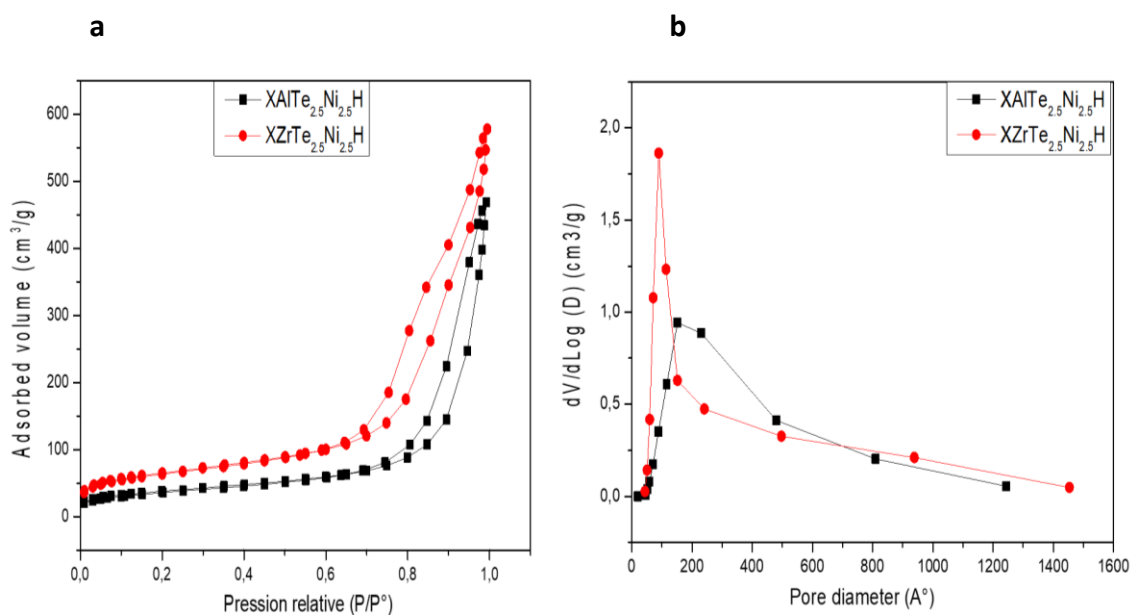


Figure IV. 42 Isotherme d'adsorption-désorption de N<sub>2</sub> et distribution poreuse des catalyseurs xerogels XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H et XAlTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H

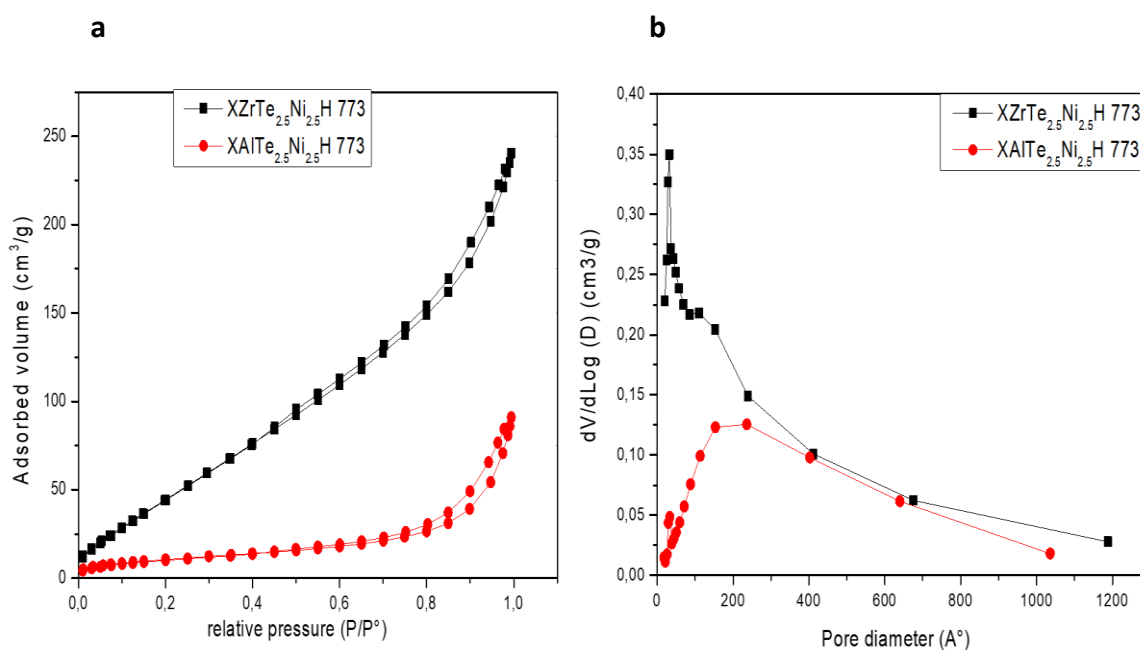


Figure IV. 43 Isotherme d'adsorption-désorption de N<sub>2</sub> et distribution poreuse des catalyseurs xerogels XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H 773 et XAlTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H 773

Par ailleurs, d'après les résultats illustrés dans le tableau IV.13, après l'ajout de nickel pour les deux types de catalyseurs (zircone et alumine dopées chacune par l'acide tellurique), la distribution de taille de pores passe d'une distribution bimodale à une distribution monomodale, ainsi la diminution de la surface spécifique.

On note également que le changement du support démontre une augmentation progressive de la taille du deuxième type de mésopore pour  $\text{XAlTe}_{2.5}\text{Ni}_{2.5}\text{H}$  (mésopores de type 2) [136] par rapport le  $\text{XZrTe}_{2.5}\text{Ni}_{2.5}\text{H}$ .

La calcination à 773K pour les deux types de catalyseurs entraîne la formation de deux types de pores au sein de l'échantillon, ainsi une diminution considérable de la surface spécifique. On note que le matériau à base d'alumine présente toujours une taille des pores plus large par rapport à celle du matériau à base de zircon après calcination.

Un comportement similaire a été observé dans la littérature, où les scientifiques ont proposé que l'ajout de nitrate de nickel pourrait améliorer la mésoporosité ordonnée du support d'alumine [175] et contribuer à des mésopores plus grands en agissant comme des agents à libération prolongée pour maintenir un environnement d'équilibre acide. Selon ces auteurs, le précurseur de nitrate de nickel contient de l'eau cristallographique qui s'hydrolyse et produit in-situ  $\text{H}^+$  en se transformant en eau libre en nitrate. Le processus d'hydrolyse des nitrates peut également être affecté par les traces d'eau dans l'éthanol et l'humidité relative de l'air au-dessus de la solution.

Tableau IV. 13 Propriétés texturales des catalyseurs  $\text{XZrTe}_{2.5}\text{Ni}_{2.5}\text{H}$  et  $\text{AZrTe}_{2.5}\text{Ni}_{2.5}\text{H}$

Catalyseurs	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Volume des pores ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Taille macroporeuse moyenne (Å)	Taille mésoporeuse moyenne (Å) (Intergranulaire et Intragranulaire)	
				Mésopores de type 1	Mésopores de type 2
$\text{XZrTe}_{2.5}\text{H}$	269	0.3	-	44	168
$\text{XAlTe}_{2.5}\text{H}$	489	0.96	-	40	304
$\text{XZrTe}_{2.5}\text{Ni}_{2.5}\text{H}$	235	0.88	-	-	97
$\text{XAlTe}_{2.5}\text{Ni}_{2.5}\text{H}$	135	0.72	-	-	155
$\text{XZrTe}_{2.5}\text{Ni}_{2.5}\text{H 773}$	169	0.34	-	29	120
$\text{XAlTe}_{2.5}\text{Ni}_{2.5}\text{H 773}$	38	0.13	-	32	198

### IV - 3 - 3) Etude comparative par UV-Visible

Les spectres UV-Visible de  $\text{XAlTe}_{2.5}\text{Ni}_{2.5}\text{H}$ ,  $\text{XZrTe}_{2.5}\text{Ni}_{2.5}\text{H}$ ,  $\text{XAlTe}_{2.5}\text{Ni}_{2.5}\text{H 773}$  et  $\text{XZrTe}_{2.5}\text{Ni}_{2.5}\text{H 773}$  sont présentés sur la figure IV.44.

Les deux catalyseurs  $\text{XAlTe}_{2.5}\text{Ni}_{2.5}\text{H}$  et  $\text{XZrTe}_{2.5}\text{Ni}_{2.5}\text{H}$  montrent pratiquement le même aspect des spectres.

Cependant les bandes de  $\text{XZrTe}_{2.5}\text{Ni}_{2.5}\text{H}$  situées aux 375 nm et 630 nm relatives aux transitions d-d octaédrique et tétraédrique de  $\text{Ni}^{2+}$  respectivement, sont déplacés vers des valeurs inférieures pour le catalyseur  $\text{XAlTe}_{2.5}\text{Ni}_{2.5}\text{H}$  calciné à la même température.

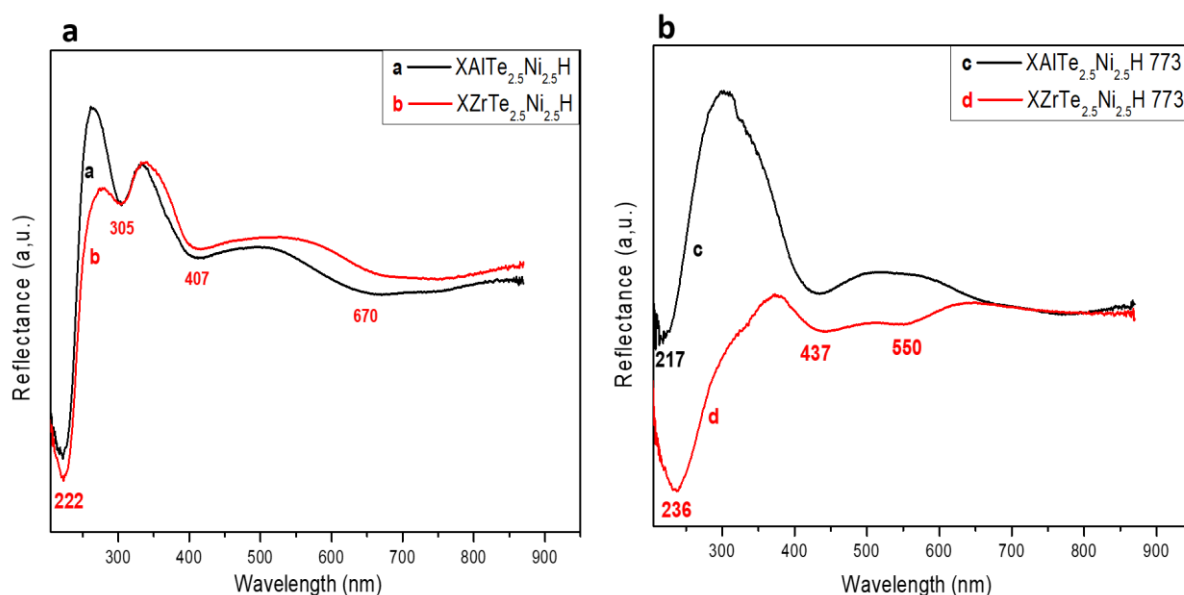


Figure IV. 44 Spectres UV-Visible des catalyseurs  $\text{XAlTe}_{2.5}\text{Ni}_{2.5}\text{H}$  (a),  $\text{XZrTe}_{2.5}\text{Ni}_{2.5}\text{H}$  (b),  $\text{XAlTe}_{2.5}\text{Ni}_{2.5}\text{H}$  773 (c) et  $\text{XZrTe}_{2.5}\text{Ni}_{2.5}\text{H}$  773 (d)

Tableau IV. 14 Bandes UV-Vis des catalyseurs

	Zircone		Alumine	
Température de calcination (K)	-	773	-	773
$\text{O}^{2-} \text{Zr}^{4+}$ (nm)	222	236	222	217
$\text{O}^{2-} \text{Ni}^{2+}$ (nm)	305	-	305	-
d-d dans $\text{Ni}^{2+}$ tétraédrique (nm)	407	437	407	437
d-d dans $\text{Ni}^{2+}$ octaédrique (nm)	670	550	670	-

#### IV - 3 - 4) Etude comparative par TPR

Les profils TPR- $\text{H}_2$  des catalyseurs  $\text{XZrTe}_{2.5}\text{H}$  773,  $\text{XAlTe}_{2.5}\text{H}$  773,  $\text{XZrTe}_{2.5}\text{Ni}_{2.5}\text{H}$  773 et  $\text{XAlTe}_{2.5}\text{Ni}_{2.5}\text{H}$  773 sont présentés sur la figure IV.45 et IV.46 respectivement.

A partir du support  $\text{XAlTe}_{2.5}\text{H}$  773, deux pics de réduction sont observés confirmant que le support joue un rôle dans la consommation d' $\text{H}_2$ , ces deux pics peuvent être attribués à la réduction des espèces tellurique dans le matériau.

En général, trois types d'espèces de Ni peuvent exister sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$  : NiO libre ( $T < 400^\circ\text{C}$ ), NiO lié à  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $400^\circ\text{C} < T < 690^\circ\text{C}$ ) et NiO incorporé dans  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , c'est-à-dire la formation de  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  ( $T > 700^\circ\text{C}$ , avec une température de réduction maximale comprise entre 780 et  $830^\circ\text{C}$ ) [175]. Ainsi, on peut conclure que NiO lié à  $\text{Al}_2\text{O}_3$  est présent dans  $\text{XAlTe}_{2.5}\text{Ni}_{2.5}\text{H}$  773K et que l'espèce Ni interagit plus fortement avec  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dans l'échantillon.

L'absence d'un pic de réduction dans la plage de  $300^\circ\text{C}$  à  $400^\circ\text{C}$  révèle qu'il n'y a pas d'espèce NiO libre et que Ni interagit fortement avec le support d'alumine à haute température, révélant une forte dispersion des particules de Ni. Ce comportement est similaire à celui des espèces d'aluminate de nickel à phases mixtes de spinelle de surface [175]. Dans notre cas, cela pourrait s'expliquer par le fait que dans la synthèse mono-pot, les atomes de nickel remplacent les atomes d'alumine coordonnés tétraédriques formant des solutions solides sous forme de structures Ni-O-Al. Cette espèce peut être une phase de  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  ou une surface de Ni dans les couches d'alumine mixtes comme démontré par la technique XPS ci-dessous [176].

