

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Institut de Chimie et Procédés pour l'Energie, l'Environnement et la Santé

THÈSE présentée par :

Laetitia ANGELO

soutenue le : **19 décembre 2014**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université de Strasbourg**

Discipline / Spécialité : Chimie / Catalyse hétérogène

**Développement de catalyseurs pour la synthèse
de méthanol produit par hydrogénation du
dioxyde de carbone**

THÈSE dirigée par :

Mme ROGER Anne-Cécile

Professeur, ICPEES - Université de Strasbourg

RAPPORTEURS :

M. KHODAKOV Andrei

Directeur de recherche, UCCS - Lille

Mme RIBEIRO Filipa

Professeur, IBB - Lisbonne

AUTRES MEMBRES DU JURY :

Mme BEGIN Sylvie

Professeur, ECPM - Strasbourg

M. DEL-GALLO Pascal

Responsable R&D, Air Liquide - Jouy-en-Josas

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier ici, toutes celles et ceux qui, grâce à leur soutien m'ont permis de réaliser cette thèse au sein du groupe Energie et Carburants pour un Environnement Durable de l'Institut de Chimie et Procédés pour l'Energie, l'Environnement et la Santé.

En premier lieu, je remercie ma directrice de thèse, le Professeur Anne-Cécile Roger, pour son accueil, ses précieux conseils, sa confiance et son accompagnement tout au long de ces trois années de collaboration.

Je ne peux oublier le soutien et la disponibilité de ma co-encadrante de thèse, le Docteur Ksénia Parkhomenko qui m'a été d'une grande aide au cours de mes travaux de recherche.

Un grand merci à Yvan Zimmermann pour sa patience et ses enseignements sur les aspects techniques indispensables à mes travaux. Je remercie également le Docteur Marcela Martinez Tejada pour ses compétences et sa disponibilité.

Je suis reconnaissante au Docteur Claire Courson et au Professeur Alain Kinnemann de m'avoir accueillie et chaleureusement intégrée à l'équipe de recherche.

Je remercie vivement les Docteurs Sylvie Bégin, Pascal Del-Gallo, Filipa Ribeiro et Andrei Khodakov qui me font l'honneur de juger ce travail et de participer à mon jury de thèse.

Je remercie le soutien financier de l'Agence Nationale de la Recherche ainsi que tous les acteurs du projet VItESSE². Merci à l'équipe de Jean Marc Commenge du Laboratoire Réactions et Génie des Procédés de Nancy et particulièrement à son étudiant Sofiane Arab pour ses connaissances. Merci à Solène Valentin d'Air Liquide pour son écoute et son aide et au Docteur Robert Frind pour les tests sur pilote.

La réalisation de la synthèse de coprécipitation en continu doit beaucoup au Professeur Christophe Serra ainsi qu'à ses étudiants Ikram et Lukas qui ont toujours été disponibles et à même de résoudre les problèmes techniques.

Les résultats de microscopie électronique en transmission sont dus à une agréable collaboration avec l'équipe du Professeur Ovidiu Ersen de l'Institut de Physique et Chimie des

Matériaux de Strasbourg et particulièrement au temps et à la patience du Docteur Maria Girleanu.

Merci aux différents stagiaires qui ont participé de près comme de loin à mes travaux de recherche : Martin, Sarah, Valentin et Marie.

Je tiens à remercier le Docteur Benoît Louis qui m'a donné goût à la catalyse hétérogène et qui m'a permis de découvrir le monde de la recherche au cours de mon master 1 et plus spécialement lors de mon stage de fin d'année.

Merci à l'ensemble du personnel de l'ICPEES et en particulier à Thierry Dintzer pour son aide précieuse et ses bons conseils pratiques et techniques de DRX, à Thierry Romero pour la microscopie électronique, à Dominique Bégin pour sa maîtrise de la BET et à Francine Jacky pour sa fraîcheur et sa joie de vivre.

Merci à tous mes amis et collègues que j'ai eu l'occasion de côtoyer au laboratoire et qui m'ont si souvent égayé par leur bonne humeur : Audrey, Dimitry, Moises, Francesca, Qinqin, Qian, Sébastien, Marcia, Ingrid, Fabien, Gilles, Marina, Agnieszka, Mirella, Thomas, Sergei, Xavier et Maryline. Merci également à Kilian à qui je souhaite bon courage pour la rédaction. Un merci tout particulier à Charlotte et Myriam pour tous les bons moments que nous avons partagé au bureau et en dehors.

A mes collègues actuellement en thèse, je souhaite bonne réussite à tous !

Enfin j'adresse mes plus sincères remerciements à ma famille et mes amis pour le soutien et l'amitié qu'ils m'ont toujours témoignée. Je tiens à remercier tout particulièrement mes parents et ma sœur pour tout ce que vous avez fait et continuerez encore à faire pour moi. Sans oublier Rui, qui m'a toujours encouragée et motivée, un grand merci pour ta complicité et ta patience à toute épreuve.

TABLE DES MATIERES

CHAPITRE I : INTRODUCTION

I.1. Contexte	1
I.1.1. Emissions de CO ₂	1
I.1.2. Captage et stockage.....	5
I.1.3. Valorisation de CO ₂	6
I.2. Synthèse de méthanol	10
I.2.1. Méthanol.....	10
I.2.2. Hydrogénation des CO _x	12
I.2.3. Projet VItESSE ²	15
I.3. Catalyseurs.....	17
I.3.1. Phase métallique.....	17
I.3.2. Interaction Cu/ZnO	19
I.3.3. Supports.....	20
I.3.4. Synthèses.....	23
I.4. But de la thèse	25

CHAPITRE II : CATALYSEUR CLASSIQUE CuO-ZnO-Al₂O₃

II.1. Introduction	31
II.2. Synthèse des catalyseurs.....	31
II.2.1. Méthode pseudo sol-gel	33
II.2.2. Coprécipitation.....	33
II.3. Caractérisation des catalyseurs.....	34
II.3.1. Analyse élémentaire.....	34
II.3.2. Densité apparente.....	35
II.3.3. Diffraction des rayons X.....	36
II.3.4. Méthode Brunauer-Emmet-Teller.....	39
II.3.5. Réduction à température programmée	41
II.3.6. Chimisorption de N ₂ O.....	42
II.4. Tests catalytiques.....	43
II.4.1. Conditions opératoires	44
II.4.1.1. Etude thermodynamique	44
II.4.1.2. Montage réactionnel	46

