

Utilisation de la matrice d'Hadamard pour le criblage des facteurs dans l'élaboration des nouveaux catalyseurs semi-synthétiques du craquage de pétrole

[Application of the Hadamard matrix for factor screening in the elaboration of new semi-synthetic petroleum cracking catalysts]

Abdoulaye Dan Makaou Oumarou^{1,2}, Alassane Ibrahim Maman Bachir³, Garba Neino Abdoulaye³, Kouassi Konan Edmon⁴, Mamane Souley Abdoulaziz^{1,2}, and Yao Kouassi Benjamin²

¹Département des Energies Fossiles, Université d'Agadez (UAZ), B.P. 199 Agadez, Niger

²Laboratoire des Procédés Industriels de Synthèse, de l'Environnement et des Energies Nouvelles (LAPISEN), Institut National Polytechnique Félix Houphouët-Boigny de Yamoussoukro, B.P. 1093, Côte d'Ivoire

³Laboratoire de Génie Civil, Géosciences et Sciences Géographiques, Institut National Polytechnique Félix Houphouët-Boigny, de Yamoussoukro BP 1093, Côte d'Ivoire

⁴Unité de Formation et de Recherche Sciences Fondamentales et Appliquées, Université Nangui Abrogoua (UFR SFA), Côte d'Ivoire

Copyright © 2021 ISSR Journals. This is an open access article distributed under the **Creative Commons Attribution License**, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

ABSTRACT: In this study, new semi-synthetic catalysts based on kaolinite were fabricated for catalytic cracking of petroleum residue. A screening study by Hadamard matrix type Plackett and Burman was conducted to determine the factors that influence the development of the best catalysts. The experimentation activated the catalysts with hydrochloric acid (HCl) and then calcined them (650 and 800 °C). The catalytic activity of the catalysts thus elaborated was determined and compared to that of an industrial catalyst. The results indicated values as high as 57 meq/g of acidity on the surface of the elaborated catalysts. The main influencing factors were: kaolinite, acid concentration and the type of oxide used.

KEYWORDS: Clay, catalyst, catalytic cracking, Hadamard matrix, acidity.

RESUME: Dans cette étude, des nouveaux catalyseurs semi-synthétiques à base de la kaolinite ont été fabriqués pour le craquage catalytique d'un résidu pétrolier. Un plan d'expérience (matrice d'Hadamard) a été établi afin de déterminer les facteurs qui influencent l'élaboration des meilleurs catalyseurs. L'expérimentation a permis d'activer les catalyseurs par l'acide chlorhydrique (HCl) puis de les calciner (650 et 800 °C). L'activité catalytique des catalyseurs ainsi élaborés, a été déterminée et comparée à celle d'un catalyseur industriel. Les résultats ont indiqué des valeurs qui ont atteint jusqu'à 57 méq/g d'acidité à la surface des catalyseurs élaborés. Les principaux facteurs influents sont: la kaolinite, la concentration d'acide et le type d'oxyde utilisé.

MOTS-CLEFS: Argile, catalyseur, craquage catalytique, matrice d'Hadamard, acidité.

1 INTRODUCTION

Les catalyseurs sont des substances qui par leur seule présence et sans prendre part aux réactions, les accélèrent [1]. Ils constituent l'un des outils les plus puissants dans l'industrie de raffinage du pétrole [2]. Le raffinage est l'ensemble des opérations (traitements + transformations) visant à produire à partir du pétrole brut le maximum de produits (ou dérivés) à hautes valeurs commerciales [3]. Ces opérations peuvent être regroupées globalement en trois catégories [4] – [9]: les opérations de séparation, les opérations de conversion et les opérations d'épuration. Parmi les opérations de conversion, le craquage catalytique à lit fluidisé (FCC en anglais) est un procédé clé de raffinage qui traite les huiles lourdes à faible valeur ajoutée en utilisant des catalyseurs [10].