Par ailleurs, dans le cas de  $\text{XZrTe}_{2.5}\text{Ni}_{2.5}\text{H}$  773, la température de réduction égale à  $510^\circ\text{C}$  relative aux espèces NiO en interaction avec  $\text{ZrO}_2$ , est supérieure à celle de  $\text{XAlTe}_{2.5}\text{Ni}_{2.5}\text{H}$  773 et qui est relative aux espèces NiO interagit avec  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , suggérant une réductibilité plus facile du nickel pour l'alumine par rapport à la zirconine.

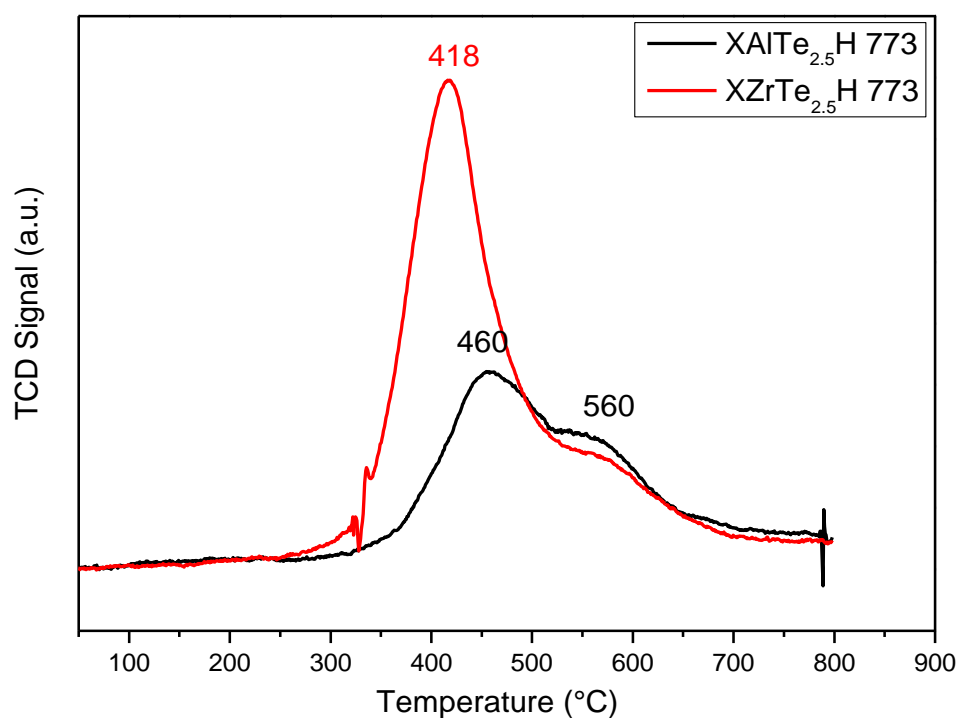


Figure IV. 45 Analyses TPR-H2 des catalyseurs xerogels  $\text{XZrTe}_{2.5}\text{H}$  773K et  $\text{XAlTe}_{2.5}\text{H}$  773K



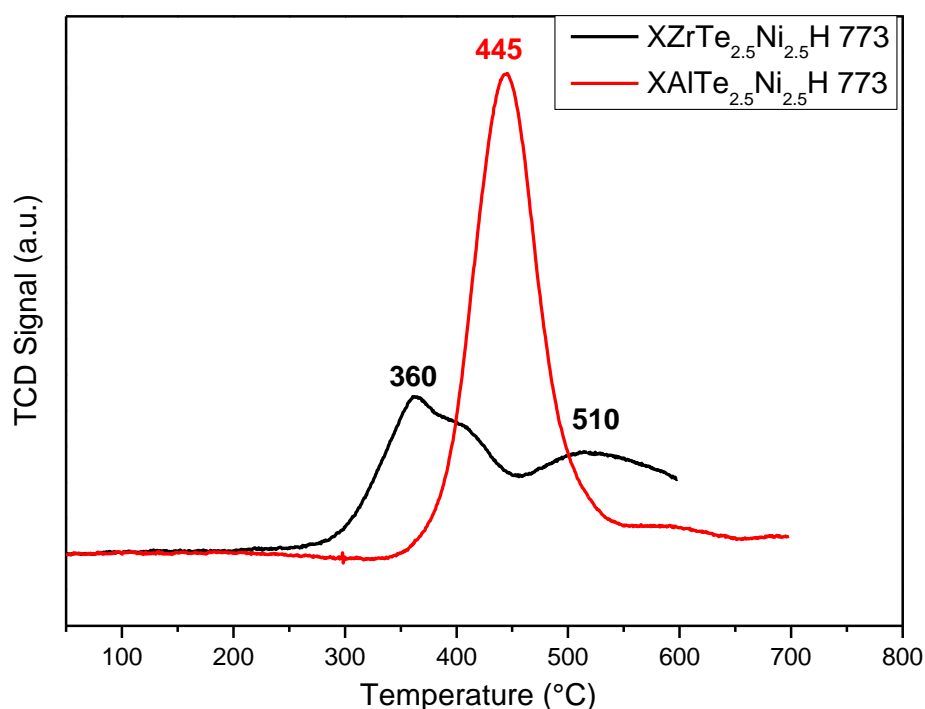


Figure IV. 46 Analyses TPR-H2 des catalyseurs xerogels XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H 773K et XAlTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H 773K

### IV - 3 - 5) Etude comparative par XPS

Les spectres XPS haute résolution de O1s, Zr 3d, Al 2p, Te 3d et Ni2p et sont présentés dans les fig. IV.47, fig. IV.48, fig. IV.49, fig. IV.50, fig. IV.51, fig. IV.52, fig. IV.53 et fig. IV.54 pour XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H, XAlTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H, XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H 773 et XAlTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H 773 respectivement, ainsi leurs énergies de liaisons et la composition atomique à la surface sont référencées dans les tableaux IV.15 et IV.16.

Le pic de Te3d<sub>3/2</sub> situé à 587.1 eV pour XAlTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H relatif à Te<sup>4+</sup> dans TeO<sub>2</sub> est décalé de (- 0.3 eV) dans le cas de XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H. Ce déplacement de pic vers une énergie de liaison inférieure pour XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H est dû à la méthode de préparation qui induit une forte interaction de l'acide tellurique avec la zircone par rapport à l'alumine.

Par ailleurs, l'examen des résultats des spectres (fig. IV.49.a et IV.49.b) montre que le changement du support en alumine avec des faibles teneurs en acide tellurique et en nickel ne favorise pas l'existence de l'espèce Te<sup>6+</sup> sur le matériau.

Le spectre XPS de la région Ni 2p du catalyseur XAlTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H est présenté dans la figure 50.b, montre que la position du pic Ni2p<sub>3/2</sub> est centré à 856.16 eV et accompagné d'un pic satellite

autour de 861.7 eV, ce qui exclut la présence de NiO pur dont l'énergie de liaison est attendu à 853 eV. Ce pic peut être attribué aux espèces NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ou Ni(OH)<sub>2</sub> [177]. Ce résultat est confirmé par la technique TPR.

La calcination de XAlTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H à 773K entraîne un léger shift du pic Te3d<sub>5/2</sub> situé à 576.7 eV vers 576.6 eV, ceci induit une forte interaction de l'acide tellurique avec l'alumine.

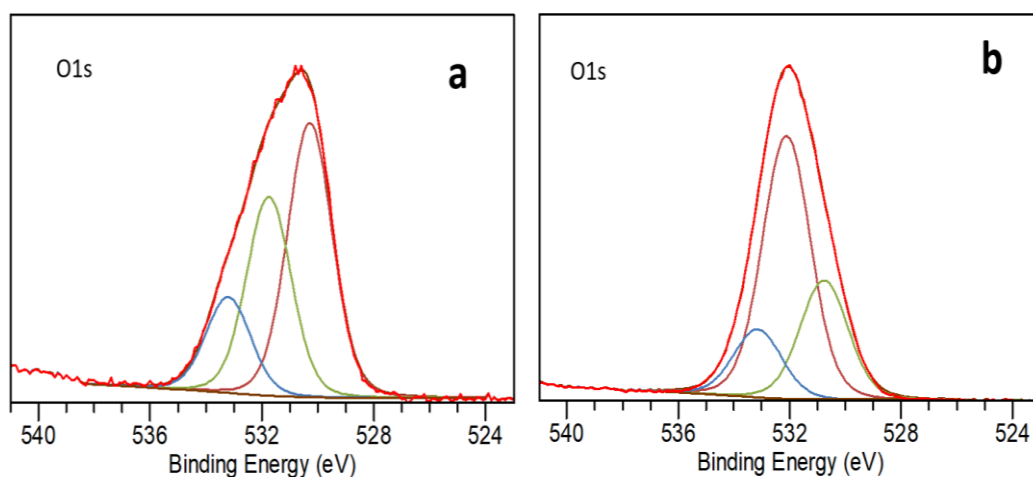


Figure IV. 47 Spectres XPS O1s des catalyseurs xerogels XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H (a) et XAlTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H (b)

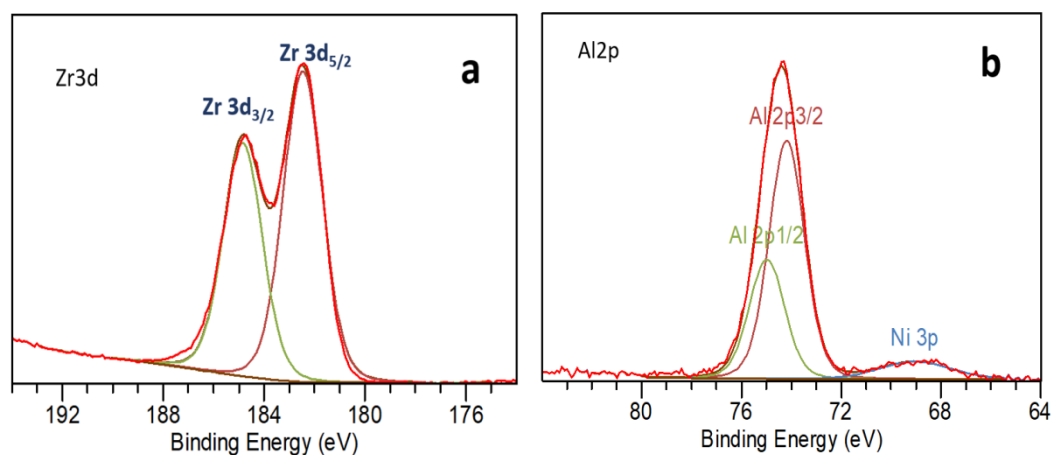


Figure IV. 48 Spectre XPS Zr3d du catalyseur xerogel XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H (a) et spectre XPS Al2p du catalyseur xerogel XAlTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H (b)

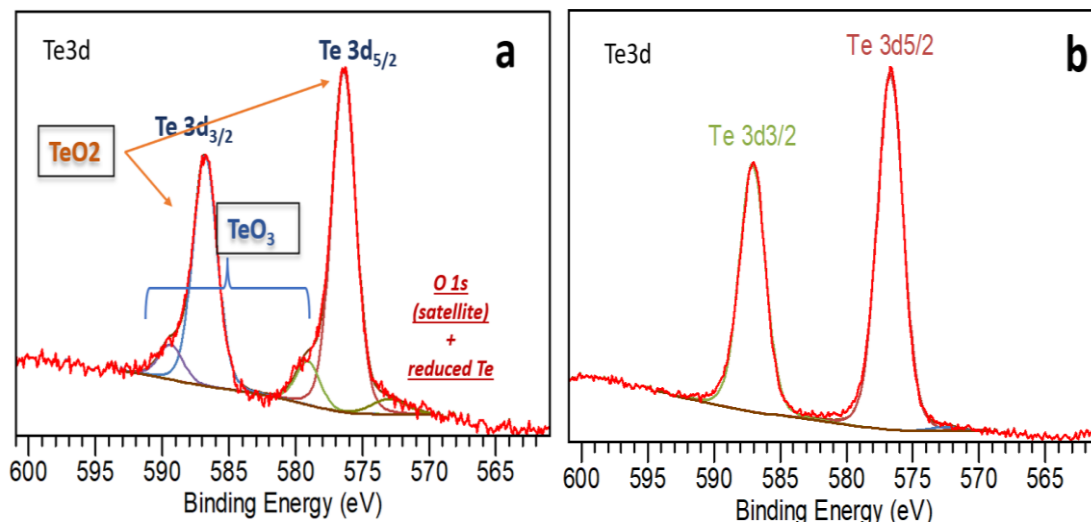


Figure IV. 49 Spectres XPS Te3d des catalyseurs xerogels XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H (a) et XAlTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H (b)

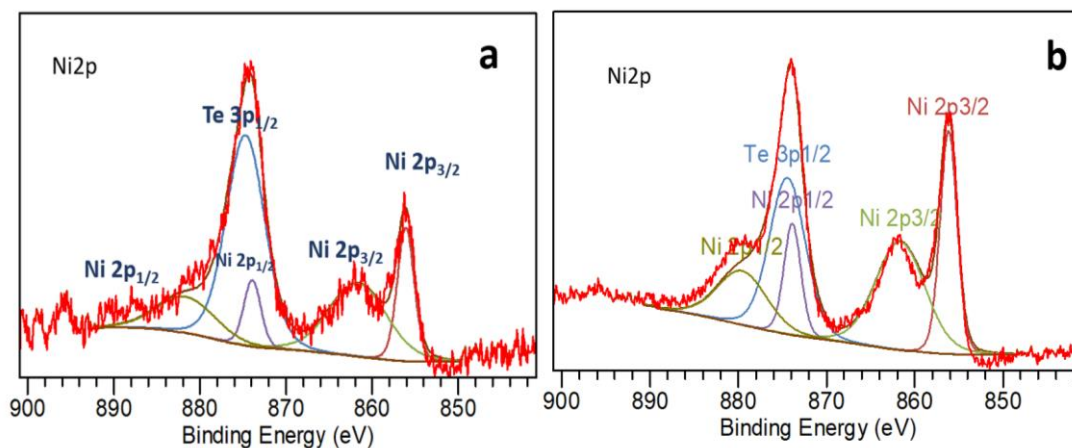


Figure IV. 50 Spectres XPS Ni2p des catalyseurs xerogels XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H (a) et XAlTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H (b)