II.4.1.3. Conditions réactionnelles	48
II.4.1.4. Conditions analytiques	49
II.4.2. Résultats catalytiques – hydrogénation de CO ₂	50
II.4.2.1. Effet de la température de réaction	50
II.4.2.2. Effet de la température de calcination	51
II.4.2.3. Effet de la Vitesse Volumétrique Horaire	52
II.4.2.4. Effet de la méthode de synthèse	54
II.4.2.5. Désactivation du catalyseur	57
II.4.2.5.1. Stabilité du catalyseur au cours de la réaction	57
II.4.2.5.2. Réoxydation et frittage du cuivre	58
II.5. Conclusions	61

CHAPITRE III : MODIFICATION DU SUPPORT DU COUPLE Cu/ZnO

III.1. Introduction	65
III.2. Synthèse des catalyseurs	65
III.3. Caractérisation des catalyseurs	66
III.3.1. Densité apparente	66
III.3.2. Méthode Brunauer-Emmet-Teller	67
III.3.3. Réduction à température programmée	68
III.3.4. Chimisorption de N ₂ O	70
III.3.5. Diffraction des rayons X	71
III.4. Tests catalytiques	74
III.4.1. Effet de la zircone	75
III.4.2. Effet de la cérine	76
III.4.3. Effet du rapport cérine/zircone	77
III.4.4. Désactivation du catalyseur	79
III.4.4.1. Stabilité du catalyseur au cours de la réaction	79
III.4.4.2. Réoxydation Cu ⁰ et frittage du cuivre	80
III.5. Etude pH de précipitation	83
III.6. Conclusions	84

CHAPITRE IV : OPTIMISATION DU MODE DE SYNTHÈSE DES CATALYSEURS

IV.1. Introduction	89
IV.2. Synthèse	90

IV.2.1. Coprécipitation batch à pH constant	91
IV.2.2. Coprécipitation en continu	92
IV.3. Etude de la modification des paramètres de préparation	93
IV.3.1. Effet de la méthode de synthèse	93
IV.3.1.1. Caractérisation des catalyseurs	93
IV.3.1.1.1. Densité apparente	93
IV.3.1.1.2. Diffraction des rayons X	94
IV.3.1.1.3. Méthode Brunauer-Emmet-Teller	95
IV.3.1.1.4. Réduction à température programmée	96
IV.3.1.1.5. Chimisorption de N ₂ O.....	97
IV.3.1.1.6. Microscopie électronique en transmission	98
IV.3.1.2. Tests catalytiques.....	105
IV.3.2. Effet du rapport cérine/zircone	107
IV.3.2.1. Caractérisation des catalyseurs	108
IV.3.2.1.1. Densité apparente	108
IV.3.2.1.2. Diffraction des rayons X	108
IV.3.2.1.3. Méthode Brunauer-Emmet-Teller	110
IV.3.2.1.4. Réduction à température programmée	111
IV.3.2.1.5. Chimisorption de N ₂ O.....	112
IV.3.2.2. Tests catalytiques.....	113
IV.3.3. Modifications de paramètres de la coprécipitation en continu.....	116
IV.3.3.1. Effet du pH de coprécipitation.....	118
IV.3.3.1.1. Densité apparente	118
IV.3.3.1.2. Diffraction des rayons X	119
IV.3.3.1.3. Méthode Brunauer-Emmet-Teller	120
IV.3.3.1.4. Réduction à température programmée	120
IV.3.3.1.5. Chimisorption de N ₂ O.....	121
IV.3.3.2. Effet de la taille de la zone de coprécipitation.....	122
IV.3.3.2.1. Caractérisation des catalyseurs	123
IV.3.3.2.1.1. Densité apparente	123
IV.3.3.2.1.2. Diffraction des rayons X	123
IV.3.3.2.1.3. Méthode Brunauer-Emmet-Teller	124
IV.3.3.2.1.4. Réduction à température programmée	125
IV.3.3.2.1.5. Chimisorption de N ₂ O	126
IV.3.3.2.2. Tests catalytiques	126

IV.4. Conclusions.....	128
------------------------	-----

CHAPITRE V : ETUDE DU COUPLE Cu/ZnO

V.1. Introduction	133
V.2. MET-3D	134
V.3. Effet de l'oxyde de zinc.....	140
V.3.1. Synthèse.....	140
V.3.2. Effet de la présence de l'oxyde de zinc	141
V.3.2.1 Caractérisation des catalyseurs	141
V.3.2.1.1. Densité apparente	141
V.3.2.1.2. Diffraction des rayons X	142
V.3.2.1.3. Méthode Brunauer-Emmet-Teller	144
V.3.2.1.4. Réduction à température programmée	145
V.3.2.1.5. Chimisorption de N ₂ O	147
V.3.2.2. Tests catalytiques	148
V.3.3. Effet du rapport oxyde de zinc-zircone	151
V.3.3.1. Densité apparente	151
V.3.3.2. Diffraction des rayons X	152
V.3.3.3. Méthode Brunauer-Emmet-Teller	153
V.3.3.4. Réduction à température programmée	154
V.3.3.5. Chimisorption de N ₂ O.....	155
V.4. Bilan et comparaison avec la littérature	156
V.4.1. Bilan.....	156
V.4.2. Comparaison avec la littérature	158
V.5. Conclusions	163

CHAPITRE VI : ETUDES COMPLEMENTAIRES POUR APPLICATION PILOTE

VI.1. Introduction.....	167
VI.2. Test sur pilote.....	167
VI.2.1. Synthèse.....	168
VI.2.1.1. Synthèse grande échelle.....	168
VI.2.2. Caractérisation.....	169
VI.2.2.1. Etude effet du tablettage	169
VI.2.2.1.1. Densité apparente	169

VI.2.2.1.2. Diffraction des rayons X	170
VI.2.2.1.3. Méthode Brunauer-Emmet-Teller	171
VI.2.2.1.4. Réduction à température programmée	171
VI.2.2.1.5. Chimisorption de N ₂ O.....	172
VI.2.2.2. Etude effet grande échelle	173
VI.2.2.2.1. Densité apparente	173
VI.2.2.2.2. Diffraction des rayons X	173
VI.2.2.2.3. Méthode Brunauer-Emmet-Teller	175
VI.2.2.2.4. Réduction à température programmée	175
VI.2.2.2.5. Chimisorption de N ₂ O.....	176
VI.2.3. Tests catalytiques	177
VI.2.3.1. Effet du tablettage.....	177
VI.2.3.2. Effet synthèse grande échelle et dilution SiC	178
VI.2.3.3. Test sur pilote	182
VI.3. Test complémentaire – Start/Stop	189
VI.4. Conclusions.....	191