Les catalyseurs du craquage catalytique sont des solides poreux ayant des propriétés acides [8], [11], [12]. Ils sont constitués d'une matrice à laquelle on ajoute des additifs (oxydes métalliques). La matrice de ces catalyseurs comprend de l'argile telle que la kaolinite, la bentonite, etc. [13]. Les catalyseurs en argile ont suscité beaucoup d'intérêt pour l'application catalytique dans l'industrie du raffinage du pétrole [2], [14]. L'étude des argiles a connu un intérêt ces dernières années du fait de leur abondance dans la nature, leur surface spécifique importante et leur charge électrique [15]. Les argiles sont beaucoup utilisées comme catalyseurs et supports de catalyseurs dans les opérations de raffinage (craquage catalytique, l'hydrocraquage, le reformage, etc). Les plus importantes utilisées dans la fabrication des catalyseurs sont le kaolin et la montmorillonite [2].

D'autres part, avec la croissance de la demande des carburants (essence, gazole) dans le monde, l'industrie de raffinage du pétrole est stimulée dans la recherche de la possibilité de traiter les résidus lourds et d'accroître le rendement en carburants [2], [16], [17]. Cela a souligné l'importance des procédés qui convertissent les fractions pétrolières plus lourdes en produits légers [18]. Cependant, la variabilité des propriétés des charges lourdes et la recherche d'un rendement maximal en produits à haute valeur commerciale, conduisent l'industrie de raffinage à la recherche des catalyseurs de plus en plus performants. Par conséquent, il faut continuellement concevoir et élaborer de nouveaux catalyseurs [19] du FCC et/ou améliorer leur performance progressivement [20] – [22]. Ainsi, la recherche des catalyseurs de plus en plus efficaces constitue aujourd'hui une vraie question de recherche.

Dans la présente étude, l'argile sera utilisée pour élaborer des nouveaux catalyseurs semi-synthétiques du FCC mais en se servant d'un outil d'optimisation (plans d'expériences). L'optimisation va consister à trouver les conditions expérimentales correspondant à un optimum de la réponse étudiée [23]. Les plans d'expériences sont des outils d'optimisation employés dans les industries en recherche-développement. Ils interviennent dans divers domaines industriels notamment dans l'industrie pétrochimique, métallurgique, chimique et mécanique [24]. Les plans d'expériences permettent d'analyser simultanément les effets de variables d'entrée (facteurs) sur la variable de sortie (réponse). Les matrices d'Hadamard constituent l'une des méthodes les plus utilisées pour rechercher les facteurs influents dans un domaine expérimental donné. Elles permettent de calculer les 'poids' relatifs des facteurs étudiés sur la réponse mesurée. Ce qui conduit à distinguer les facteurs importants, moyens et négligeables selon les résultats quantitatifs obtenus [25]. Le plan d'Hadamard sera utilisé dans cette étude.

2 MATÉRIEL ET MÉTHODES

2.1 MATÉRIELS UTILISÉS

Les matériels utilisés pour élaborer les catalyseurs sont énumérés ci-après.

FRACTION ARGILEUSE

La fraction argileuse inférieure à deux micromètres ($< 2\mu\text{m}$) est extraite d'une argile brute du Niger [26]. Elle est utilisée sous sa forme simple (A1) et sa forme rendue homoionique sodique (A2), comme support pour l'élaboration des catalyseurs.

OXYDE DE CHROME (Cr_2O_3)

La chromine ou oxyde de chrome est un oxyde particulièrement stœchiométrique. Il se présente sous la forme d'une poudre verte, inodore et insoluble dans l'eau. Son point de fusion, sa densité et sa pureté sont respectivement 2435°C ; 5,22 et supérieur à 98 %.

L'oxyde de chrome utilisé est fourni par EXPERTISE CHIMIQUE SARL (Abidjan Cocody Angré Star 6, Côte d'Ivoire).

OXYDE DE LANTHANE (La₂O₃)

L'oxyde de lanthane est un oxyde de terre rare. Les oxydes de terre rare sont des matériaux potentiellement utiles pour différentes applications [27]. Ils sont très réfractaires et leurs points de fusion sont compris entre 2300 et 2500 °C [28].

L'oxyde de lanthane présente de multiples intérêts pour des applications industrielles et technologiques. Il peut être utilisé dans les convecteurs de gaz d'échappement [29], comme un matériau prometteur catalytique [30]. Il est également utilisé comme agent de renfort au sein de matériaux de structure [31].

L'oxyde de lanthane (La₂O₃), fourni par la société Merck KgaA, 64271 Darmstadt, Germany (pur à 99,5%) est utilisé dans ce travail. Il a une masse molaire de 325,81 g.mol⁻¹.