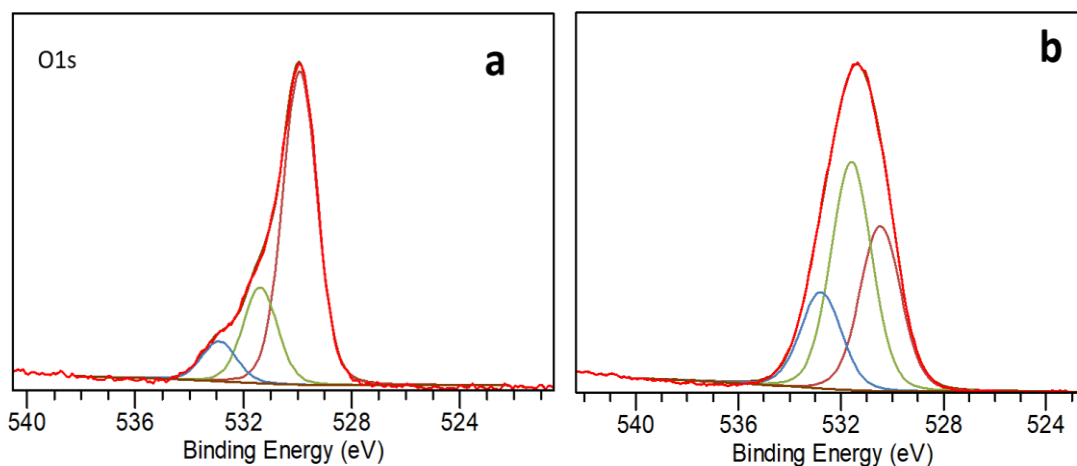


Figure IV. 51 Spectres XPS O1s des catalyseurs xerogels XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H 773 (a) et XAlTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H 773 (b)

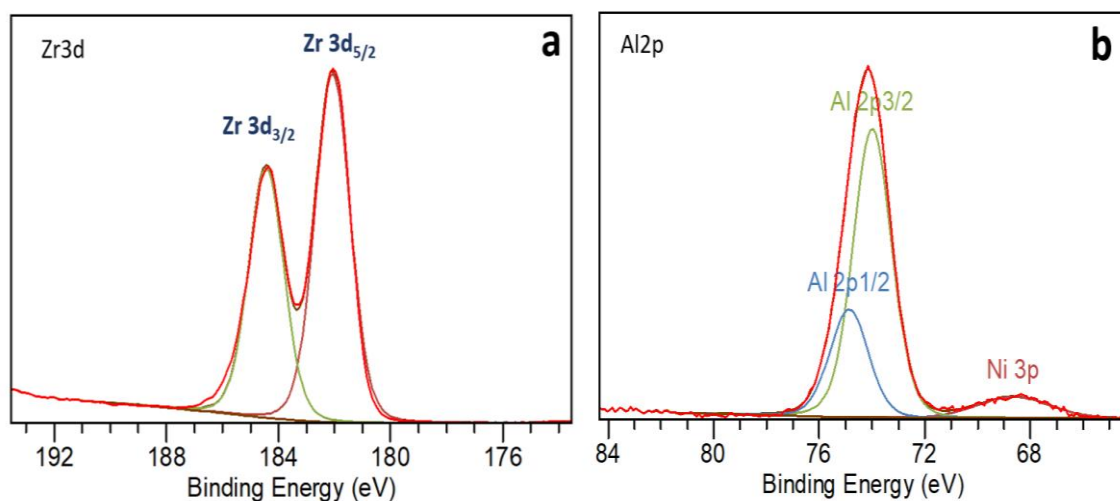


Figure IV. 52 Spectre XPS Zr3d du catalyseur xerogel XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H 773 (a) et spectre XPS Al2p du catalyseur xerogel XAlTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H 773 (b)

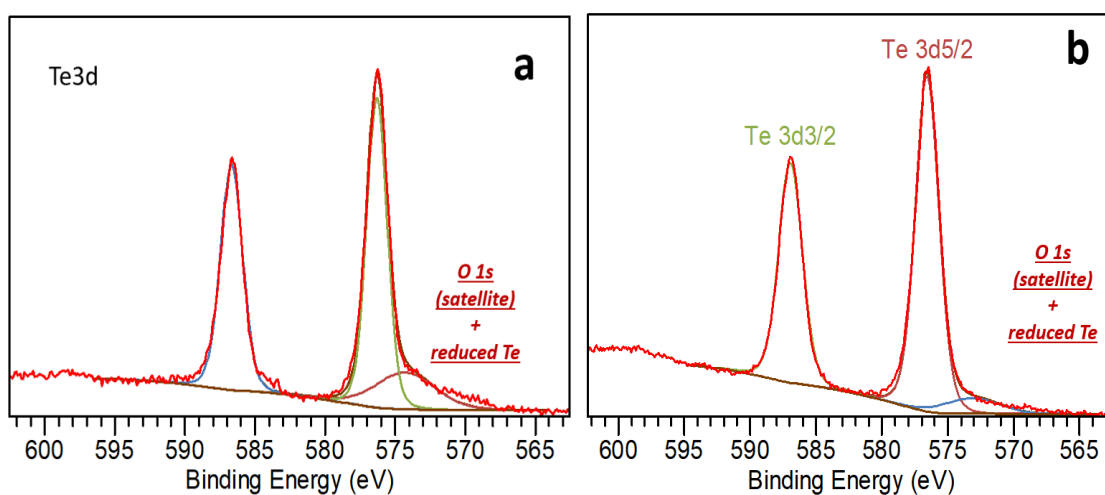


Figure IV. 53 Spectres XPS Te3d des catalyseurs xerogels XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H 773 (a) et XAlTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H 773 (b)

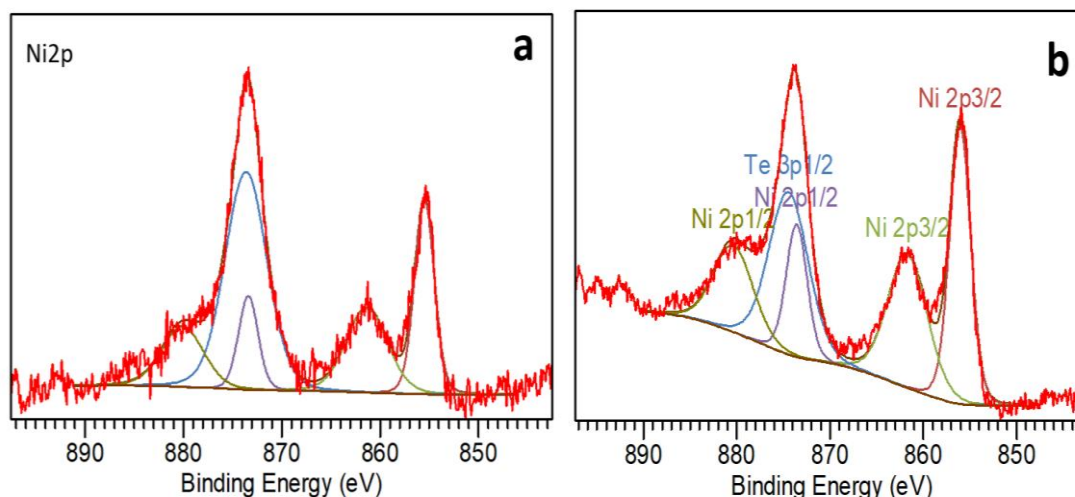


Figure IV. 54 Spectres XPS Ni2p des catalyseurs xerogels XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H 773 (a) et XAlTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H 773 (b)

Tableau IV. 15 Energie de liaison des catalyseurs XZrTe<sub>2.5</sub>H, XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H, XAlTe<sub>2.5</sub>H et XAlTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H

Catalyseurs	BE O1s(eV)	BE Cl1s(eV)	BE Zr3d(eV)	BE Ni2p(eV)	BE Te3d(eV)
<b>XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H</b>	530.3(48.23%)	284.6(68.45%)	182.5(47.85%)	856.1(6.13%)	576.4(37.79%)
	531.8(34.93%)	286.1(17.77%)	184.8(52.15%)	861.6(11.35%)	579.1(4.8%)
	533.2(16.84%)	288.6(13.78%)		873.9(5.91%)	586.8(36.65%)
				881.7(10.94%)	589.4(5.59%)
<b>XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H 773</b>	529.9(69.78%)	284.6(64.07%)	182.1(49.1%)	855.5(8.91%)	576.3(23.49%)
	531.4(21.32%)	285.7(27.12%)	184.4(50.9%)	861.3(8.19%)	586.7(26.8%)
	532.9(8.9%)	288.6(8.81%)		873.4(8.35%)	
				880.1(11.3%)	
		BE Al2p(eV)			
<b>XAlTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H</b>	532.1(58.4%)	284.4(51.5%)	74.2(49.86%)	856.2	576.7(48.7)
	530.8(26.5%)	285.6(27.8%)	75(49%)	(10.96%)	587.1(48.2)
	533.2(15%)	288.5(20.6%)		861.6(15.37%)	
				873.9(10.57%)	
			879.6(14.81%)		
<b>XAlTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H 773</b>	530.5(33.6%)	284.6(74.6%)	74(57%)	856.1(13.9%)	576.6(38.4%)
	531.6(46.6%)	286(15.6%)	74.9(41.7%)	861.7(12.4%)	586.9(36.2%)
	532.8(19.6%)	288.6(9.7%)		873.6(12.7%)	
				880.4(15.7%)	

Les résultats regroupés dans le tableau IV.16 montre que les rapports atomiques Te/Zr et Te/Al estimés à partir des analyses XPS, sont de 0.04 et 0.023 pour XZrTe<sub>2.5</sub>H et XAlTe<sub>2.5</sub>H, respectivement (chapitre III). Le dopage en nickel avec une faible teneur mène à une augmentation de ces rapports.

Les rapports Te/Zr et Te/Al plus élevés suggèrent que l'ajout de nickel induit un enrichissement en espèces tellurique sur la surface de la zircone et l'alumine. Cependant, on remarque la diminution de ces rapports après calcination à 773K.

On note également, d'après le tableau IV.16, la quantité superficielle de nickel sur l'alumine est plus importante que celle sur la zircone. Même résultats obtenus dans le cas des catalyseurs après calcination à 773K.

Tableau IV. 16 Composition atomique à la surface des catalyseurs XZrTe<sub>2.5</sub>H, XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H, XAlTe<sub>2.5</sub>H et XAlTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H

<i>Catalysts</i>	<i>Rapport atomique</i>				
	<i>C1s/Zr3d<sub>5/2</sub></i>	<i>O1s/Zr3d<sub>5/2</sub></i>	<i>Te3d/Zr3d<sub>5/2</sub></i>	<i>Ni2p/Zr3d</i>	<i>Te3d/Ni2p</i>
<b>XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H</b>	2.1	2.65	0.11	0.02	5.44
<b>XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H 773</b>	1.92	1.7	0.08	0.012	6.85
	<i>C1s/Al2p</i>	<i>O1s/ Al2p</i>	<i>Te3d/Al2p</i>	<i>Ni2p/ Al2p</i>	<i>Te3d/Ni2p</i>
<b>XAlTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H</b>	0.52	1.91	0.08	0.022	3.6
<b>XAlTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H 773</b>	1.24	1.5	0.058	0.017	3.26

## IV - 4) Réactivité catalytique

### IV - 4 - 1) Effet de la teneur en nickel

Les catalyseurs à base de zircone et d'alumine dopées chacune par l'acide tellurique et le nickel ont été valorisés dans la réaction d'hydrogénation isomérisation du 1-hexène. Cette réaction conduit principalement à la formation de produit d'hydrogénation comme l'hexane, et des produits d'isomérisation comme : le 2-hexène et le 1-pentène,3-méthyl. Cependant, certaines réactions secondaires peuvent se produire conduisant à des produits de craquage ou encore à un dépôt de coke à la surface du catalyseur.

Les résultats des performances catalytiques de  $\text{XZrTe}_{2.5}\text{Ni}_{2.5}\text{H 773}$  et  $\text{XZrTe}_{2.5}\text{Ni}_{10}\text{H 773}$  dans la réaction d'hydrogénation isomérisation du 1-hexène sont représentés sur la Fig.IV.55. L'examen de ces résultats montre que l'augmentation de la teneur en nickel provoque une conversion plus élevée de 1-hexène passant de 68% à 99% à 623K. Il semble que l'enrichissement en nickel conduise à une élévation de la réactivité du solide.

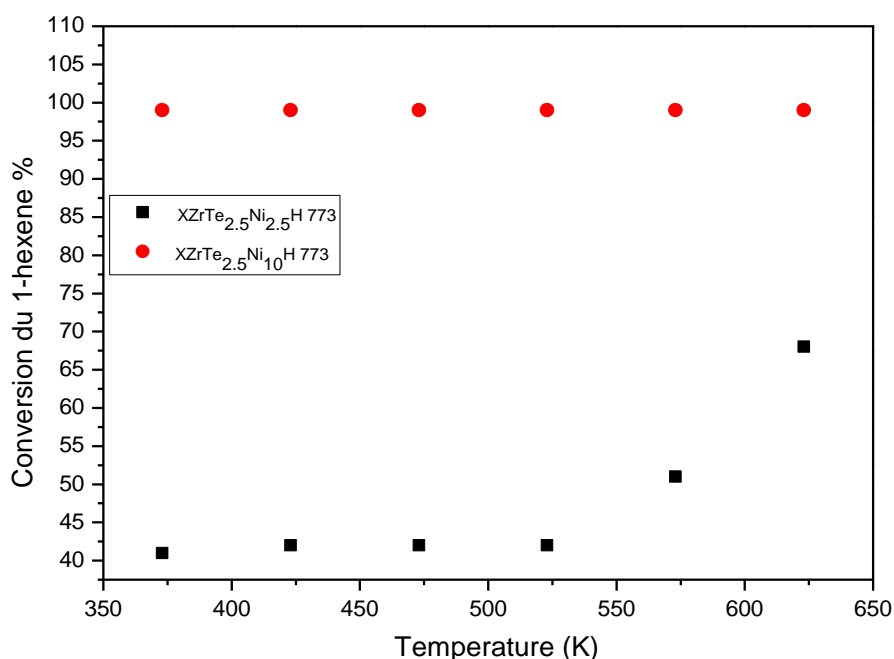


Figure IV. 55 Conversion du 1-hexène en fonction de la température en présence des catalyseurs  $\text{XZrTe}_{2.5}\text{Ni}_{2.5}\text{H 773}$  et  $\text{XZrTe}_{2.5}\text{Ni}_{10}\text{H 773}$

L'examen des résultats des tableau. IV.17 montre que  $\text{XZrTe}_{2.5}\text{Ni}_{2.5}\text{H 773}$  présente une sélectivité le plus élevée en produit d'isomérisation pour le composé 2-hexène dont les optima sont atteints respectivement à 423K et à 473K. En ce qui concerne le solide  $\text{XZrTe}_{2.5}\text{Ni}_{10}\text{H 773}$ , il a une sélectivité élevée pour le composé 1-pentène,3-méthyl.