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Chapitre I

Introduction

I.1. Contexte

I.1.1. Emissions de CO₂

Les émissions anthropiques de gaz à effet de serre connaissent depuis 1750 une forte croissance due au début de l'ère industrielle qui a vu l'augmentation exponentielle des activités humaines émettrices¹. Cette période de développement industriel a débuté en Angleterre lors de la deuxième moitié du XVIII^e siècle et s'est étendue à l'Europe puis à d'autres pays tels que les Etats Unis au XIX^e siècle. Cette révolution industrielle a vu l'augmentation de l'utilisation des matières fossiles (charbon, pétrole et gaz naturel) et donc des émissions de gaz à effet de serre. En effet les émissions des six gaz à effet de serre (dioxyde de carbone, protoxyde d'azote, méthane, hydrofluorocarbures, perfluorocarbures et hexafluorure de soufre) couverts par le protocole de Kyoto ont augmenté de 70% entre 1970 et 2004² pour atteindre 49 Gt CO₂eq. en 2004. La répartition mondiale des émissions de gaz à effet de serre (Figure 1) indique clairement que c'est le dioxyde de carbone qui représente la plus grande part avec un peu plus de 75% des émissions mondiales de gaz à effet de serre. En 2007, les émissions de CO₂ en France s'élevaient à 397 Mt³ et en 2010, la concentration atmosphérique en CO₂ a atteint 390 ppm au niveau mondial ce qui est de 30% supérieur au maximum observé sur les 450 000 années d'archives climatiques⁴.

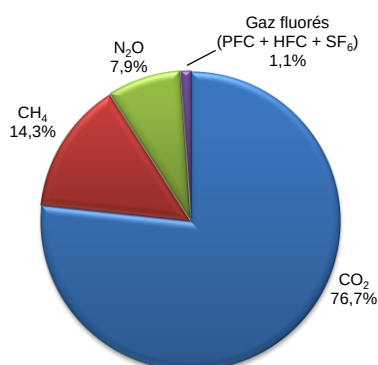


Figure 1 – Répartition mondiale des émissions de gaz à effet de serre en 2004¹

¹ CDC Climat Recherche, *Repères - Chiffres clés du climat France et Monde* (2014).

² Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du Climat, *Changements Climatiques 2007 - Rapport de synthèse* (2007).

³ Ministère de l'Écologie, de l'Énergie, du Développement durable et de la Mer, *Cinquième Communication Nationale de la France à la Convention cadre des Nations unies sur les changements climatiques*, (2009).

⁴ CDC Climat Recherche, *Repères - Chiffres clés du climat France et Monde* (2012).

Ces émissions anthropiques de CO₂ sont en grande majorité causées par la combustion d'énergie qui représente 94% des émissions de CO₂ en Europe en 2009 (Figure 2)⁴. Cette combustion d'énergie est très majoritairement basée sur l'utilisation de combustibles fossiles. En effet, en 2010 les énergies fossiles : charbon, gaz naturel et pétrole représentaient 82% du mix énergétique mondial et 74% de celui de l'Union Européenne¹. Le pétrole constitue la première source d'énergie suivi par le charbon et le gaz naturel. Cependant, en termes d'émissions de CO₂ c'est le charbon qui représente la première source d'énergie, de par son fort facteur émetteur, avec 43%, suivi par le pétrole (37%) et le gaz naturel (20%).

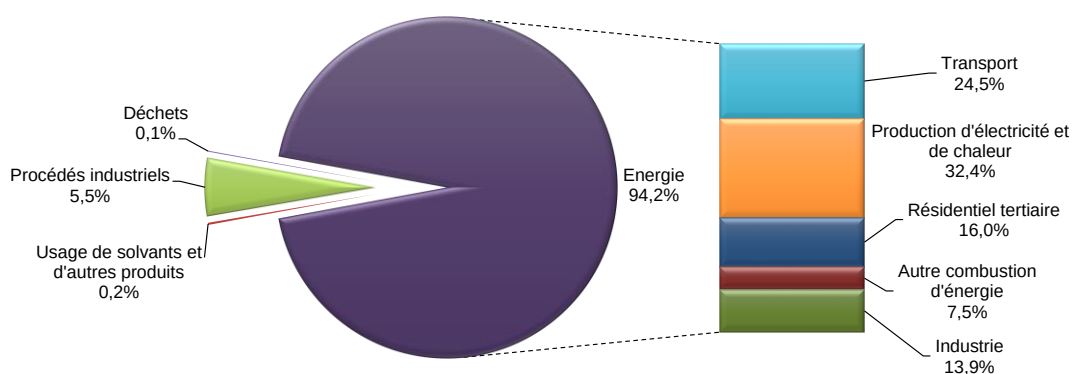


Figure 2 – Répartition par source des émissions de CO₂ dans l'UE en 2009⁵

Les secteurs les plus émetteurs sont la production d'électricité et de chaleur suivis par les transports. Cependant, les émissions de CO₂ pour la production d'électricité varient selon les pays¹. Elles sont ainsi très élevées en Allemagne et dans certains des pays de l'Europe de l'Est où la consommation de charbon est importante, mais plutôt faibles dans les pays tels que la France et la Suède avec une importante production nucléaire et/ou renouvelables.

Le CO₂ ainsi émis peut être stocké dans différents réservoirs naturels : l'atmosphère, les océans, la biosphère et le sous-sol. Cependant, ces émissions anthropiques s'ajoutant aux flux naturels de carbone, cela entraîne un déséquilibre entre les émissions et la capacité de stockage comme le montre la Figure 3. L'atmosphère est le réservoir le plus dérégulé par ces émissions avec une augmentation de 40% de la quantité de carbone stockée par rapport à l'ère préindustrielle. L'évolution de cette concentration atmosphérique influe directement sur le

⁵ Agence européenne pour l'environnement (2011).

réchauffement climatique qui est de nos jours un sujet de préoccupation mondial. Ce réchauffement implique de lourds effets sur l'environnement et les populations, cause directe de la montée des eaux, de la fonte glaciaire et de l'augmentation d'évènements climatiques extrêmes (cyclones, tempêtes, sécheresses, pluies intenses...) entraînant ainsi à terme la migration de populations humaines et animales.