FLORISIL

C'est un silicate de magnésium synthétique qui se présente sous forme d'une poudre blanche et inodore, de formule MgO, xSiO₂ (x désigne le rapport molaire moyen de SiO₂ à MgO). Il est amorphe et insoluble dans l'eau. Ces particules sont poreuses avec une granulométrie comprise entre [0,150 – 0,250 mm].

GEL DE SILICE

C'est un hydroxyde de silicium de formule Si (OH)₄ polymère d'acide silicique. Les grains sont poreux et leur granulométrie varie de [05 – 10 µm].

ACIDE CHLORHYDRIQUE (HCL)

Le HCl utilisé dans ce travail est à 37%. Sa masse molaire et sa masse volumique sont respectivement 36,46 g/mol et 1,19 g/cm³ [32]. Il a été fourni par la société ACI (Agriculture Commerce Industrie).

2.2 ELABORATION DES CATALYSEURS ET TRAITEMENT DES DONNÉES

Des mélanges ont été préparés à partir des argiles, des silices et des oxydes. Ensuite, pour l'élaboration des catalyseurs, on a fait recours à un plan d'expérience notamment le plan d'Hadamard.

2.2.1 MODÈLE MATHÉMATIQUE

Le modèle mathématique issu du plan d'Hadamard est un polynôme de degré 1. Il est donné par l'Equation (1) :

$$Y = b_0 + b_1 * X_1 + b_2 * X_2 + b_3 * X_3 + b_4 * X_4 + b_5 * X_5 + b_6 * X_6 + b_7 * X_7 + e \quad (1)$$

Où:

Y = réponse ou activité ou acidité de surface;

b₀ = valeur moyenne théorique de la réponse;

b₁, b₂, b₃, b₄, b₅, et b₆ = effets principaux des facteurs X₁, X₂, X₃, X₄, X₅, X₆, X₇;

e = terme d'erreur.

2.2.2 DOMAINE EXPÉRIMENTAL ET PLAN D'EXPÉRIMENTATION

L'expérimentation a concerné sept (7) facteurs qui sont: le type d'argile (U₁), le type de silice (U₂), le type d'oxyde (U₃), la concentration de l'acide HCl (U₄), le temps d'agitation (U₅), le temps de séchage (U₆) et la température de calcination (U₇). Ces facteurs sont présentés dans le Tableau 1.

Tableau 1. Domaine Expérimental

Facteurs	Unité	Niveau – 1	Niveau + 1
Type d'argile (U ₁)	g	Argile (A1)	Argile (A2)
Type de silice (U ₂)	g	Florisol (F)	Gel de silice (GS)
Type d'oxyde (U ₃)	g	Cr ₂ O ₃ (Ox1)	La ₂ O ₃ (Ox2)
Dose d'acide (U ₄)	%	10	20
Temps agitation (U ₅)	h	6	10
Temps de séchage (U ₆)	h	12	24
Température de Calcination (U ₇)	°C	650	800

Ensuite, huit (8) essais (Tableau 2) ont été réalisés en s'inspirant du principe de construction de la matrice d'expérience d'Hadamard [25], [33].

Tableau 2. Plan d'expérimentation

Facteurs							
N°Exp	U1	U2	U3	U4	U5	U6	U7
1	A2	GS	Ox2	10	10	12	650
2	A1	GS	Ox2	20	6	24	650
3	A1	F	Ox2	20	10	12	800
4	A2	F	Ox1	20	10	24	650
5	A1	GS	Ox1	10	10	24	800
6	A2	F	Ox2	10	6	24	800
7	A2	GS	Ox1	20	6	12	800
8	A1	F	Ox1	10	6	12	650

2.2.3 DÉTERMINATION DE LA RÉPONSE EXPÉRIMENTALE

La réalisation de ces huit (8) expériences a permis de déterminer la réponse Y.

L'activité des catalyseurs utilisés pour le craquage des pétroles est directement liée à l'acidité de surface. L'acidité totale des catalyseurs a été déterminée selon la méthode de BOEHM (1966) qui repose sur la force acido-basique des fonctions de surface.

L'échantillon à étudier est mis en contact avec une solution de l'une des quatre bases de forces différentes: Na HCO₃, Na₂CO₃, NaOH, et C₂H₅ONa. On dose en retour l'excès de base par une solution d'acide chlorhydrique de 0,1 N.