D'après les résultats illustrés dans le tableau IV.18, la comparaison entre  $\text{XZrTe}_{2.5}\text{Ni}_{2.5}\text{H 773}$

et  $XZrTe_{2.5}Ni_{10}H$  773 montre que l'enrichissement en nickel provoque une sélectivité plus élevée en produit d'hydrogénation, qui semble être cohérent avec les résultats de la conversion de 1-hexene présentés dans la figure IV.55. Ce résultat est en bon accord avec les données de la littérature qui indique que le métal, en raison de ses propriétés d'hydrogénante-déshydrogénante, améliore les performances catalytiques du matériau.

Tableau IV. 17 Sélectivité des produits d'isomérisation en fonction de la température lors de l'hydro-isomérisation du 1-hexene en présence des catalyseurs

<i>Sélectivité des produits d'isomérisation</i>												
	<i>Sélectivité de 2-hexene</i>						<i>Sélectivité de 1-pentene,3-methyl</i>					
	373K	423K	473K	523K	573K	623K	373K	423K	473K	523K	573K	623K
<i><math>XZrTe_{2.5}Ni_{2.5}H</math> 773</i>	30	29.6	29.1	27.6	25.6	24.3	ND	ND	ND	ND	ND	ND
<i><math>XZrTe_{2.5}Ni_{10}H</math> 773</i>	ND	ND	ND	ND	ND	ND	2	1.6	1.5	1.5	-	2.3

ND : Non Détecté

Tableau IV. 18 Sélectivité de produit d'hydrogénation en fonction de la température lors de l'hydrogénation isomérisation du 1-hexene en présence des catalyseurs

<i>Sélectivité de produit d'hydrogénation</i>						
	<i>Sélectivité en hexane</i>					
	373K	423K	473K	523K	573K	623K
<i><math>XZrTe_{2.5}Ni_{2.5}H</math> 773</i>	63	63	62	64	67	70
<i><math>XZrTe_{2.5}Ni_{10}H</math> 773</i>	97	98	98	49	70	91

#### IV - 4 - 2) Effet de la teneur en acide tellurique

Les performances catalytiques des solides  $XZrNi_{2.5}H$  773,  $XZrTe_{2.5}Ni_{2.5}H$  773,  $XZrTe_5Ni_{2.5}H$  773 et  $XZrTe_{10}Ni_{2.5}H$  773 lors de la réaction d'hydrogénation isomérisation du 1-hexene sont représentés dans la fig.IV.56. On remarque tout d'abord que, par rapport à  $XZrNi_{2.5}H$  773, la conversion du 1-hexene est plus faible dans le cas de  $XZrTe_{2.5}Ni_{2.5}H$  773,  $XZrTe_5Ni_{2.5}H$  773,  $XZrTe_{10}Ni_{2.5}H$  773. Ensuite, on déduit que l'enrichissement par l'acide tellurique entraîne une



diminution considérable de la conversion de 1-hexene passant de 68% à 23% à 623K. La diminution de la conversion de 1-hexene dépend de la quantité élevée de l'acide tellurique, ce qui est probablement dû à l'effet de l'empoisonnement au tellure.

D'après Shen et al. [178], les catalyseurs d'hydrogénation hautement actifs ont généralement une surface spécifique et une énergie de surface relativement élevées, qui constituent la base de la coordination avec le soufre pour provoquer la perte d'activité du catalyseur. Par conséquent, il a été proposé que le soufre avec une seule paire d'électrons soit la clé de l'empoisonnement irréversible des catalyseurs. Pour les catalyseurs nickel tellure, nous proposons que l'empoisonnement soit dû à l'emrobage du nickel par le tellure.

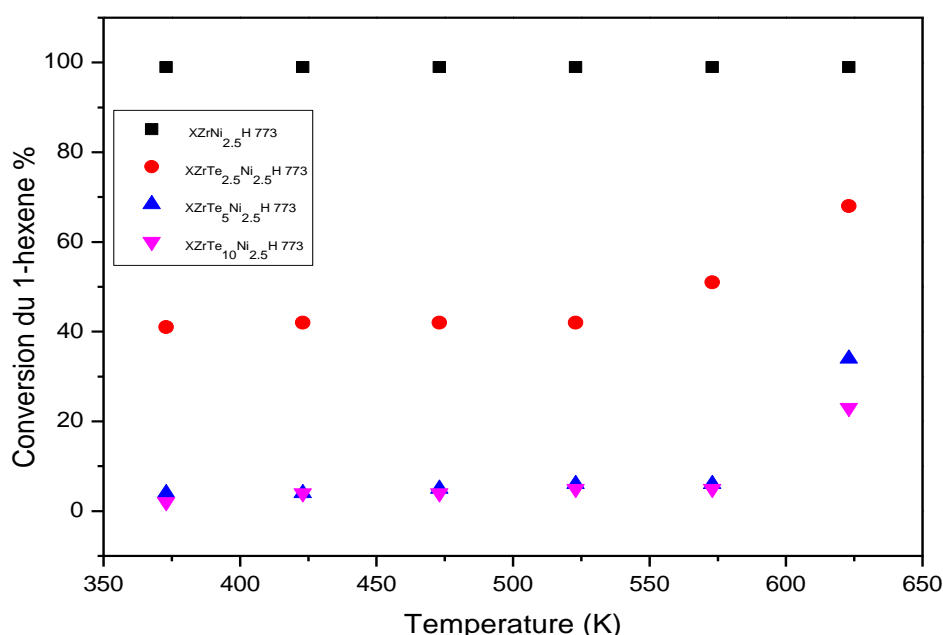


Figure IV. 56 Conversion du 1-hexene en fonction de la température en présence des catalyseurs XZrNi<sub>2.5</sub>H 773, XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H 773, XZrTe<sub>5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H 773 et XZrTe<sub>10</sub>Ni<sub>2.5</sub>H 773

Les résultats des sélectivités en produits d'isomérisation, représentés dans le tableau IV.19 montrent que la zircone dopée par l'acide tellurique et le nickel présente une sélectivité plus importante en composé 2-hexene, comparé à XZrNi<sub>2.5</sub> 773. Cependant, on observe que le solide XZrNi<sub>2.5</sub> 773 génère le plus de composé en hexane (tableau IV.20). Ce résultat semble cohérent avec les résultats de la conversion de 1-hexene présentés dans la figure IV.56.

Tableau IV. 19 Sélectivité des produits d'isomérisation en fonction de la température lors de l'hydro-isomérisation du 1-hexene en présence des catalyseurs

<i>Sélectivité des produits d'isomérisation</i>												
	<i>Sélectivité de 2-hexene</i>						<i>Sélectivité de 1-pentene,3-methyl</i>					
	373K	423K	473K	523K	573K	623K	373K	423K	473K	523K	573K	623K
<i>XZrNi<sub>2.5</sub> 773</i>	12.6	0.1	ND	ND	ND	0.9	ND	ND	ND	ND	ND	ND
<i>XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H 773</i>	30	29.6	29.1	27.6	25.6	24.3	ND	ND	ND	ND	ND	ND
<i>XZrTe<sub>5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H 773</i>	16	11.5	17.6	23.1	36	30.7	ND	ND	ND	ND	ND	ND
<i>XZrTe<sub>10</sub>Ni<sub>2.5</sub>H 773</i>	16.1	15.5	19.5	27.5	41	37.2	ND	ND	ND	ND	ND	ND

ND : Non Détecté

Tableau IV. 20 Sélectivité de produit d'hydrogénation en fonction de la température lors de l'hydrogénation isomérisation du 1-hexene en présence des catalyseurs

<i>Sélectivité de produit d'hydrogénation</i>							
	<i>Sélectivité en hexane</i>						
	373K	423K	473K	523K	573K	623K	
<i>XZrNi<sub>2.5</sub> 773</i>	75	99	99	99	99	97	
<i>XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H 773</i>	63	63	62	64	67	70	
<i>XZrTe<sub>5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H 773</i>	69	83	78	70	60	68	
<i>XZrTe<sub>10</sub>Ni<sub>2.5</sub>H 773</i>	66	64	65	57	55	62	

### IV - 4 - 3) Effet du mode de séchage

Les propriétés catalytiques d'aerogel et le xerogel calcinés à même température sont testées dans l'hydrogénation isomérisation du 1-hexene entre 373 K et 623 K. les résultats correspondants (fig. IV.57) montrent que le mode d'évacuation du solvant a un impact sur le taux de conversion de 1-hexene qui devient plus élevé. Le comportement différent des deux catalyseurs au niveau de leurs performances catalytiques dans l'hydrogénation isomérisation du

1-hexene peut s'expliquer par la différence de réductibilité du nickel dans les deux sortes de solides, confirmé par TPR, UV-Visible et XPS, et par la différence de quantité superficielle de nickel qui est plus importante dans l'aérogel calciné (comme le montre la spectroscopie XPS) (tableau IV.21).

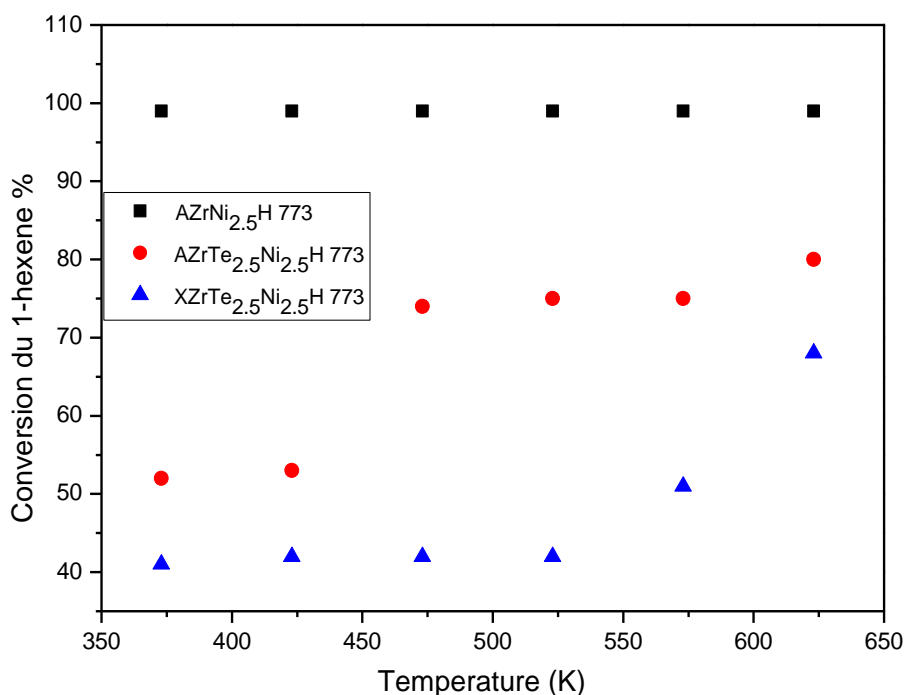


Figure IV. 57 Conversion du 1-hexene en fonction de la température en présence des catalyseurs AZrNi<sub>2.5</sub>H 773, AZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H 773 et XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H 773

Tableau IV. 21 rapport atomique Ni<sub>2p</sub>/Zr<sub>3d</sub> obtenu par XPS en fonction de la conversion du 1-hexene à 623K

Catalyseurs	Rapport atomique par XPS Ni <sub>2p</sub> /Zr <sub>3d</sub>	Conversion du 1-hexene à 623K (%)
XZrTe <sub>2.5</sub> Ni <sub>2.5</sub> H 773	0.012	68
AZrTe <sub>2.5</sub> Ni <sub>2.5</sub> H 773	0.017	80

L'examen des résultats de sélectivités en produits d'isomérisation des solides XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H 773 et AZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H 773 (tableau IV.22) montre que XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H 773 n'est sélectif que pour le composé 2-hexene. Le catalyseur AZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H 773 présente, quant à lui, une sélectivité en composés 2-hexene et 1-pentene,3-méthyl. D'autre part, les deux catalyseurs présentent pratiquement même pourcentage de sélectivité en produit d'hydrogénation (tableau IV.23).

Tableau IV. 22 Sélectivité des produits d'isomérisation en fonction de la température lors de l'hydrogénation isomérisation du 1-hexene en présence des catalyseurs

<i>Sélectivité des produits d'isomérisation</i>												
	<i>Sélectivité de 2-hexene</i>						<i>Sélectivité de 1-pentene,3-methyl</i>					
	373K	423K	473K	523K	573K	623K	373K	423K	473K	523K	573K	623K
<i>XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H 773</i>	30	29.6	29.1	27.6	25.6	24.3	ND	ND	ND	ND	ND	ND
<i>AZrNi<sub>2.5</sub> 773</i>	ND	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	ND	0.5	0.5	0.6	1.9	8.5
<i>AZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H 773</i>	27.4	26.3	22.5	22.5	23.3	24	3	3	2	2.2	2.3	2.2

ND : Non Détecté

Tableau IV. 23 Sélectivité de produit d'hydrogénation en fonction de la température lors de l'hydrogénation isomérisation du 1-hexene en présence des catalyseurs

<i>Sélectivité de produit d'hydrogénation</i>						
<i>Sélectivité en hexane</i>						
	373K	423K	473K	523K	573K	623K
<i>XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H 773</i>	63	63	62	64	67	70
<i>AZrNi<sub>2.5</sub> 773</i>	99	99	99	98	95	83
<i>AZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H 773</i>	62	64	71	70	69	68

#### IV - 4 - 4) Effet du support

La performance catalytique du solide XAlTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H 773 lors de la réaction d'hydrogénation isomérisation du 1-hexene est représenté dans la figure IV.58. On remarque tout d'abord que, par rapport à XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H 773, la conversion du 1-hexene est plus élevée, passant respectivement de 68 % à 80% à 623K. Ceci peut être expliqué par la quantité superficielle de nickel qui est plus importante pour XAlTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H 773 (comme le montre la spectroscopie XPS) (tableau IV.24).