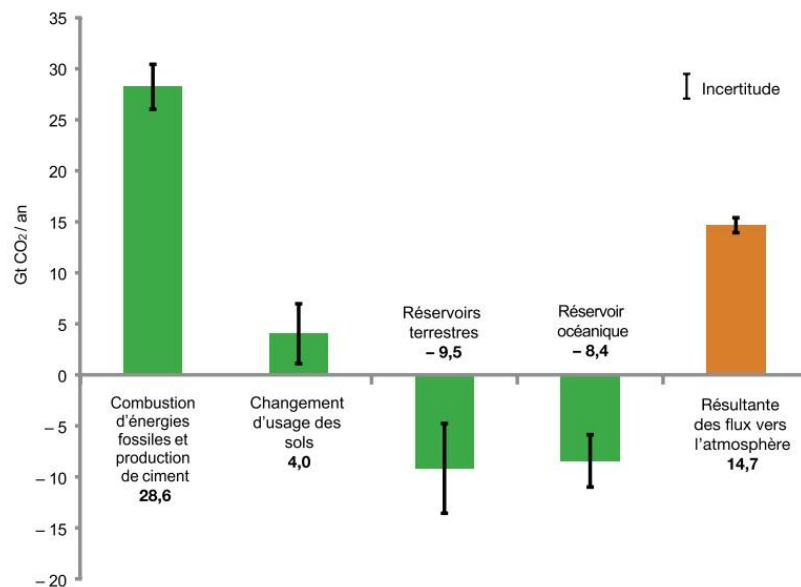


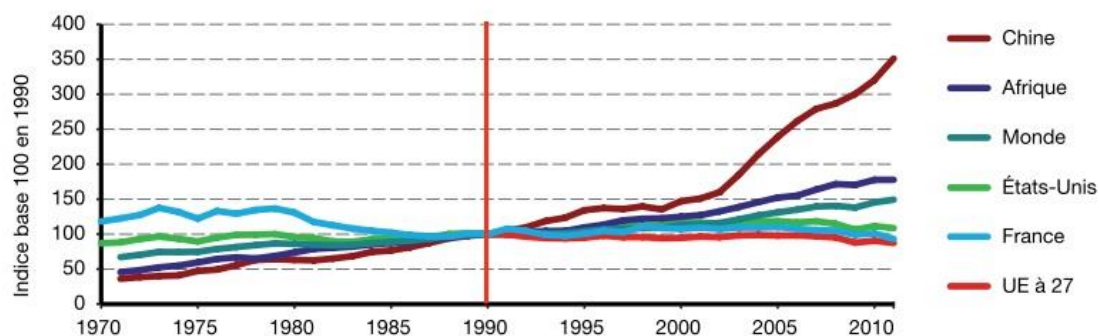
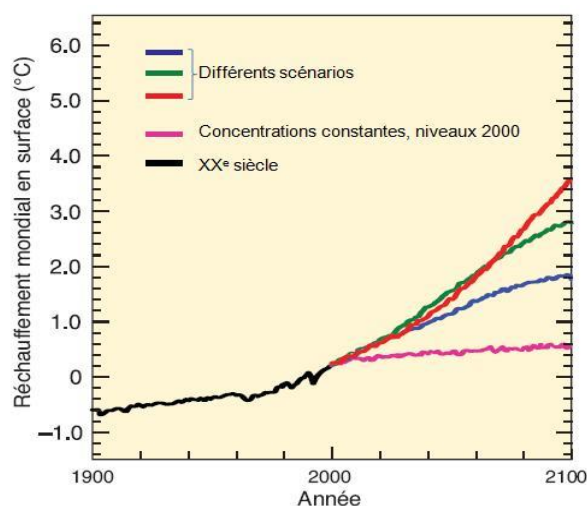
Figure 3 - Flux annuels nets de CO₂ vers l'atmosphère par source et par réservoir sur la période 2000-2009⁶

De plus avec l'augmentation toujours plus importante de la population mondiale et de la consommation moyenne par habitant, une augmentation de la demande mondiale en énergie, fournie en majorité par les combustibles fossiles produisant du dioxyde de carbone, est attendue. On peut citer notamment la Chine qui par une production d'énergie essentiellement basée sur le charbon en fait le pays le plus émetteur (Figure 4). C'est pourquoi des décisions ont été prises au niveau mondial avec la signature du protocole de Kyoto en 1997 afin de lutter contre le réchauffement climatique. L'objectif fixé est de ne pas dépasser de plus de 2°C^{2,3,7} la température de l'ère préindustrielle, ce qui revient à ne pas dépasser de plus de 1°C la température de l'an 2000 (~14°C)⁸ (Figure 5).

⁶ Giec 1^{er} groupe de travail (2013).

⁷ Institut Français du Pétrole, *Capter et stocker le CO₂ pour lutter contre l'effet de serre* (2009).

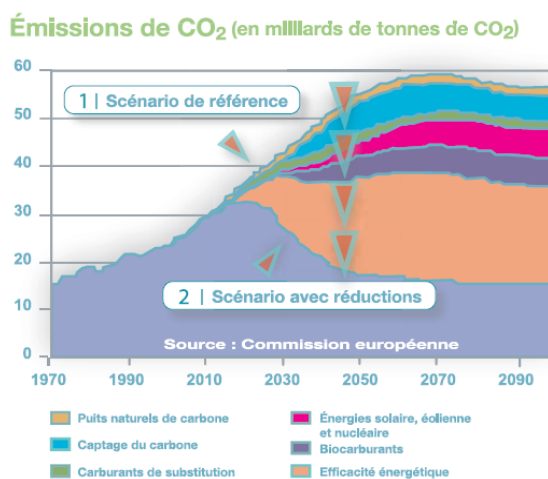
⁸ Commissariat général au développement durable -Service de l'observation et des statistiques - France, *Le changement climatique et l'énergie* (2010).

Figure 4 - Emissions de CO₂ dues à la combustion d'énergie fossile dans le monde⁹Figure 5 - Projections relatives aux températures en surface²

Cela implique une stabilisation de la teneur en CO₂ à 450 ppm⁷ d'ici 2050, ce qui correspond à une réduction de moitié à l'échelle mondiale. Cependant pour permettre aux pays émergents de continuer leur croissance sans contraintes trop strictes sur leurs émissions de CO₂, les pays industrialisés doivent diviser par quatre les leurs^{2,3}. De plus avec le retrait de la Russie, du Canada et du Japon en 2012 lors du vote de prolongement du protocole de Kyoto et avec toujours le refus de la Chine et des Etats Unis (les deux pays les plus émetteurs), les pays signataires ne représentent plus que 15% des émissions mondiales de gaz à effet de serre.