Le protocole a consisté à mettre en contact 0,5 gramme d'échantillon pendant 72 heures sous agitation avec 25 mL d'une solution à 0,1N de l'une des quatre bases. La suspension est ensuite filtrée sur une membrane en nitrate de cellulose Wathman puis l'excès de solution basique est dosé en retour par une solution de HCl à 0,1 N.

2.2.4 TRAITEMENT STATISTIQUE

Le test de significativité des facteurs a été effectué en calculant l'erreur expérimentale (Equation 2) [34].

$$e = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \quad (2)$$

Où σ est l'écart type et n , le nombre de répétition.

La relation (3) a permis de calculer la contribution de chaque facteur sur l'acidité des catalyseurs [23], [35].

$$P_i = \left(\frac{b_i^2}{\sum b_i^2} \right) * 100; (i \neq 0) \quad (3)$$

Où P_i , la contribution du facteur i sur la réponse et b_i , le coefficient statistique correspondant au facteur i .

3 RÉSULTATS

3.1 OBTENTION DES CATALYSEURS SELON LE PLAN D'HADAMARD

Après la réalisation des différents essais, les résultats sont présentés dans le Tableau 3. Le plan d'expérimentation a permis d'enregistrer comme réponse, l'acidité à la surface des catalyseurs. On observe une variation de cette réponse de 23,50 à 57 milliéquivalents par gramme (még/g).

Tableau 3. Résultats expérimentaux d'obtention des catalyseurs selon le plan d'Hadamard

N° Exp	Facteurs							Réponse
	U1	U2	U3	U4	U5	U6	U7	Y (még/g)
1	A2	GS	Ox2	10	10	12	650	50
2	A1	GS	Ox2	20	6	24	650	40
3	A1	F	Ox2	20	10	12	800	23,5
4	A2	F	Ox1	20	10	24	650	32
5	A1	GS	Ox1	10	10	24	800	57
6	A2	F	Ox2	10	6	24	800	26
7	A2	GS	Ox1	20	6	12	800	32,5
8	A1	F	Ox1	10	6	12	650	50

*Y = acidité de surface

3.2 MODÈLE POSTULE

Le modèle mathématique représentant la réponse en fonction de variables est donné par l'Equation 4.

$$Y = 38,94 - 3,69 X_1 + 5,94 X_2 - 3,94 X_3 - 6,94 X_4 + 1,69 X_5 - 0,06 X_6 - 4,06 X_7 + e \quad (4)$$

L'erreur expérimentale (e) a été calculée en choisissant l'essai 6, étant donné qu'on a deux catégories de facteurs (qualitatifs et quantitatifs), sa valeur vaut 0,89.

3.3 ANALYSE STATISTIQUE ET TEST DE SIGNIFICATIVITÉ DES COEFFICIENTS

Le Tableau 4 présente les résultats des estimations et statistiques des coefficients. Le test de significativité de chaque coefficient du modèle a été effectué en considérant qu'un coefficient est statistiquement significatif si sa valeur absolue est supérieure à deux fois l'erreur expérimentale (Equation 2) [34].

Tableau 4. Estimations et statistiques des coefficients

Nom	Coefficient	Observations
b0	38,94	-
b1	-3,69	Significatif
b2	5,94	Significatif
b3	-3,94	Significatif
b4	-6,94	Significatif
b5	1,69	Non significatif
b6	-0,06	Non significatif
b7	-4,06	Significatif

3.4 EFFETS DES FACTEURS

Les principaux effets sur la réponse ou l'acidité de surface sont présentés à la Figure 1. Cette figure montre la contribution des différents facteurs sur la réponse enregistrée.