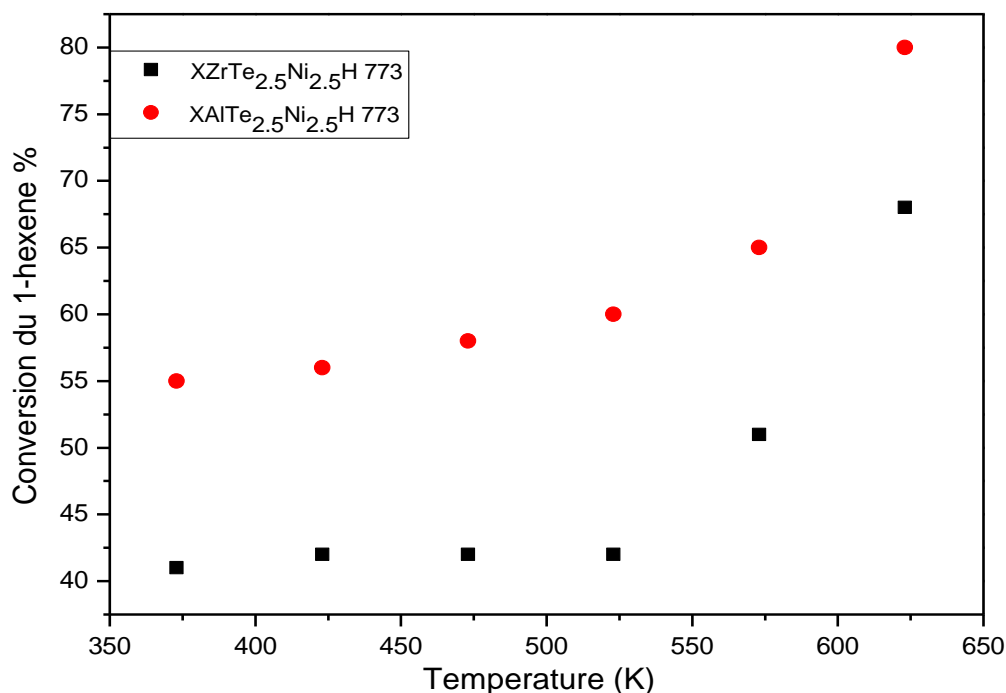


Figure IV. 58 Conversion du 1-hexene en fonction de la température en présence des catalyseurs XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H 773 et XAlTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H 773

Tableau IV. 24 rapport atomique Ni2p/Zr3d obtenu par XPS en fonction de la conversion du 1-hexene à 623K

Catalyseurs	Rapport atomique par XPS Ni2p/Zr3d	Conversion du 1-hexene à 623K (%)
XZrTe <sub>2.5</sub> Ni <sub>2.5</sub> H 773	0.012	68
Rapport atomique par XPS Ni2p/Al2p		
XAlTe <sub>2.5</sub> Ni <sub>2.5</sub> H 773	0.017	80

Les résultats des sélectivités en produits d'isomérisation et hydrogénation des catalyseurs XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H 773 et XAlTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H 773 sont présentés dans les tableaux IV.25 et IV.26, respectivement. L'examen des résultats du tableau IV.25 montre que XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H 773 présente une sélectivité plus élevée en 2-hexene, dont les optima sont atteints respectivement à 423K et à 473K, par rapport à XAlTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H 773. Également, la comparaison de ces deux solides met en évidence la formation de 1-pentene,3-methyl dans le cas de XAlTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H 773. Par ailleurs, les résultats du tableau IV.26 montrent que ces deux catalyseurs présentent pratiquement même pourcentage de sélectivité en produit d'hydrogénation.

Tableau IV. 25 Sélectivité des produits d'isomérisation en fonction de la température lors de l'hydrogénation isomérisation du 1-hexène en présence des catalyseurs

<i>Sélectivité des produits d'isomérisation</i>												
	<i>Sélectivité de 2-hexène</i>						<i>Sélectivité de 1-pentène,3-méthyl</i>					
	373K	423K	473K	523K	573K	623K	373K	423K	473K	523K	573K	623K
<i>XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H</i> <i>773</i>	30	29.6	29.1	27.6	25.6	24.3	ND	ND	ND	ND	ND	ND
<i>XAlTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H</i> <i>773</i>	29.4	28.4	27.5	26.3	26.2	24.2	1.5	1.3	1.3	1.6	1.7	1

ND : Non Détecté

Tableau IV. 26 Sélectivité de produit d'hydrogénation en fonction de la température lors de l'hydrogénation isomérisation du 1-hexène en présence des catalyseurs

<i>Sélectivité de produit d'hydrogénation</i>						
<i>Sélectivité en hexane</i>						
	373K	423K	473K	523K	573K	623K
<i>XZrTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H</i> 773	63	63	62	64	67	70
<i>XAlTe<sub>2.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>H</i> 773	63	65	66	67	67	70

## IV - 5) Conclusion

Les résultats de caractérisation et de la réactivité des catalyseurs xérogels et aérogels à base de zircone et alumine préparées avec l'acide nitrique et dopées chacune par l'acide tellurique et les nitrates de nickel a montré que :

- L'introduction de nickel a un fort impact sur les propriétés texturales, structurales du catalyseur xérogel à base de zircone. La distribution mésoporeuse moyenne, passe d'une distribution bimodale vers une distribution monomodale.
- La disparition de la nouvelle phase de type "ZrTe" et une nouvelle phase du type "NiTe" est développée à une forte teneur en nickel.
- L'augmentation de la teneur en nickel provoque la disparition des espèces  $Te^{6+}$  sur le matériau.
- L'enrichissement du catalyseur xérogel à base de zircone, en acide tellurique, provoque le passage d'une distribution monomodale vers une distribution bimodale et la disparition des espèces  $Te^{6+}$  sur le matériau.
- Le séchage du gel à base de zircone sous des conditions supercritiques du solvant montre que la méthode d'évacuation du solvant joue un rôle important dans la réductibilité du nickel et le développement de la surface spécifique avec une taille mésoporeuse moyenne plus large par rapport au xérogel. Ce type de catalyseur montre la disparition des espèces  $Te^{6+}$  sur la surface du matériau et l'apparition de tellurium Te sous forme métallique.
- Les catalyseurs à base d'alumine montre une diminution de la surface spécifique et du volume des pores, contrairement à ce qui a été observé dans le cas des catalyseurs dopés par l'acide tellurique seulement. Néanmoins, ce type de catalyseur montre une taille mésoporeuse moyenne plus large que celle de la zircone.
- La valorisation de ces catalyseurs dans la réaction d'hydrogénation isomérisation du 1-hexene montre que l'augmentation de la teneur en nickel provoque une conversion plus élevée de 1-hexene en raison de ses propriétés hydrogénante-déshydrogénante.
- Le séchage du gel sous les conditions supercritiques du solvant a un impact sur le taux de conversion de 1-hexene qui devient plus élevé. Le comportement différent des deux catalyseurs au niveau de leurs performances catalytiques dans l'hydrogénation

isomérisation du 1-hexène peut s'expliquer par la différence de réductibilité du nickel dans les deux sortes de solides.

- Le changement du support de zircone à l'alumine montre une conversion du 1-hexène plus élevée. Ceci peut être expliqué par la quantité superficielle de nickel qui est plus importante. Des réductions in-situ sous hydrogène seront réalisées pour confirmer ce point.



## *Conclusion générale*



## *Conclusion générale*

Dans le présent travail de recherche, nous avons préparé par la voie sol-gel deux types de catalyseurs, des catalyseurs xerogels et aérogels à base de zircone et d'alumine dopées par l'acide tellurique et des catalyseurs xerogels et aérogels à base de zircone et d'alumine dopées par l'acide tellurique et les nitrates de nickel. Deux réactions tests ont été utilisées afin d'évaluer les performances catalytiques de ces catalyseurs préparés. La réaction d'estérification de l'acide acétique par l'alcool benzylique a été étudiée en présence des catalyseurs à base de zircone et d'alumine dopées par l'acide tellurique. Alors que les catalyseurs à base de zircone dopée par l'acide tellurique et les nitrates de nickel ont été valorisés dans la réaction d'hydrogénation isomérisation du 1-hexène.

Les résultats obtenus ont montré que le processus sol-gel n'a lieu que si l'acide nitrique est ajouté à l'étape de gélification lors de la préparation des catalyseurs. Cet ajout d'acide permet de compléter les deux réactions d'hydrolyse et de condensation du processus sol-gel. Le catalyseur xérogel à base de zircone dopé à l'acide tellurique correspondant développe une texture, une structure et une morphologie favorables à la stabilisation des sites actifs acides pour la réaction d'estérification de l'acide acétique par l'alcool benzylique. L'optimisation des paramètres de préparation, à savoir la teneur en acide tellurique et la température de calcination, montre que l'enrichissement du catalyseur en dopant n'augmente pas son acidité du fait de sa faible acidité et que la calcination du catalyseur diminue fortement son acidité en changeant sa texture et sa structure et par suite la réactivité catalytique du catalyseur devient très faible dans la réaction étudiée.

Le séchage du catalyseur dans les conditions supercritiques du solvant, provoque le développement de la surface spécifique, le volume et la taille des pores. Comparé au catalyseur xerogel, le développement de la texture pour l'aérogel semble être un facteur non favorable pour la réactivité du catalyseur dans la réaction étudiée.

Le dopage de l'alumine par l'acide tellurique génère moins d'acidité que l'oxyde de zirconium et par la suite le catalyseur est beaucoup moins actif dans la réaction d'estérification étudiée. La calcination de l'alumine acidifiée favorise l'apparition de la phase bohémite qui entraîne une texture mésoporeuse de taille plus élevée, ce qui est un facteur défavorable pour la réaction

d'estérification étudiée comme a été obtenu pour les catalyseurs aérogel à base de zircone acidifiée.

L'étude cinétique de la réaction d'estérification de l'acide acétique par l'éthanol, catalysée par le xérogel le plus performant est de premier ordre et l'étude mécanistique montre que cette réaction obéit au modèle d'Eley-Rideal avec l'adsorption de l'acide acétique et une faible co-adsorption de l'alcool benzylique. Durant la réaction, le complexe activé semble être formé par liaison hydrogène avec une association rapide des espèces acide acétique adsorbées à la surface du catalyseur avec l'alcool benzylique de la phase liquide.

Dans la deuxième partie de ce travail qui porte sur la caractérisation et la réactivité des catalyseurs xerogels et aerogels à base de zircone et d'alumine dopées par l'acide tellurique et les nitrates de nickel montre que l'introduction de nickel a un fort impact sur les propriétés texturales, structurales et catalytiques du catalyseur. En effet la distribution bimodale passe à une distribution monomodale, la phase Zr-Te disparaît par introduction du nickel et l'augmentation de la teneur de ce dernier améliore les propriétés catalytiques du catalyseur dans la réaction d'hydrogénation isomérisation du 1-hexène.

L'enrichissement du catalyseur en acide tellurique provoque le passage d'une distribution monomodale vers une distribution bimodale et la disparition des espèces  $\text{Te}^{6+}$  dans  $\text{TeO}_3$  du matériau et par suite une diminution considérable de la réactivité catalytique dans la réaction étudiée.

Le séchage dans les conditions supercritiques du solvant montre que la méthode d'évacuation du solvant joue un rôle important dans la réductibilité du nickel et le développement de la surface spécifique et par suite le catalyseur est doté d'une réactivité catalytique plus élevée dans la réaction d'hydrogénation-isomérisation du 1-hexène que celle du catalyseur xérogel.

L'étude comparative de l'effet de changement du support, de la zircone à l'alumine modifie la réductibilité du nickel. Les résultats de caractérisation montrent une réductibilité plus facile du nickel dans le catalyseur à base d'alumine ce qui permet d'expliquer sa meilleure performance catalytique par rapport au catalyseur à base de zircone dans la réaction d'hydrogénation-isomérisation du 1-hexène.

## Références

1. Lu, Y.; Zhang, Z.; Xu, Y.; Liu, Q.; Qian, G. CaFeAl Mixed Oxide Derived Heterogeneous Catalysts for Transesterification of Soybean Oil to Biodiesel. *Bioresource Technology* **2015**, *190*, 438–441, doi:10.1016/j.biortech.2015.02.046.
2. Wang, Y.-Y.; Chen, B.-H. High-Silica Zeolite Beta as a Heterogeneous Catalyst in Transesterification of Triolein for Biodiesel Production. *Catalysis Today* **2016**, *278*, 335–343, doi:10.1016/j.cattod.2016.03.012.
3. Gui, M.M.; Lee, K.T.; Bhatia, S. Feasibility of Edible Oil vs. Non-Edible Oil vs. Waste Edible Oil as Biodiesel Feedstock. *Energy* **2008**, *33*, 1646–1653, doi:10.1016/j.energy.2008.06.002.
4. Z. Jacobson, M. Review of Solutions to Global Warming, Air Pollution, and Energy Security. *Energy & Environmental Science* **2009**, *2*, 148–173, doi:10.1039/B809990C.
5. Comparing the Heat of Combustion of Fossil Fuels to the Heat Accumulated by Their Lifecycle Greenhouse Gases - ScienceDirect Available online: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0016236113006686> (accessed on 14 August 2021).
6. Thanh, L.T.; Okitsu, K.; Sadanaga, Y.; Takenaka, N.; Maeda, Y.; Bandow, H. Ultrasound-Assisted Production of Biodiesel Fuel from Vegetable Oils in a Small Scale Circulation Process. *Bioresource Technology* **2010**, *101*, 639–645, doi:10.1016/j.biortech.2009.08.050.
7. Zhang, H.; Li, H.; Pan, H.; Wang, A.; Souzanchi, S.; Xu, C. (Charles); Yang, S. Magnetically Recyclable Acidic Polymeric Ionic Liquids Decorated with Hydrophobic Regulators as Highly Efficient and Stable Catalysts for Biodiesel Production. *Applied Energy* **2018**, *223*, 416–429, doi:10.1016/j.apenergy.2018.04.061.
8. Evaluation of Two Purification Methods of Biodiesel from Beef Tallow, Pork Lard, and Chicken Fat | Energy & Fuels Available online: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef2010207> (accessed on 14 August 2021).
9. Mata, T.; Cardoso, N.; Ornelas, M.; Neves, S.; Caetano, N. Sustainable Production of Biodiesel from Tallow, Lard and Poultry Fat and Its Quality Evaluation. *Chemical Engineering* **2010**, *19*.
10. Insight into a Catalytic Process for Simultaneous Production of Biodiesel and Glycerol Carbonate from Triglycerides - ScienceDirect Available online: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0920586117305424> (accessed on 14 August 2021).
11. Teo, S.H.; Islam, A.; Yusaf, T.; Taufiq-Yap, Y.H. Transesterification of Nannochloropsis Oculata Microalga's Oil to Biodiesel Using Calcium Methoxide Catalyst. *Energy* **2014**, *78*, 63–71, doi:10.1016/j.energy.2014.07.045.
12. Production of Biodiesel via Simultaneous Esterification and Transesterification | SpringerLink Available online: [https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-981-10-5137-1\\_10](https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-981-10-5137-1_10) (accessed on 14 August 2021).
13. Long, Y.-D.; Fang, Z.; Su, T.-C.; Yang, Q. Co-Production of Biodiesel and Hydrogen from Rapeseed and Jatropha Oils with Sodium Silicate and Ni Catalysts. *Applied Energy* **2014**, *113*, 1819–1825, doi:10.1016/j.apenergy.2012.12.076.
14. Enzymatic Biodiesel: Challenges and Opportunities - ScienceDirect Available online: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0306261914000361> (accessed on 14 August 2021).
15. Marchetti, J.M.; Errazu, A.F. Comparison of Different Heterogeneous Catalysts and Different Alcohols for the Esterification Reaction of Oleic Acid. *Fuel* **2008**, *87*, 3477–3480, doi:10.1016/j.fuel.2008.05.011.