Pour respecter ces engagements, il faut dès maintenant trouver de nouvelles solutions. Différentes solutions sont ainsi envisagées (Figure 6) telles que le captage et le stockage de CO₂, l'émergence des énergies renouvelables, et l'utilisation de biocarburants ou de carburants de substitution. Ces diminutions restent cependant insuffisantes. C'est la modification de la façon de produire et de consommer l'énergie qui apparaît comme la plus susceptible de réduire efficacement ces émissions.

⁹ Agence internationale de l'énergie, (2013).

Figure 6 - Croissance des émissions de CO₂⁷

I.1.2. Captage et stockage

Le captage du dioxyde de carbone consiste en sa récupération en sortie des procédés industriels fortement émetteurs tels que les aciéries, les cimenteries, ou les centrales électriques utilisant des combustibles fossiles. Cependant, le CO₂ rejeté étant généralement peu concentré, comme l'indique le Tableau 1¹⁰, et mélangé à d'autres gaz, il a fallu adapter les techniques de captage afin de récupérer du CO₂ avec une pureté aux alentours de 95-99%. Selon les estimations, cette technique permettrait de capter 90% des émissions des plus gros émetteurs de CO₂ dans le monde et ainsi de réduire de 19% les émissions de gaz à effet de serre d'ici à 2050¹⁰.

Tableau 1 - Estimation des teneurs des émissions de CO₂ en 2008 dans le monde en fonction de la source¹¹

Source	Emissions (Mt _{CO2} .year ⁻¹)	Teneur en CO ₂ (% vol)
Cimenterie	2000	14-33
Raffinerie	850	3-13
Production de fer et d'acier	1000	15
Production d'éthylène	260	12
Production d'ammoniaque	150	100
Production de gaz naturel	50	5-70

¹⁰ Club CO₂, *Captage, Stockage et Valorisation du CO₂*, <http://www.captage-stockage-valorisation-co2.fr/> (Consulté en octobre 2014).

¹¹ J. Wilcox, *Carbon Capture*, Springer (2012) 6.

Le CO₂ ainsi capté peut être stocké. En effet, après avoir été transporté par gazoduc ou bateaux jusqu'aux sites de stockage, le CO₂ est alors injecté dans des réservoirs dans le sous-sol de la Terre afin de le confiner loin de l'atmosphère. Ce stockage s'effectue dans des formations géologiques perméables mais surmontées d'une couche écran imperméable pour garantir l'étanchéité du stockage. Ces sites géologiques sont généralement des aquifères profonds, des gisements de pétrole ou de gaz épuisés et des veines de charbons, et ils doivent être situés au-delà de 800 m de profondeur pour atteindre les conditions de pression et de température (plus de 74 bar et plus de 31°C)¹² nécessaires pour atteindre l'état supercritique et ainsi occuper un volume réduit. Le potentiel de stockage européen dépasserait les 800 milliards de tonnes et au niveau mondial les 10 000 milliards de tonnes de CO₂¹⁰.

Actuellement il existe quatre projets de captage-transport-stockage opérationnels dans le monde à grande échelle dont trois injectent dans des aquifères salins le dioxyde de carbone capté des installations de production de gaz naturel : Sleipner et Snøhvit au large de la Norvège et In Salah en Algérie. En France, il existe notamment depuis janvier 2010 un pilote industriel de TOTAL à Lacq qui est le premier projet de captage-transport-stockage de CO₂ en Europe.

Cependant le stockage reste une technique onéreuse avec des risques environnementaux et sanitaires élevés en cas de rupture de séquestration, et qui rencontre aujourd'hui des difficultés d'acceptation par la société et principalement au niveau local.

I.1.3. Valorisation de CO₂

Une alternative au stockage consiste en la valorisation de CO₂ après captage. Le dioxyde de carbone serait alors utilisé comme matière première dans des applications chimiques, industrielles ou biologiques. Cette filière de valorisation existe depuis les années 70¹³ et est divisée en trois types : utilisations industrielles, synthèse de produits chimiques et production de microalgues.

Les utilisations industrielles permettent l'utilisation directe de CO₂ de par ses propriétés physico-chimiques en tant que gazéifiant ou réfrigérant pour les boissons gazeuses ou les

¹² F. Lecomte, P. Broutin, E. Lebas, *Le captage du CO₂*, Edition Technip (2010).

¹³ Enea Consulting, Ademe, *Valorisation chimique du CO₂* (2014).

camions réfrigérés mais également pour la récupération assistée du pétrole (EOR : Enhanced Oil Recovery)¹⁴ afin d'augmenter les rendements d'extraction.

Le dioxyde de carbone peut également servir à la synthèse de produits chimiques tels que les polycarbonates¹⁵, l'urée¹⁶ qui est utilisée comme fertilisant agricole, ou l'acide salicylique¹⁶ utilisé dans l'industrie pharmaceutique.

Une autre utilisation possible est l'injection de CO₂ dans des microalgues qui vont stocker le carbone principalement sous forme lipidique. Ces lipides seront alors extraits afin de produire des biocarburants (hydrocarbures, éthanol...)¹⁷.

Cependant le CO₂ utilisé n'est généralement pas issu du CO₂ anthropique, mais est spécifiquement produit pour ces utilisations. De plus, en 2008 l'utilisation industrielle classique de CO₂ ne représentait que 153,5Mt (Figure 7) ce qui ne correspondrait qu'à 0,5% des émissions anthropiques mondiales annuelles de CO₂ (30Gt)¹⁸.

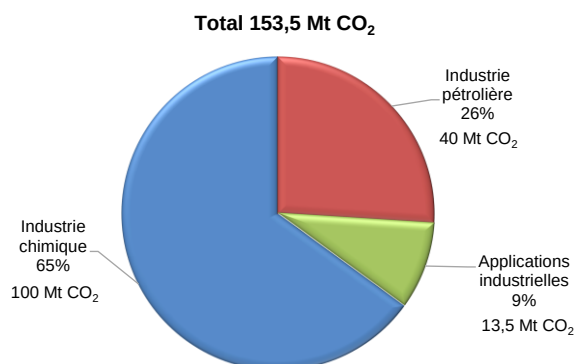


Figure 7 - Utilisation mondiale de CO₂

Il faut donc développer de nouvelles technologies avec des applications à grande échelle utilisant le CO₂ anthropique et ayant un impact positif sur l'environnement tout en étant viable économiquement.