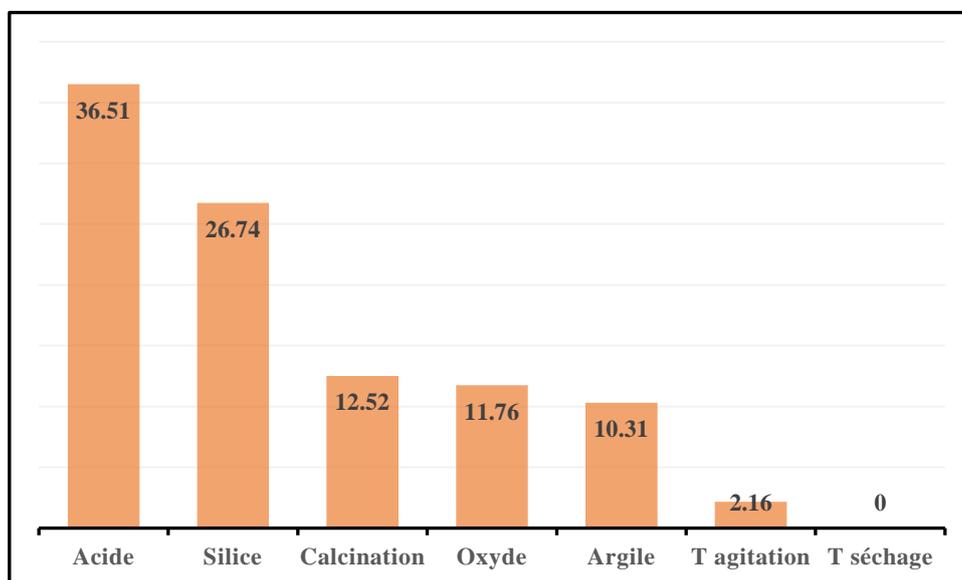


Fig. 1. Contribution des différents facteurs

La Figure 1 montre les apports des différents facteurs sur l'acidité à la surface des catalyseurs élaborés. Ces apports de la concentration de l'acide, du type de silice, de la température de calcination, du type d'oxyde, de l'argile et du temps d'agitation sur l'acidité sont respectivement de 36,51; 26,74; 12,52; 11,76; 10,31 et 2,16 %.

La Figure 2 donne les effets des facteurs dans la variation de la réponse.

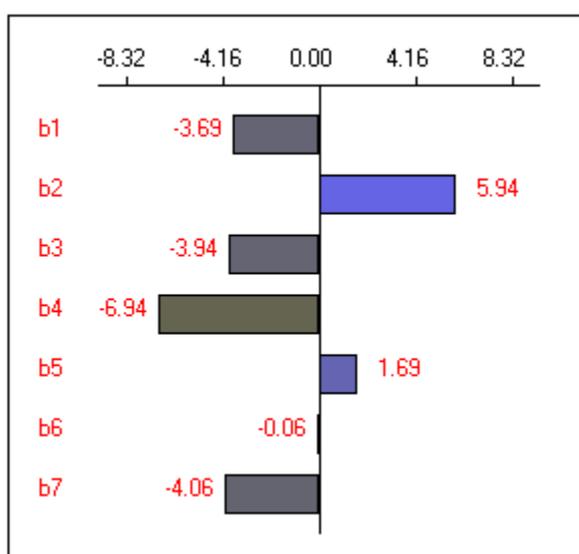


Fig. 2. Effets des facteurs

4 DISCUSSION

En analysant les signes des différents coefficients présentés dans le Tableau 4, il est à remarquer que l'acidité diminue lorsqu'on utilise l'argile rendue homoionique sodique (A2) au lieu de l'échantillon A1. Elle diminue également avec l'oxyde de lanthane, la concentration de 20% HCl, le temps de séchage de 24 heures et la température de calcination de 800 °C. Par contre l'acidité augmente si le gel de silice est utilisé au lieu du florisol et lorsque le temps d'agitation est de 10 heures au lieu de 6 heures.

Les valeurs d'acidité de surface du Tableau 4 sont bien meilleures que celles des catalyseurs zéolitiques du FCC (30 à 50 méq/g) utilisés par Ibarra et *al.* [36]. Ces valeurs enregistrées ont été comparés également à celle d'un catalyseur industriel qu'utilise la Société de Raffinage de Zinder (Niger). Les catalyseurs 1, 5 et 8 sont meilleurs en termes d'acidité que ce catalyseur industriel (40 méq/g).

Les Figures 1 et 2 montrent que l'acide (facteur b₄) est le facteur le plus influent sur la réponse avec un coefficient de -6,94 et une contribution de 36,51 %. Le signe moins du coefficient indique que le passage d'une concentration d'acide de 10 à 20 % entraîne une diminution de la valeur de la réponse (Y).

Enfin, pour avoir un catalyseur plus actif, il serait favorable d'utiliser l'échantillon A1 comme support et l'oxyde de chrome pour la neutralisation de l'effet des contaminants. Une concentration de 10% HCl est suffisante avec un temps de séchage de 12 heures et une température de calcination de 650 °C.