16. Liu, T.; Li, Z.; Li, W.; Shi, C.; Wang, Y. Preparation and Characterization of Biomass Carbon-Based Solid Acid Catalyst for the Esterification of Oleic Acid with Methanol. *Bioresource Technology* **2013**, *133*, 618–621, doi:10.1016/j.biortech.2013.01.163.
17. Montefrio, M.J.; Xinwen, T.; Obbard, J.P. Recovery and Pre-Treatment of Fats, Oil and Grease from Grease Interceptors for Biodiesel Production. *Applied Energy* **2010**, *87*, 3155–3161, doi:10.1016/j.apenergy.2010.04.011.
18. Arribas, M.A.; Márquez, F.; Martí&nez, A. Activity, Selectivity, and Sulfur Resistance of Pt/WO<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub> and Pt/Beta Catalysts for the Simultaneous Hydroisomerization of n-Heptane and Hydrogenation of Benzene. *Journal of Catalysis* **2000**, *190*, 309–319, doi:10.1006/jcat.2000.2768.
19. Handbook of Petroleum Processing - Google Livres Available online: [https://books.google.fr/books?hl=fr&lr=&id=wiNI7ZfoNZMC&oi=fnd&pg=PA1&dq=Jones,+D.S.J.+%3B+Pujad+%C3%B3,+P.P.+Handbook+of+Petroleum+Processing%3B+Springer+Science+%26+Business+Media,+2006%3B+ISBN+978-1-4020-2820-5.&ots=jUaB2O2C5y&sig=6SRSx7VQODqVfyLE2xF-wAQIt1l&redir\\_esc=y#v=onepage&q&f=false](https://books.google.fr/books?hl=fr&lr=&id=wiNI7ZfoNZMC&oi=fnd&pg=PA1&dq=Jones,+D.S.J.+%3B+Pujad+%C3%B3,+P.P.+Handbook+of+Petroleum+Processing%3B+Springer+Science+%26+Business+Media,+2006%3B+ISBN+978-1-4020-2820-5.&ots=jUaB2O2C5y&sig=6SRSx7VQODqVfyLE2xF-wAQIt1l&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false) (accessed on 14 August 2021).
20. Hexane Isomerization over a Zeolite Catalyst | Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development Available online: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/i360032a006> (accessed on 14 August 2021).
21. Dhar, A.; Vekariya, R.L.; Sharma, P. Kinetics and Mechanistic Study of N-Alkane Hydroisomerization Reaction on Pt-Doped  $\gamma$ -Alumina Catalyst. *Petroleum* **2017**, *3*, 489–495, doi:10.1016/j.petlm.2017.02.001.
22. Influence of the Binder on the N-Octane Hydroisomerization over Palladium-Containing Zeolite Catalysts | Industrial & Engineering Chemistry Research Available online: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie040133j> (accessed on 14 August 2021).
23. Hexane Isomerization and Cracking Activity and Intrinsic Acidity of H-Zeolites and Sulfated Zirconia–Titania | The Journal of Physical Chemistry B Available online: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp055587o> (accessed on 14 August 2021).
24. Emerging Tellurium Nanostructures: Controllable Synthesis and Their Applications - Chemical Society Reviews (RSC Publishing) Available online: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2016/cs/c7cs00013h/unauth> (accessed on 14 August 2021).
25. Qi, X.; Watanabe, M.; Aida, T.M.; L. Smith, R. Sulfated Zirconia as a Solid Acid Catalyst for the Dehydration of Fructose to 5-Hydroxymethylfurfural. *Catalysis Communications* **2009**, *10*, 1771–1775, doi:10.1016/j.catcom.2009.05.029.
26. Wan Omar, W.N.N.; Amin, N.A.S. Biodiesel Production from Waste Cooking Oil over Alkaline Modified Zirconia Catalyst. *Fuel Processing Technology* **2011**, *92*, 2397–2405, doi:10.1016/j.fuproc.2011.08.009.
27. Direct Synthesis of Mesoporous Sulfated Silica-Zirconia Catalysts with High Catalytic Activity for Biodiesel via Esterification | The Journal of Physical Chemistry C Available online: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp0749221> (accessed on 14 August 2021).
28. <sup>13</sup>C NMR Study of the Carbonylation of Benzene with CO in Sulfated Zirconia | Journal of the American Chemical Society Available online: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/ja970824p> (accessed on 14 August 2021).
29. Nanoscale Zirconia as a Nonmetallic Catalyst for Graphitization of Carbon and Growth of Single- and Multiwall Carbon Nanotubes | Journal of the American Chemical Society Available online: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja902913r> (accessed on 14 August 2021).
30. Naboulsi, I. Synthèse et caractérisation d'oxyde de titane et de zirconium mésoporeux : applications en catalyse. phdthesis, Université de Lorraine, 2017.
31. Liquid Phase Hydrodechlorination of Chlorobenzene over Bimetallic Supported Zirconia Catalyst | Industrial & Engineering Chemistry Research Available online: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie201142j> (accessed on 14 August 2021).

32. Esterification of Acrylic Acid with Different Alcohols Catalyzed by Zirconia Supported Tungstophosphoric Acid | Industrial & Engineering Chemistry Research Available online: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie202609f> (accessed on 14 August 2021).
33. Immobilization of Lipases on Hydrophobilized Zirconia Nanoparticles: Highly Enantioselective and Reusable Biocatalysts | Langmuir Available online: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la801384c> (accessed on 14 August 2021).
34. Breyse, M.; Portefaix, J.L.; Vrinat, M. Support Effects on Hydrotreating Catalysts. *Catalysis Today* **1991**, *10*, 489–505, doi:10.1016/0920-5861(91)80035-8.
35. Breyse, M.; Afanasiev, P.; Geantet, C.; Vrinat, M. Overview of Support Effects in Hydrotreating Catalysts. *Catalysis Today* **2003**, *86*, 5–16, doi:10.1016/S0920-5861(03)00400-0.
36. Ji, Y.; Afanasiev, P.; Vrinat, M.; Li, W.; Li, C. Promoting Effects in Hydrogenation and Hydrodesulfurization Reactions on the Zirconia and Titania Supported Catalysts. *Applied Catalysis A: General* **2004**, *257*, 157–164, doi:10.1016/j.apcata.2003.07.004.
37. Arata, K. Reactions of Butane and Isobutane Catalyzed by Zirconium Oxide Treated with Sulfate Ion. Solid Superacid Catalyst1. *Journal of the American Chemical Society* **1979**, *101*, 6439–6441.
38. Kurosaka, T.; Matsushashi, H.; Arata, K. Dehydrogenative Coupling of Methane Catalyzed by Platinum-Added Sulfated Zirconia and Characterization of the Catalyst Surface. *Journal of Catalysis* **1998**, *179*, 28–35, doi:10.1006/jcat.1998.2209.
39. Activation of Ethane in the Presence of Solid Acids: Sulfated Zirconia, Iron- and Manganese-Promoted Sulfated Zirconia, and Zeolites - ScienceDirect Available online: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0021951797916547> (accessed on 14 August 2021).
40. Cheung, T.-K.; d'Itri, J.L.; Lange, F.C.; Gates, B.C. Neopentane Cracking Catalyzed by Iron- and Manganese-Promoted Sulfated Zirconia. *Catal Lett* **1995**, *31*, 153–163, doi:10.1007/BF00808829.
41. Yadav, G.; Nair, J. Sulfated Oxide Zirconia and His Modifications as Perspective Catalysts for Industrial Processes. *Micropor. Mesopor. Mater.* **1999**, *33*, 1.
42. <sup>13</sup>C NMR Study of the Carbonylation of Benzene with CO in Sulfated Zirconia | Journal of the American Chemical Society Available online: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/ja970824p> (accessed on 14 August 2021).
43. Arata, K.; Matsushashi, H.; Hino, M.; Nakamura, H. Synthesis of Solid Superacids and Their Activities for Reactions of Alkanes. *Catalysis Today* **2003**, *81*, 17–30, doi:10.1016/S0920-5861(03)00098-1.
44. Methane Conversion over Sulfated Zirconia | SpringerLink Available online: <https://link.springer.com/article/10.1023/A:1019021715922> (accessed on 14 August 2021).
45. Li, X.; Nagaoka, K.; Lercher, J.A. Labile Sulfates as Key Components in Active Sulfated Zirconia for N-Butane Isomerization at Low Temperatures. *Journal of Catalysis* **2004**, *227*, 130–137, doi:10.1016/j.jcat.2004.07.003.
46. Pârvulescu, V.; Coman, S.; Pârvulescu, V.I.; Grange, P.; Poncelet, G. Reaction of Hexane, Cyclohexane, and Methylcyclopentane over Gallium-, Indium-, and Thallium-Promoted Sulfated Zirconia Catalysts. *Journal of Catalysis* **1998**, *180*, 66–84, doi:10.1006/jcat.1998.2256.
47. Phosphate as Promoter of Zirconia for Alkane Isomerization Reactions | SpringerLink Available online: <https://link.springer.com/article/10.1023/A:1019087923848> (accessed on 14 August 2021).
48. Kobe, J.M.; González, M.R.; Fogash, K.B.; Dumesic, J.A. Effects of Water on the Performance of Sulfated Zirconia Catalysts for Butane Isomerization. *Journal of Catalysis* **1996**, *164*, 459–466, doi:10.1006/jcat.1996.0402.
49. Textural, Structural and Catalytic Properties of Zirconia Doped by Heteropolytungstic Acid: A Comparative Study between Aerogel and Xerogel Catalysts | SpringerLink Available online: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10971-013-3230-3> (accessed on 14 August 2021).
50. Parida, K.M.; Pattnayak, P.K. Studies on PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/ZrO<sub>2</sub>. 1: Effect of H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> on Textural and Acidic Properties of ZrO<sub>2</sub>. *Journal of Colloid and Interface Science* **1996**, *182*, doi:10.1006/jcis.1996.0477.

51. Garcia, C.M.; Teixeira, S.; Marciniuk, L.L.; Schuchardt, U. Transesterification of Soybean Oil Catalyzed by Sulfated Zirconia. *Bioresource Technology* **2008**, *99*, 6608–6613, doi:10.1016/j.biortech.2007.09.092.
52. Structure of the Active Sites on H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub> Catalysts for Dimethyl Carbonate Synthesis from Methanol and Carbon Dioxide | The Journal of Physical Chemistry B Available online: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp0121522> (accessed on 14 August 2021).
53. Nsir, S.B.; Younes, M.K.; Rives, A.; Ghorbel, A. Characterization and Reactivity of Zirconia-Doped Phosphate Ion Catalyst Prepared by Sol–Gel Route and Mechanistic Study of Acetic Acid Esterification by Ethanol. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2017**, *2*, 349–360, doi:10.1007/s10971-017-4509-6.
54. Wefers, K.; Misra, C. *Oxides and Hydroxides of Aluminum*; Alcoa Laboratories Pittsburgh, PA, 1987; Vol. 19;.
55. Ertl, G.; Knözinger, H.; Weitkamp, J. *Handbook of Heterogeneous Catalysis*; VCH Weinheim, 1997; Vol. 2; ISBN 3-527-29212-8.
56. Richardson, J.T. *Principles of Catalyst Development*; Springer, 2013; ISBN 978-1-4899-3725-4.
57. Chemistry of Catalytic Processes, by Bruce C. Gates, James R. Katzer, and G. C. A. Schuit. McGraw-Hill, 1979, 464 Pp. \$28.50 - Sinfelt - 1979 - AIChE Journal - Wiley Online Library Available online: <https://aiche.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/aic.690250427> (accessed on 14 August 2021).
58. Delmon, B.; Grange, P.; Froment, G.F. *Hydrotreatment and Hydrocracking of Oil Fractions*; Elsevier, 1997; ISBN 978-0-08-053435-0.
59. Nortier, P.; Soustelle, M. Alumina Carriers for Automotive Pollution Control. In *Catalysis and automotive pollution control. Proceedings of the first international symposium (CAPOC I), Brussels, September 8-11, 1986*; Crucq, Frennet, A., Alfred, Eds.; Studies in surface science and catalysis, ISSN 0167-2991 ; Volume 30; Elsevier, 1987; Vol. 30, pp. 275–300.
60. De Boer, J.H.; Burgers, W.G.; Lippens, B.C. Structure and Texture of Aluminas, Waltman, 1961.
61. Stiles, A.B. Catalyst Supports and Supported Catalysts. **1987**.
62. Frikha, K.; Limousy, L.; Bouaziz, J.; Bennici, S.; Chaari, K.; Jeguirim, M. Elaboration of Alumina-Based Materials by Solution Combustion Synthesis: A Review. *Comptes Rendus Chimie* **2019**, *22*, 206–219, doi:10.1016/j.crci.2018.10.004.
63. Parry, E.P. An Infrared Study of Pyridine Adsorbed on Acidic Solids. Characterization of Surface Acidity. *Journal of Catalysis* **1963**, *2*, 371–379, doi:10.1016/0021-9517(63)90102-7.
64. Adsorption of Alcohols on Alumina. 1. Gravimetric and Infrared Spectroscopic Investigation. Comment | The Journal of Physical Chemistry Available online: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/j100453a017> (accessed on 14 August 2021).
65. Pearson, R.M. Measurement of Bronsted Acid Sites on Aluminum Oxide Surfaces Using Deuterated Pyridine and Wide Line Nuclear Magnetic Resonance. *Journal of Catalysis* **1977**, *46*, 279–288, doi:10.1016/0021-9517(77)90211-1.
66. Determination of the Acidic Properties of Zeolite by Theoretical Analysis of Temperature-Programmed Desorption of Ammonia Based on Adsorption Equilibrium | The Journal of Physical Chemistry B Available online: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp9639152> (accessed on 14 August 2021).
67. 2,6-Dimethylpyridine as a Probe of the Strength of Brønsted Acid Sites: Study on Zeolites. Application to Alumina - Physical Chemistry Chemical Physics (RSC Publishing) Available online: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2005/cp/b500689a/unauth> (accessed on 14 August 2021).
68. Guisnet, M.; Lemberon, J.L.; Perot, G.; Maurel, R. Catalytic Isomerization of Ethylenic Hydrocarbons: XIV. Effect of Drying and Reaction Temperature on the Isomerization of Deuterated Butenes over Alumina. *Journal of Catalysis* **1977**, *48*, 166–176, doi:10.1016/0021-9517(77)90088-4.