Le dioxyde de carbone étant un composé thermodynamiquement très stable, une autre possibilité de valorisation réside dans l'ajout d'un co-réactif afin de conduire à une réaction chimique permettant d'obtenir un produit chimique de base ou un produit énergétique

¹⁴ P. Jaramillo, W. M. Griffin, and S. T. McCoy, *Environmental Science & Technology* 43 (2009) 8027–8032.

¹⁵ D. J. Darensbourg, *Chemical Reviews* 107 (2007) 2388–2410.

¹⁶ M. Aresta, A. Dibenedetto, and A. Angelini, *Advances in Inorganic Chemistry* 66 (2014) 259–288.

¹⁷ Y. Chisti, *Biotechnology Advances* 25 (2007) 294–306.

¹⁸ L. Dumergues, *Projet Gestinn - Guide sur l'Eco Innovation - Valorisation du CO2* (2008).

(carburant). C'est cette dernière valorisation qui apparaît comme la plus prometteuse. Ainsi même les pays non producteurs de pétrole, de gaz ou de charbon pourraient, *via* la valorisation de CO_2 en produit énergétique, acquérir une indépendance énergétique et économique tout en diminuant les émissions de CO_2 .

Différentes filières technologiques de valorisation chimique du dioxyde de carbone en produits à haute valeur ajoutée existent déjà mais avec chacune des niveaux de maturité différents. Dans la suite de cette partie, ces différentes filières seront abordées afin de donner un aperçu non exhaustif des sept voies utilisables :

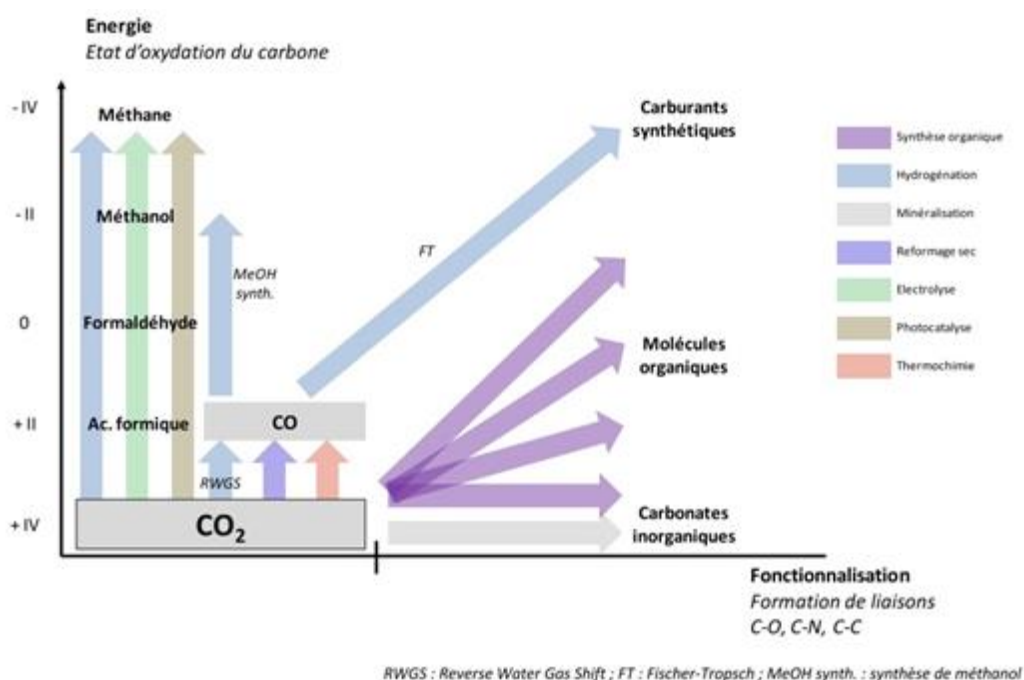


Figure 8 - Filières technologiques de valorisation chimique du CO_2 ¹³

- Synthèse organique¹⁶

Cette méthode utilise le dioxyde de carbone en le faisant réagir avec une autre molécule organique afin de synthétiser des composés organiques tels que l'urée, l'acide salicylique, les carbonates organiques et les polycarbonates comme déjà évoqué précédemment. Certains de ces procédés, tels que la production d'urée et d'acide salicylique, sont déjà parfaitement maîtrisés et font d'ores et déjà l'objet d'une commercialisation.

- Minéralisation¹⁹

La minéralisation *ex situ* permet de convertir *via* différentes voies le dioxyde de carbone par carbonatation en carbonate solide inorganique tels que CaCO_3 , MgCO_3 , Na_2CO_3 et NaHCO_3 en le faisant réagir avec des réactifs sous forme minérale ou de sels. Ainsi le CO_2 est stocké sous forme de matériaux stables.

- Reformage à sec^{20,21}

Le reformage à sec consiste à produire du gaz de synthèse (H_2 et CO) par la réaction catalytique du dioxyde de carbone avec le méthane. Les recherches sur ce domaine se concentrent particulièrement sur le développement de nouveaux catalyseurs permettant de réduire la température et la pression de réaction (réaction endothermique) et ainsi de diminuer les coûts énergétiques. Actuellement il existe un projet d'envergure industrielle en Allemagne, DRYREF²².

- Thermochimie²³

La thermochimie permet la production de syngaz, comme lors du reformage à sec, par la dissociation du dioxyde de carbone et de l'eau à haute température. Cette réaction s'effectue par réduction puis oxydation d'un matériau rédox généralement un oxyde métallique. Certains pilotes sont actuellement opérationnels en Allemagne, en France et aux Etats-Unis.

- Electrolyse^{23,24}

L'électrolyse est la réduction électrochimique du dioxyde de carbone en molécules à haute valeur ajoutée telles que le monoxyde de carbone, l'acide formique, le formaldéhyde, le méthanol et le méthane. Cependant, elle présente de nombreux inconvénients puisqu'elle conduit généralement à de faibles activités et est donc encore à l'échelle du laboratoire contrairement à d'autres techniques comme l'hydrogénation qui sera abordée plus loin.

¹⁹ IEA, *Mineralisation - Carbonation and enhanced Weathering 2013/TR6* (2013).

²⁰ T. Inui, *Catalysis Today* 29 (1996) 329–337.

²¹ F. T. Zangeneh, S. Sahebdehfar, and M. T. Ravanchi, *Journal of Natural Gas Chemistry* 20 (2011) 219–231.

²² O. Deutschmann, *Catalytic dry reforming of methane* (2011).

²³ A. Goeppert, M. Czaun, J.-P. Jones, G. K. Surya Prakash, and G. a Olah, *Chemical Society Reviews* (2014).