5 CONCLUSION

Dans ce travail, il a été question d'élaborer des nouveaux catalyseurs semi-synthétiques à base d'argile, utilisables dans le procédé du craquage catalytique du pétrole. Pour ce faire, la méthode des plans d'expérience a été utilisée. Les résultats ont montré de manière nette que le criblage des facteurs est une méthode intéressante pour la l'élaboration de nouveaux catalyseurs semi-synthétiques du craquage du pétrole. La construction de la matrice d'Hadamard a conduit à un modèle du premier ordre. Le test de significativité des facteurs a permis d'identifier les facteurs significatifs suivants: type d'argile, type d'oxyde, dose d'acide et la température de calcination. L'analyse des signes des différents coefficients du modèle a permis de déduire que A2, l'oxyde de lanthane, la concentration de 20 % HCl, le temps de séchage de 24 heures et la température de calcination de 800 °C, diminuent l'acidité. En revanche, l'acidité augmente avec le gel de silice et un temps d'agitation de 10 heures.

Il ressort de cette étude que l'utilisation de plan d'expérience est un bon moyen d'optimisation dans la fabrication des catalyseurs industriels.

REFERENCES

- [1] J. Lepage, *Catalyse de Contact*, Edition Technip. Paris, 1971.
- [2] E. A. Emam, « Clays as catalysts in petroleum refining industry », *ARPN J. Sci. Technol.*, vol. 3, no 4, p. 356–375, 2013.
- [3] J. Laxalde, « Analyse des produits lourds du pétrole par spectroscopie infrarouge », Thèse, Université de Lille 1, 2012.
- [4] T. Mounir et N. Ridha, « Le dessalage du pétrole : Redimensionnement et paramètres clés (UTBS/HMD) », Université Kasdi-Merbah Ouargla, Ouargla, Algérie, Master Académique, 2013.
- [5] A. Dupuy, « Procédé de Distillation », IFP Training, DT BIN-00006_A_F-Rév. 10, 2013.
- [6] J.-P. Wauquier, *Raffinage du pétrole Tome 1 - Pétrole brut. Produits pétroliers - Schémas de fabrication*, Technip., vol. 1. Editions Technip, 1998.
- [7] J.-P. Wauquier, *Raffinage du pétrole Tome 2 - Procédés de Séparation*, vol. 2. Editions Technip, 1998.
- [8] P. Leprince, *Raffinage du pétrole Tome 3 - Procédés de Transformation*, Technip., vol. 3. 1998.
- [9] « Les trois étapes du raffinage », *Planète Énergies*. <https://www.planete-energies.com/fr/medias/decryptages/les-trois-etapes-du-raffinage> (consulté le janv. 13, 2020).
- [10] R. Sadeghbeigi, *Fluid catalytic cracking handbook: An expert guide to the practical operation, design, and optimization of FCC units*. Elsevier, 2012.
- [11] A. A. Avidan, « Origin, development and scope of FCC catalysis », in *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 76, Elsevier, 1993, p. 1–39.
- [12] J. Scherzer, « Octane-enhancing, zeolitic FCC catalysts: scientific and technical aspects », *Catal. Rev. Eng.*, vol. 31, no 3, p. 215–354, 1989.