69. Papayannakos, N.G.; Thanos, A.M.; Kaloidas, Y.E. Effect of Seeding during Precursor Preparation on the Pore Structure of Alumina Catalyst Supports. *Microporous Materials* **1993**, *1*, 423–430, doi:10.1016/0927-6513(93)80036-T.
70. Mesoporous Alumina Molecular Sieves - Bagshaw - 1996 - Angewandte Chemie International Edition in English - Wiley Online Library Available online: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/anie.199611021> (accessed on 14 August 2021).
71. Synthesis of Pure Alumina Mesoporous Materials | Chemistry of Materials Available online: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm9600337> (accessed on 14 August 2021).
72. Nanoparticle Assembly of Mesoporous AlOOH (Boehmite) | Chemistry of Materials Available online: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm020753f> (accessed on 14 August 2021).
73. Synthesis of Hierarchically Structured Aluminas under Controlled Hydrodynamic Conditions | Chemistry of Materials Available online: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm050315j> (accessed on 14 August 2021).
74. Zhang, X.; Zhang, F.; Chan, K.-Y. The Synthesis of Large Mesopores Alumina by Microemulsion Templating, Their Characterization and Properties as Catalyst Support. *Materials Letters* **2004**, *58*, 2872–2877, doi:10.1016/j.matlet.2004.05.008.
75. Chen, D.-H.; Hsieh, C.-H. Synthesis of Nickel Nanoparticles in Aqueous Cationic Surfactant Solutions. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 2412–2415, doi:10.1039/B200603K.
76. Kim, K.H.; Park, H.C.; Lee, S.D.; Hwa, W.J.; Hong, S.-S.; Lee, G.-D.; Park, S.S. Preparation of Submicron Nickel Powders by Microwave-Assisted Hydrothermal Method. *Materials Chemistry and Physics* **2005**, *92*, 234–239, doi:10.1016/j.matchemphys.2005.01.017.
77. Dey, S.; Mehta, N.S. Oxidation of Carbon Monoxide over Various Nickel Oxide Catalysts in Different Conditions: A Review. *Chemical Engineering Journal Advances* **2020**, *1*, 100008, doi:10.1016/j.cej.2020.100008.
78. Park, N.-K.; Lee, Y.J.; Kwon, B.C.; Lee, T.J.; Kang, S.H.; Hong, B.U.; Kim, T. Optimization of Nickel-Based Catalyst Composition and Reaction Conditions for the Prevention of Carbon Deposition in Toluene Reforming. *Energies* **2019**, *12*, 1307, doi:10.3390/en12071307.
79. Kabe, T.; Qian, W.; Funato, A.; Okoshi, Y.; Ishihara, A. Hydrodesulfurization and Hydrogenation on Alumina-Supported Tungsten and Nickel-Promoted Tungsten Catalysts. *Physical Chemistry Chemical Physics* **1999**, *1*, 921–927, doi:10.1039/A807913G.
80. Liang, G.; He, L.; Cheng, H.; Li, W.; Li, X.; Zhang, C.; Yu, Y.; Zhao, F. The Hydrogenation/Dehydrogenation Activity of Supported Ni Catalysts and Their Effect on Hexitols Selectivity in Hydrolytic Hydrogenation of Cellulose. *Journal of Catalysis* **2014**, *309*, 468–476, doi:10.1016/j.jcat.2013.10.022.
81. Selective Conversion of Microcrystalline Cellulose into Hexitols on Nickel Particles Encapsulated within ZSM-5 Zeolite - Green Chemistry (RSC Publishing) Available online: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2012/gc/c2gc35685f/unauth> (accessed on 19 December 2021).
82. Crucial Role of Support in Glucose Selective Conversion into 1,2-Propanediol and Ethylene Glycol over Ni-Based Catalysts: A Combined Experimental and Computational Study - ScienceDirect Available online: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0926860X18301984> (accessed on 19 December 2021).
83. Hydrogenation of Glucose and Fructose into Hexitols over Heterogeneous Catalysts: A Review - ScienceDirect Available online: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1876107018306400> (accessed on 19 December 2021).
84. Khurana, J.M.; Gogia, A. Synthetically Useful Reactions with Nickel Boride. a Review. *Organic Preparations and Procedures International* **1997**, *29*, 1–32, doi:10.1080/00304949709355171.
85. Choi, E.; Joo, H.-K.; Lee, S.-K. The Effects of Various Reaction Conditions on Trans Isomer Formation in Hydrogenating Edible Soybean Oil. *Korean Journal of Food Science and Technology* **1995**, *27*, 205–209.

86. Catalytic Hydrogenation. VI. Reaction of Sodium Borohydride with Nickel Salts in Ethanol Solution. P-2 Nickel, a Highly Convenient, New, Selective Hydrogenation Catalyst with Great Sensitivity to Substrate Structure | The Journal of Organic Chemistry Available online: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/jo00952a024> (accessed on 14 August 2021).
87. Campelo, J.M.; Garcia, A.; Luna, D.; Marinas, J.M. Liquid Phase Catalytic Hydrogenation of 1-Hexene on ALPO<sub>4</sub>-Supported Nickel Catalysts. *Applied Catalysis* **1982**, *3*, 315–325, doi:10.1016/0166-9834(82)80266-2.
88. Antifungal Activity of Biogenic Tellurium Nanoparticles against *Candida Albicans* and Its Effects on Squalene Monooxygenase Gene Expression - Zare - 2014 - Biotechnology and Applied Biochemistry - Wiley Online Library Available online: <https://iubmb.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/bab.1180> (accessed on 14 August 2021).
89. Weidmann, E.J.; Anderson, J.C. Structure and Growth of Oriented Tellurium Thin Films. *Thin Solid Films* **1971**, *7*, 265–276, doi:10.1016/0040-6090(71)90073-3.
90. Elsayed, M.; Krause-Rehberg, R.; Anwand, W.; Butterling, M.; Korff, B. Identification of Defect Properties by Positron Annihilation in Te-Doped GaAs after Cu in-Diffusion. *Phys. Rev. B* **2011**, *84*, 195208, doi:10.1103/PhysRevB.84.195208.
91. Formation of Single-Crystal Tellurium Nanowires and Nanotubes via Hydrothermal Recrystallization and Their Gas Sensing Properties at Room Temperature - Journal of Materials Chemistry (RSC Publishing) Available online: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2010/jm/b924462j/unauth> (accessed on 14 August 2021).
92. Emsley, J. *Nature's Building Blocks: An A-Z Guide to the Elements*; OUP Oxford, 2011; ISBN 978-0-19-960563-7.
93. Tellurium: An Element with Great Biological Potency and Potential - Organic & Biomolecular Chemistry (RSC Publishing) Available online: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2010/ob/c0ob00086h/unauth> (accessed on 14 August 2021).
94. K. Grasselli, R.; Centi, G.; Trifiro', F. Selective Oxidation of Hydrocarbons Employing Tellurium Containing Heterogeneous Catalysts. *Applied Catalysis* **1990**, *57*, 149–166, doi:10.1016/S0166-9834(00)80729-0.
95. Jiang, J.; Tang, F.; Pan, X.C.; Liu, H.M.; Niu, X.H.; Wang, Y.X.; Xu, D.F.; Yang, H.F.; Xie, B.P.; Song, F.Q.; et al. Signature of Strong Spin-Orbital Coupling in the Large Nonsaturating Magnetoresistance Material  $\text{WTe}_2$ . *Phys. Rev. Lett.* **2015**, *115*, 166601, doi:10.1103/PhysRevLett.115.166601.
96. Politano, A.; Chiarello, G.; Ghosh, B.; Sadhukhan, K.; Kuo, C.-N.; Lue, C.S.; Pellegrini, V.; Agarwal, A. 3D Dirac Plasmons in the Type-II Dirac Semimetal  $\text{PtTe}_2$ . *Phys. Rev. Lett.* **2018**, *121*, 086804, doi:10.1103/PhysRevLett.121.086804.
97. Lorentz-Violating Type-II Dirac Fermions in Transition Metal Dichalcogenide  $\text{PtTe}_2$  | Nature Communications Available online: <https://www.nature.com/articles/s41467-017-00280-6> (accessed on 14 August 2021).
98. Clark, O.J.; Neat, M.J.; Okawa, K.; Bawden, L.; Marković, I.; Mazzola, F.; Feng, J.; Sunko, V.; Riley, J.M.; Meevasana, W.; et al. Fermiology and Superconductivity of Topological Surface States in  $\text{PdTe}_2$ . *Phys. Rev. Lett.* **2018**, *120*, 156401, doi:10.1103/PhysRevLett.120.156401.
99. Noh, H.-J.; Jeong, J.; Cho, E.-J.; Kim, K.; Min, B.I.; Park, B.-G. Experimental Realization of Type-II Dirac Fermions in a  $\text{PdTe}_2$  Superconductor. *Phys. Rev. Lett.* **2017**, *119*, 016401, doi:10.1103/PhysRevLett.119.016401.
100. Topological Type-II Dirac Fermions Approaching the Fermi Level in a Transition Metal Dichalcogenide  $\text{NiTe}_2$  | Chemistry of Materials Available online: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.chemmater.8b02132> (accessed on 14 August 2021).
101. Kepple, P.; Griem, H.R. Improved Stark Profile Calculations for the Hydrogen Lines  $\text{H}\alpha$ ,  $\text{H}\beta$ ,

- $\gamma$ , and  $\delta$ . *Phys. Rev.* **1968**, *173*, 317–325, doi:10.1103/PhysRev.173.317.
102. Synthetic Control of Two-Dimensional NiTe<sub>2</sub> Single Crystals with Highly Uniform Thickness Distributions | *Journal of the American Chemical Society* Available online: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jacs.8b08124> (accessed on 14 August 2021).
  103. Li, Y.; He, X.; Guo, M.; Lin, D.; Xu, C.; Xie, F.; Sun, X. Porous NiTe<sub>2</sub> Nanosheet Array: An Effective Electrochemical Sensor for Glucose Detection. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2018**, *274*, 427–432, doi:10.1016/j.snb.2018.07.172.
  104. Transition-Metal Dichalcogenide NiTe<sub>2</sub>: An Ambient-Stable Material for Catalysis and Nanoelectronics - Nappini - 2020 - *Advanced Functional Materials* - Wiley Online Library Available online: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adfm.202000915> (accessed on 14 August 2021).
  105. A SERIES OF SIMPLE BASIC INDICATORS. I. THE ACIDITY FUNCTIONS OF MIXTURES OF SULFURIC AND PERCHLORIC ACIDS WITH WATER<sup>1</sup> | *Journal of the American Chemical Society* Available online: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ja01346a015> (accessed on 15 August 2021).
  106. The Acid Strength of Surfaces | *Journal of the American Chemical Society* Available online: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ja01159a025> (accessed on 15 August 2021).
  107. Gillespie, R.J.; Peel, T.E. Hammett Acidity Function for Some Superacid Systems. II. Systems Sulfuric Acid-[Fsa], Potassium Fluorosulfate-[Fsa], [Fsa]-Sulfur Trioxide, [Fsa]-Arsenic Pentafluoride, [Fsa]-Antimony Pentafluoride and [Fsa]-Antimony Pentafluoride-Sulfur Trioxide Available online: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ja00797a013> (accessed on 15 August 2021).
  108. Hammett Acidity Function for Some Super Acid Systems. I. Systems H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-SO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-HSO<sub>3</sub>F, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-HSO<sub>3</sub>Cl, and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-HB(HSO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> | *Journal of the American Chemical Society* Available online: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ja00749a021> (accessed on 15 August 2021).
  109. Gillespie, R.J.; Peel, T.E. Superacid Systems. In *Advances in Physical Organic Chemistry*; Gold, V., Ed.; Academic Press, 1971; Vol. 9, pp. 1–24.
  110. Tanabe, K.; Misono, M.; Hattori, H.; Ono, Y. *New Solid Acids and Bases: Their Catalytic Properties*; Elsevier, 1990; ISBN 978-0-08-088755-5.
  111. Lewis, G.N.; Randall, M. *Thermodynamics: By Gilbert Newton Lewis and Merle Randall. Rev. by Kenneth S. Pitzer and Leo Brewer*; McGraw-Hill, 1961;
  112. Gärban, R.V. Nanocomposites interactifs supportes en tant que photocatalyseurs contemporains et materiaux germicides : concepts et applications. phdthesis, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2011.
  113. Otera, J.; Nishikido, J. *Esterification: Methods, Reactions, and Applications*; John Wiley & Sons, 2009; ISBN 978-3-527-62763-9.
  114. Liu, Y.; Lotero, E.; Goodwin, J.G. A Comparison of the Esterification of Acetic Acid with Methanol Using Heterogeneous versus Homogeneous Acid Catalysis. *Journal of Catalysis* **2006**, *242*, 278–286, doi:10.1016/j.jcat.2006.05.026.
  115. Tesser, R.; Casale, L.; Verde, D.; Di Serio, M.; Santacesaria, E. Kinetics and Modeling of Fatty Acids Esterification on Acid Exchange Resins. *Chemical Engineering Journal* **2010**, *157*, 539–550, doi:10.1016/j.cej.2009.12.050.
  116. Isomérisation Des Paraffines : Dossier Complet | *Techniques de l'Ingénieur* Available online: <https://www-techniques-ingenieur-fr.ressources-electroniques.univ-lille.fr/base-documentaire/procedes-chimie-bio-agro-th2/procedes-industriels-de-base-en-chimie-et-petrochimie-42329210/isomerisation-des-paraffines-j5910/> (accessed on 15 August 2021).
  117. WATRIPONT, L. Isomérisation des paraffines Available online: <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/procedes-chimie-bio-agro-th2/procedes-industriels-de-base-en-chimie-et-petrochimie-42329210/isomerisation-des-paraffines-j5910/> (accessed on 9 October 2020).