²⁴ G. A. Olah, G. K. S. Prakash, and A. Goeppert, *Journal of the American Chemical Society* 133 (2011) 12881–12898.

- Photocatalyse et photoélectrocatalyse²⁵

Le but est de faire la photosynthèse synthétique en faisant réagir le CO₂ avec de l'eau via un photocatalyseur pour conduire à la production des mêmes produits que ceux de la réduction électrochimique. L'avantage de ces méthodes est de pouvoir utiliser la lumière du soleil comme principale source énergétique. Cependant, ces deux techniques présentent des rendements très faibles et sont donc, au même titre que la réduction électrochimique, à un très faible niveau de maturité.

- Hydrogénation²⁶

L'hydrogénation est la réaction catalytique du dioxyde de carbone avec du dihydrogène afin de produire des produits à haute valeur ajoutée ainsi que des hydrocarbures (carburants). Deux types d'hydrogénation existent, l'hydrogénation directe permettant la synthèse d'acide formique, de méthanol, de méthane et de monoxyde de carbone et l'hydrogénation indirecte qui passe par la réaction de Reverse Water Gas Shift ($\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$) afin de produire du monoxyde de carbone qui sera ensuite hydrogéné en méthanol ou en hydrocarbures (réaction de Fischer Tropsch). Certaines de ces synthèses sont connues et commercialisées depuis de nombreuses années comme par exemple la réaction de Fischer Tropsch qui a été découverte dans les années 20 et commercialisée au cours de la seconde guerre mondiale en Allemagne. Cependant, d'autres procédés, comme l'hydrogénation directe de méthanol, sont encore en cours de développement. C'est la synthèse directe de méthanol qui est au cœur de ce travail de thèse et cette réaction sera détaillée ci-après.

I.2. Synthèse de méthanol

I.2.1. Méthanol

Le méthanol a été découvert en 1661 par Robert Boyle^{27,28} et sa composition chimique a été déterminée en 1834 par J. Von Liebig et J.B.A. Dumas^{27,28}. Il est aussi connu sous le nom d'alcool méthylique et est l'alcool le plus simple, de formule chimique CH₃OH. Il est présent

²⁵ M. Aresta, A. Dibenedetto, and A. Angelini, *Journal of CO2 Utilization* 2 (2013) 65–73.

²⁶ W. Wang, S. Wang, X. Ma, and J. Gong, *Chemical Society reviews* 40 (2011) 3703–3727.

²⁷ S. Lee, *Methanol Synthesis Technology*, Edition CRC Press (1990).

sous forme d'un liquide incolore²⁸ à température ambiante, ce qui rend sa manipulation et sa distribution facile. Il est de nos jours produit à plus de 50 millions de tonnes par an²⁹ et est utilisé dans l'industrie chimique en tant que matière première principalement pour la synthèse de formaldéhyde produit à environ 5.10^7 tonnes par an³⁰, ainsi que pour la synthèse d'acide acétique qui sont toutes deux des molécules organiques présentant des applications ainsi que des secteurs d'activités très variés. Le méthanol est aussi connu depuis les années 70 pour conduire à la formation d'oléfines légères, l'éthylène et le propylène, des précurseurs de matière plastique, via le procédé MTO³¹ (methanol to olefins).

Le méthanol est également présent dans l'industrie de l'énergie en tant que combustible direct ou indirect. Il est notamment utilisé comme carburant primaire, converti en hydrogène, dans des piles à combustibles³² afin de produire de l'électricité et avec l'émergence de la pile à combustible à méthanol direct^{33,34} (DMFC), le méthanol peut être directement utilisé pour la production d'électricité sans passer par la génération d'hydrogène, permettant ainsi la simplification du procédé et élargissant, par la même occasion, les domaines d'applications (production d'électricité pour les téléphones ou ordinateurs portables actuellement en développement³⁵).

Le méthanol peut être converti en hydrocarbure aromatique par le procédé MTG (methanol to gasoline), mis au point dans les années 70 par la compagnie Mobil Oil^{31,36}, conduisant ainsi à la production d'essence et de gazole. Une autre possibilité est d'utiliser le méthanol directement, pur ou mélangé, dans les véhicules essence. En effet, le méthanol possède un haut indice d'octane (100)³⁷ et est déjà utilisé pur en tant que carburant pour des voitures de course depuis les années 60³⁸ mais également mélangé avec de l'essence dans des voitures classiques depuis les années 80²⁸. Afin d'être également utilisable dans les véhicules

²⁸ W.-H. Cheng and H. H. Kung, *Methanol Production and Use*, Edition Marcel Dekker - New York (1994).

²⁹ N. S. Shamsul, S. K. Kamarudin, N. a. Rahman, and N. T. Kofli, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 33 (2014) 578–588.

³⁰ C. Maldonado, J. G. Fierro, G. Birke, and P. Martinez, *Journal of the Chilean Chemical Society* 55 (2010) 506–510.

³¹ F. J. Keil, *Microporous and Mesoporous Materials* 29 (1999) 49–66.

³² S. D. Knights, K. M. Colbow, J. St-Pierre, and D. P. Wilkinson, *Journal of Power Sources* 127 (2004) 127–134.

³³ L. Feng, W. Cai, C. Li, J. Zhang, C. Liu, and W. Xing, *Fuel* 94 (2012) 401–408.

³⁴ G. A. Olah, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* 44 (2005) 2636–2639.

³⁵ C. Y. Chen and P. Yang, *Journal of Power Sources* 123 (2003) 37–42.

³⁶ Exxon Mobil Research and Engineering, *Methanol to Gasoline* (2009).

³⁷ G. A. Olah, A. Goeppert, and G. K. S. Prakash, *The Journal of organic chemistry* 74 (2009) 487–498.

³⁸ U.S. Environmental protection agency, *Methanol Fuels and Fire Safety* (1994)

gazole, le méthanol est d'abord converti en diméthylether³⁹ (DME) qui présente un meilleur indice de cétane³⁷ que le gazole permettant ainsi la substitution directe du carburant conventionnel. Le DME peut aussi remplacer le gaz de pétrole liquéfié, le gaz naturel comprimé et le gaz naturel liquéfié⁴⁰.

Ainsi le méthanol devient un stockage chimique d'énergie permettant de pallier la diminution des réserves en énergies fossiles, rejoignant ainsi la notion de « methanol economy »^{33,41} développée par G. Olah, prix nobel de Chimie en 1994 lorsque le méthanol est produit par hydrogénation de CO₂ anthropique.