- [13] S. Al-Khattaf, « The influence of alumina on the performance of FCC catalysts during hydrotreated VGO catalytic cracking », *Energy Fuels*, vol. 17, no 1, p. 62–68, 2003.
- [14] O. Abdoulaye Dan Makaou, S. Gueu, M. Gourouza, et K. B. Yao, « Development of semi-synthetic catalyst based on clay and their use in catalytic cracking of petroleum residue », *Appl. Petrochem. Res.*, vol. 11, no 2, p. 147-154, 2021, doi: 10.1007/s13203-021-00268-w.
- [15] O. Bouras, « Propriétés adsorbantes d’argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation », Thèse, Université de Limoges, 2003.
- [16] M. L. A. Gonçalves, J. R. Barreto, W. V. Cerqueira, et A. M. R. Teixeira, « Effect of zeolite, kaolin and alumina during cracking of heavy petroleum residue evaluated by thermogravimetry », *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 97, no 2, p. 515, 2009.
- [17] N. L. A. Souza, R. Paniago, J. D. Ardisson, E. Morgado, et K. Krambrock, « Iron contamination of FCC catalysts: Quantification of different crystalline phases and valence states », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 569, p. 57-65, 2019, doi: 10.1016/j.apcata.2018.10.019.
- [18] M. S. Rana, V. Sámano, J. Ancheyta, et J. A. I. Diaz, « A review of recent advances on process technologies for upgrading of heavy oils and residua », *Fuel*, vol. 86, no 9, p. 1216-1231, 2007, doi: 10.1016/j.fuel.2006.08.004.
- [19] J. Speight, « Chapter 16 - Refining shale oil », in *Shale Oil and Gas Production Processes*, J. Speight, Éd. Gulf Professional Publishing, 2020, p. 873-912.
- [20] A. I. Hussain, A. M. Aitani, M. Kubů, J. Čejka, et S. Al-Khattaf, « Catalytic cracking of Arabian Light VGO over novel zeolites as FCC catalyst additives for maximizing propylene yield », *Fuel*, vol. 167, p. 226-239, 2016, doi: 10.1016/j.fuel.2015.11.065.
- [21] O. Awayssa, N. Al-Yassir, A. Aitani, et S. Al-Khattaf, « Modified HZSM-5 as FCC additive for enhancing light olefins yield from catalytic cracking of VGO », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 477, p. 172–183, 2014.
- [22] X. Li, B. Shen, et C. Xu, « Interaction of titanium and iron oxide with ZSM-5 to tune the catalytic cracking of hydrocarbons », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 375, no 2, p. 222–229, 2010.
- [23] K. E. Kouassi, « Optimisation de la transestérification des huiles végétales à des fins de carburant par des plans d’expériences et des réseaux de neurones artificiels couplés à l’algorithme génétique », Thèse, Université Nangui Abrogoua, Abidjan, Abidjan, 2017.
- [24] Philippe Triboulet, *Notions de bases sur les plans d’expériences*. Lycée Niepce – Chalon sur Saône, 2008.
- [25] R. Perrin et J.-P. Scharff, « Chimie industrielle », p. 359, 1993.
- [26] O. D. M. Abdoulaye, B. K. Yao, A. M. Ahmed, K. Adouby, D. M. K. Abro, et P. Drogui, « Mineralogical and morphological characterization of a clay from Niger », *J. Mater. Environ. Sci.*, vol. 10, no 7, p. 582-589, 2019.
- [27] M. Leskelä, K. Kukli, et M. Ritala, « Rare-earth oxide thin films for gate dielectrics in microelectronics », *J. Alloys Compd.*, vol. 418, no 1-2, p. 27–34, 2006.
- [28] D. Nicolas, « Etude d’agrégats d’oxydes de terres rares », Thèse, Université Claude Bernard - Lyon I, 2007.
- [29] G. A. Mekhemer et B. A. Balboul, « Thermal genesis course and characterization of lanthanum oxide », *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 181, no 1-3, p. 19–29, 2001.
- [30] X. Zhang, A. B. Walters, et M. A. Vannice, « NOx decomposition and reduction by methane over La₂O₃ », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 4, no 2-3, p. 237–256, 1994.
- [31] J. Yang, Z. Nie, et Y. Wang, « Microstructure and emission ability of rare earth oxides doped molybdenum cathodes », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 215, no 1-4, p. 87–95, 2003.
- [32] « Acide chlorhydrique », Wikipédia. oct. 06, 2019, Consulté le: oct. 17, 2019. [En ligne]. Disponible sur: https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Acide_chlorhydrique&oldid=163288797.
- [33] R. L. Plackett et J. P. Burman, « The design of optimum multifactorial experiments », *Biometrika*, vol. 33, no 4, p. 305–325, 1946.
- [34] M. Feinberg, *La validation des méthodes d’analyse: une approche chimiométrique de l’assurance qualité au laboratoire*. Masson, 1996.
- [35] S. Karam, « Application de la méthodologie des plans d’expériences et de l’analyse de données à l’optimisation des processus de dépôt », Thèse, Université de Limoges, 2004.
- [36] Á. Ibarra, I. Hita, M. J. Azkoiti, J. M. Arandes, et J. Bilbao, « Catalytic cracking of raw bio-oil under FCC unit conditions over different zeolite-based catalysts », *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 78, p. 372-382, 2019, doi: 10.1016/j.jiec.2019.05.032.