118. Kimura, T. Development of Pt/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub> Catalyst for Isomerization of Light Naphtha. *Catalysis Today* **2003**, *81*, 57–63, doi:10.1016/S0920-5861(03)00102-0.
119. Advances in Isomerization | World Petroleum Congress (WPC) | OnePetro Available online: <https://onepetro.org/WPCONGRESS/proceedings-abstract/WPC07/All-WPC07/WPC-12314/198403> (accessed on 15 August 2021).
120. Rawlings, A.L. *Advances in Isomerization*; World Petroleum Congress, 1967.
121. Roumegous, A. Étude de l'hydroisomérisation Du n-Pentane et Du n-Hexane Sur Catalyseur Platine-Alumine Hyperchlorée. **1978**.
122. Hydrogénation Des Hydrocarbures : Dossier Complet | Techniques de l'Ingénieur Available online: <https://www-techniques-ingenieur-fr.ressources-electroniques.univ-lille.fr/base-documentaire/procedes-chimie-bio-agro-th2/procedes-industriels-de-base-en-chimie-et-petrochimie-42329210/hydrogenation-des-hydrocarbures-j5500/> (accessed on 15 August 2021).
123. Bond, G.C. *Catalysis by Metals*; Academic Press, 1962;
124. Aromatic Hydrogenation Catalysis: A Review: *Catalysis Reviews*: Vol 36, No 1 Available online: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/01614949408013921> (accessed on 15 August 2021).
125. Boitiaux, J.-P.; Cosyns, J.; Derrien, M.; Leger, G. Newest Hydrogenation Catalysts. *Hydrocarbon Process. (United States)* **1985**, *64*:3.
126. Coq, B.; Figueras, F. Bimetallic Palladium Catalysts: Influence of the Co-Metal on the Catalyst Performance. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2001**, *173*, 117–134, doi:10.1016/S1381-1169(01)00148-0.
127. Phase Transformation of ZrO<sub>2</sub> Nanoparticles Produced from Zircon: Phase Transitions: Vol 85, No 1-2 Available online: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/01411594.2011.619698> (accessed on 17 August 2021).
128. Sert, E.; Atalay, F. Kinetic Study of the Esterification of Acetic Acid with Butanol Catalyzed by Sulfated Zirconia. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* **2009**, *99*, 125–134, doi:10.1007/s11144-009-0117-y.
129. Surface and Catalytic Properties of Triflic Acid Supported Zirconia: Effect of Zirconia Tetragonal Phase - ScienceDirect Available online: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1381116915301254> (accessed on 17 August 2021).
130. Effect of the Doping Agent Nature on the Characteristic and Catalytic Properties of Aerogel Zirconia Catalysts Doped with Sulfate Groups or Heteropolytungstic Acid - ScienceDirect Available online: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0025540815300337> (accessed on 17 August 2021).
131. Effect of Sulphate Groups on Catalytic Properties of Chromium Supported by Zirconia in the N-Hexane Aromatization | SpringerLink Available online: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10971-009-2113-0> (accessed on 17 August 2021).
132. Kamoun, N.; Younes, M.K.; Ghorbel, A.; Mamede, A.-S.; Rives, A. Comparative Study of Aerogels Nanostructured Catalysts: Ni/ZrO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and Ni/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. *Ionics* **2015**, *21*, 221–229.
133. A Computational Study of Yttria-Stabilized Zirconia: II. Cation Diffusion - ScienceDirect Available online: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1359645417300083> (accessed on 17 August 2021).
134. Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A.V.; Olivier, J.P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K.S.W. Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* **2015**, *87*, 1051–1069, doi:10.1515/pac-2014-1117.
135. Liu, J.; Lu, B.; Liu, J.; Zhang, Y.; Wei, Y. The Hindering Function of Phosphate on the Grain Growth Behavior of Nanosized Zirconia Powders Calcined at High Temperatures. *Ceramics International* **2011**, *37*, 843–849, doi:10.1016/j.ceramint.2010.10.015.

136. Akkari, R.; Ghorbel, A.; Essayem, N.; Figueras, F. Mesoporous Silica Supported Sulfated Zirconia Prepared by a Sol–Gel Process. *J Sol-Gel Sci Technol* **2005**, *33*, 121–125, doi:10.1007/s10971-005-6712-0.
137. Hydrophobic Silica Aerogels Derived from Polyethoxydisiloxane and Perfluoroalkylsilane - ScienceDirect Available online: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0928493106002165> (accessed on 17 August 2021).
138. Sol-Gel Route to Direct Formation of Silica Aerogel Microparticles Using Supercritical Solvents | SpringerLink Available online: <https://link.springer.com/article/10.1023/A:1020748727348> (accessed on 17 August 2021).
139. Sol–Gel Derived Porous Silica Films - ScienceDirect Available online: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0022309398008254> (accessed on 17 August 2021).
140. Wang, J.A.; Chen, L.F.; Valenzuela, M.A.; Salmones, J.; Acosta, D.R.; Bokhimi, X.; Novaro, O. Surfactant-Assisted Synthesis of Defective Zirconia Mesophases and Pd/ZrO<sub>2</sub>: Crystalline Structure and Catalytic Properties. *Applied Surface Science* **2008**, *254*, 5061–5072, doi:10.1016/j.apsusc.2008.02.015.
141. Aerogels and Related Porous Materials | Chemical Reviews Available online: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/cr00094a003> (accessed on 17 August 2021).
142. Rodríguez-Castellón, E.; Jiménez-López, A.; Maireles-Torres, P.; Jones, D.J.; Rozière, J.; Trombetta, M.; Busca, G.; Lenarda, M.; Storaro, L. Textural and Structural Properties and Surface Acidity Characterization of Mesoporous Silica-Zirconia Molecular Sieves. *Journal of Solid State Chemistry France* **2003**, *175*, 159–169, doi:10.1016/S0022-4596(03)00218-4.
143. López, E.F.; Escribano, V.S.; Panizza, M.; Carnasciali, M.M.; Busca, G. Vibrational and Electronic Spectroscopic Properties of Zirconia Powders. *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 1891–1897, doi:10.1039/B100909P.
144. Ciuparu, D.; Ensuque, A.; Shafeev, G.; Bozon-Verduraz, F. Synthesis and Apparent Bandgap of Nanophase Zirconia. *Journal of materials science letters* **2000**, *19*, 931–933.
145. Valence Variation of Phase-Pure M1 MoVNbTe Oxide by Plasma Treatment for Improved Catalytic Performance in Oxidative Dehydrogenation of Ethane - RSC Advances (RSC Publishing) Available online: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2015/ra/c5ra16517b/unauth> (accessed on 17 August 2021).
146. Crist, B.V. Handbook of the Elements and Native Oxides, XPS International. *Inc, Mountain View, CA* **1999**.
147. Forming Mechanism of Te-Based Conductive-Bridge Memories - ScienceDirect Available online: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0169433217321888> (accessed on 17 August 2021).
148. Chowdari, B.; Kumari, P. Electrical and XPS Studies of Ag<sub>2</sub>O· TeO<sub>2</sub>· P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Glasses. *J. Non-Cryst. Solids* **1996**, *197*, 31–40.
149. Tesfaye, F.; Sukhomlinov, D.; Lindberg, D.; Taskinen, P.; Akdogan, G. Thermal Stabilities and Properties of Equilibrium Phases in the Pt-Te-O System. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2017**, *106*, 47–58, doi:10.1016/j.jct.2016.11.016.
150. Kirumakki, S.R.; Nagaraju, N.; Narayanan, S. A Comparative Esterification of Benzyl Alcohol with Acetic Acid over Zeolites H $\beta$ , HY and HZSM5. *Applied Catalysis A: General* **2004**, *273*, 1–9, doi:10.1016/j.apcata.2004.03.016.
151. Kinetic Model for the Esterification of Oleic Acid Catalyzed by Zinc Acetate in Subcritical Methanol - ScienceDirect Available online: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0960148109003486> (accessed on 17 August 2021).
152. <sup>31</sup>P, <sup>1</sup>H NMR Relaxation and Molecular Mobility in Layered  $\alpha$ -Zirconium Phosphate: Variable-Temperature NMR Experiments | The Journal of Physical Chemistry C Available online: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.jpcc.6b11247> (accessed on 17 August 2021).

153. Surfactant-Assisted Synthesis of a Mesoporous Form of Zirconium Phosphate with Acidic Properties - Jiménez-Jiménez - 1998 - *Advanced Materials* - Wiley Online Library Available online: [https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/\(SICI\)1521-4095\(199807\)10:10%3C812::AID-ADMA812%3E3.0.CO;2-A](https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/(SICI)1521-4095(199807)10:10%3C812::AID-ADMA812%3E3.0.CO;2-A) (accessed on 17 August 2021).
154. The Hindering Function of Phosphate on the Grain Growth Behavior of Nanosized Zirconia Powders Calcined at High Temperatures - ScienceDirect Available online: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884210004372> (accessed on 17 August 2021).
155. 4 Catalyse Hétérogène: Adsorption, Cinétique, Mécanismes - PDF Téléchargement Gratuit Available online: <https://docplayer.fr/37642431-4-catalyse-heterogene-adsorption-cinetique-mecanismes.html> (accessed on 4 October 2021).
156. Sert, E.; Atalay, F. Kinetic Study of the Esterification of Acetic Acid with Butanol Catalyzed by Sulfated Zirconia. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* **2010**, *99*, 125–134.
157. Altass, H.M.; Abd El Rahman, S.K. Surface and Catalytic Properties of Triflic Acid Supported Zirconia: Effect of Zirconia Tetragonal Phase. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2016**, *411*, 138–145.
158. Guo, J.; Shi, Y.; Chu, Y.; Ma, T. Highly Efficient Telluride Electrocatalysts for Use as Pt-Free Counter Electrodes in Dye-Sensitized Solar Cells. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 10157–10159, doi:10.1039/C3CC45698F.
159. Tzompantzi, F.; Manriquez, M.; Padilla, J.; Del Angel, G.; Gomez, R.; Mantilla, A. Catal. Today 133-135: 154-159. **2008**.
160. Ren, S.; Qiu, J.; Wang, C.; Xu, B.; Fan, Y.; Chen, Y. Influence of Nickel Salt Precursors on the Hydrogenation Activity of Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst. *Chinese Journal of Catalysis* **2007**, *28*, 651–656, doi:10.1016/S1872-2067(07)60056-4.
161. Synthesis and Characterization of Aerogel Sulphated Zirconia Doped with Chromium: N-Hexane Isomerization | SpringerLink Available online: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10934-009-9289-0> (accessed on 17 August 2021).
162. Kamoun, N.; Younes, M.; Ghorbel, A.; Mamede, A.; Rives, A. Effect the Solvent Evacuation Mode on the Catalytic Properties of Nickel-Modified Sulfated Zirconia Catalysts: N-Hexane Isomerization. *Reaction kinetics, mechanisms and catalysis* **2014**, *111*, 199–213.
163. An XPS Study of the Interaction of Oxygen with Zirconium - ScienceDirect Available online: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0039602889901568> (accessed on 17 August 2021).
164. Li<sub>4</sub>NiTeO<sub>6</sub> as a Positive Electrode for Li-Ion Batteries - Chemical Communications (RSC Publishing) Available online: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2013/cc/c3cc46842a/unauth> (accessed on 17 August 2021).
165. Louis, C.; Cheng, Z.X.; Che, M. Characterization of Ni/SiO<sub>2</sub> Catalysts during Impregnation and Further Thermal Activation Treatment Leading to Metal Particles. *Journal of Physical Chemistry; (United States)* **1993**, *97*:21, doi:10.1021/j100123a040.
166. Nickel-Based Ceria, Zirconia, and Ceria–Zirconia Catalytic Systems for Low-Temperature Carbon Dioxide Reforming of Methane | Energy & Fuels Available online: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef7002409> (accessed on 17 August 2021).
167. The Oxidative Chemistry of Methane over Supported Nickel Catalysts - ScienceDirect Available online: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0920586198003368> (accessed on 17 August 2021).
168. Huang, H.-H.; Yu, S.-W.; Chuang, C.-L.; Wang, C.-B. Application of Boron-Modified Nickel Catalysts on the Steam Reforming of Ethanol. *International Journal of Hydrogen Energy* **2014**, *39*, 20712–20721, doi:10.1016/j.ijhydene.2014.07.033.
169. Catalytic Combustion of Methane over M (Ni, Co, Cu) Supported on Ceria–Magnesia - ScienceDirect Available online:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378382008003251> (accessed on 17 August 2021).

170. Li, S.; Zhang, C.; Huang, Z.; Wu, G.; Gong, J. A Ni@ZrO<sub>2</sub> Nanocomposite for Ethanol Steam Reforming: Enhanced Stability via Strong Metal–Oxide Interaction. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 4226–4228, doi:10.1039/C2CC37109J.
171. Highly Stable Ni Catalyst Supported on Ce–ZrO<sub>2</sub> for Oxy-Steam Reforming of Methane | SpringerLink Available online: <https://link.springer.com/article/10.1023/A:1016699317421> (accessed on 17 August 2021).
172. Matsumura, Y.; Nakamori, T. Steam Reforming of Methane over Nickel Catalysts at Low Reaction Temperature. *Applied Catalysis A: General* **2004**, *258*, 107–114, doi:10.1016/j.apcata.2003.08.009.
173. Kamoun, N.; Younes, M.; Ghorbel, A.; Mamede, A.; Rives, A. Comparative Study of the Texture and Structure of Aerogel and Xerogel Sulphated Zirconia Doped with Nickel. *Journal of Porous Materials* **2012**, *19*, 375–381.
174. Karam, L. New Routes of Preparation of Active and Stable Mesoporous Ni-Alumina Based Catalysts for Methane Dry Reforming and CO<sub>2</sub> Methanation. phdthesis, Sorbonne Université ; Université de Balamand (Tripoli, Liban), 2019.
175. Ordered Mesoporous Alumina-Supported Metal Oxides | Journal of the American Chemical Society Available online: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja806429q> (accessed on 29 August 2021).
176. Nanostructured Pt- and Ni-Based Catalysts for CO<sub>2</sub>-Reforming of Methane - ScienceDirect Available online: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0021951709004187> (accessed on 29 August 2021).
177. Zhu, X.; Huo, P.; Zhang, Y.; Cheng, D.; Liu, C. Structure and Reactivity of Plasma Treated Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst for CO<sub>2</sub> Reforming of Methane. *Applied Catalysis B: Environmental* **2008**, *81*, 132–140, doi:10.1016/j.apcatb.2007.11.042.
178. Wang, W.; Zhang, F.; Zhang, Y.; Xu, L.; Pei, Y.; Niu, J. Liquid-Phase Hydrodechlorination of Trichloroethylene Driven by Nascent H<sub>2</sub> under an Open System: Hydrogenation Activity, Solvent Effect and Sulfur Poisoning. *Journal of Environmental Sciences* **2021**, *108*, 96–106, doi:10.1016/j.jes.2021.02.015.