1.2.2. Hydrogénation des CO_x

Le premier procédé industriel de synthèse de méthanol a vu le jour dans les années 1830 et était basé sur la distillation destructive du bois²⁸. Cette méthode a ensuite été détrônée par l'apparition de la première production de méthanol synthétique lorsqu'en 1913 Matthias Pier^{27,42} a développé pour Badische Anilin-und-Soda Fabrik (BASF) un procédé industriel de synthèse de méthanol à partir de gaz de synthèse. Le gaz de synthèse était alors produit à partir de charbon et de coke et se composait majoritairement d'un mélange de CO/H₂ avec plus rarement des traces de CO₂. La réaction principale était donc l'hydrogénation du monoxyde de carbone (1), et la présence de CO₂ conduisait également à la formation de méthanol (2) par son hydrogénation et de CO (3) par la réaction de Reverse Water Gas Shift. Les réactions (1) et (2) sont exothermiques tandis que la réaction (3) est endothermique. La première usine d'hydrogénation des CO_x a ensuite été construite en Allemagne en 1923 par BASF⁴³ et reposait sur l'utilisation d'un catalyseur ZnO/Cr₂O₃ opérant à des températures comprises entre 300 et 400°C^{23,28,43} et sous de hautes pressions comprises entre 250 et 300 bar^{23,27}. Ce procédé est ainsi connu sous le nom de « high pressure methanol synthesis ». En 1927, DuPont^{27,28} introduisit ce procédé aux Etats Unis.

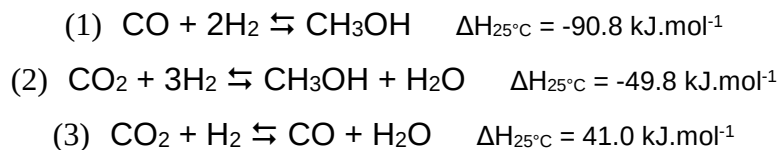
³⁹ M. Xu, J. H. Lunsford, D. W. Goodman, and A. Bhattacharyya, *Applied Catalysis A: General* 149 (1997) 289–301.

⁴⁰ G. A. Olah, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* 52 (2013) 104–7.

⁴¹ G. A. Olah, *Catalysis Letters* 93 (2004) 1–2.

⁴² P. J. Tijm, F. Waller, and D. Brown, *Applied Catalysis A: General* 221 (2001) 275–282.

⁴³ J.-P. Lange, *Catalysis Today* 64 (2001) 3–8.



A la fin des années 40²⁷, le gaz de synthèse fut produit à partir du gaz naturel permettant ainsi la production d'un gaz contenant beaucoup moins d'impuretés que lors de l'utilisation du charbon. De nouveaux catalyseurs qui étaient jusqu'alors trop sensibles à ces impuretés ont ainsi pu être étudiés. G. Natta⁴⁴ par exemple a introduit l'oxyde de cuivre dans le catalyseur à base de ZnO/Cr₂O₃ le rendant ainsi beaucoup plus actif mais peu stable dans le temps. G. Natta a ensuite étudié des catalyseurs où l'oxyde de cuivre était utilisé comme la base du catalyseur et non plus comme un promoteur. C'est ainsi qu'en 1966, un nouveau type de catalyseur, CuO/ZnO, a été utilisé industriellement par l'Imperial Chemical Industries^{27,28} (ICI). Avec l'apparition de ce catalyseur à base de cuivre, les conditions de réaction ont pu être adoucies, à des températures comprises entre 200 et 300°C^{23,42} et sous des pressions comprises entre 50 et 100 bar^{23,27,28}. Ce procédé a ainsi été nommé « low pressure methanol synthesis » en opposition au « high pressure methanol synthesis ». Le catalyseur a été optimisé par l'ajout d'alumine donnant le catalyseur classique CuO-ZnO-Al₂O₃ de synthèse de méthanol encore utilisé de nos jours pour convertir le mélange H₂/CO/CO₂.

Au cours des années, il y a eu de nombreuses controverses sur le rôle joué par le CO₂ dans l'hydrogénation d'un mélange H₂/CO/CO₂. En effet, pour certains, la synthèse de méthanol découle également de l'hydrogénation directe de CO₂ puisque cette synthèse est significativement améliorée par la présence de CO₂, même en faible quantité, dans le mélange CO/H₂. D'autres⁴⁵ suggèrent que le méthanol est uniquement formé par hydrogénation de CO, et que dans un mélange CO₂/H₂, la réaction de Reverse Water Gas Shift a d'abord lieu pour convertir CO₂ en CO qui est ensuite hydrogéné en méthanol. C'est ainsi que dans les années 80⁴⁶ les comparaisons de réactivité CO/H₂ et CO₂/H₂ ont commencé à être étudiées. Bon nombre d'articles^{47,48} ont, depuis, mis en évidence que l'hydrogénation de CO₂ est beaucoup plus rapide que celle de CO concluant sur le fait que dans le mélange classique H₂/CO/CO₂, le méthanol est d'abord formé à partir de CO₂.

⁴⁴ G. Natta, *Chapter 8 - Synthesis of methanol In Catalysis*, Edition Reinhold Publishing Corporation (1955) 349–411.

⁴⁵ E. H. Boomer and H. E. Morris, *Journal of the American Chemical Society* 54 (1932) 407.

⁴⁶ R. Kieffer, E. Ramaroson, A. Deluzarche, and Y. Trambouze, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* 16 (1981) 207–212.

⁴⁷ J. S. Lee, K. H. Lee, S. Y. Lee, and Y. G. Kim, *Journal of Catalysis* 144 (1993) 414–424.

⁴⁸ X. Wang, H. Zhang, and W. Li, *Korean Journal of Chemical Engineering* 27 (2010) 1093–1098.

Le nombre d'articles dédiés spécifiquement à l'hydrogénation de CO₂ s'est vu augmenter avec le développement de la notion de valorisation du dioxyde de carbone anthropique, de nombreux travaux de recherches sont en cours.

Actuellement, deux projets ont déjà abouti à l'installation d'un pilote et d'un démonstrateur opérationnels. Ainsi depuis 2009, Mitsui Chemicals⁴⁹ opère un pilote à Osaka au Japon dans le cadre du projet « Chemical immobilization of CO₂ ». L'hydrogène utilisé est produit par photolyse de l'eau et le dioxyde de carbone est récupéré d'industrie polluante. Le méthanol ainsi synthétisé à hauteur de 125 000 litres annuels est utilisé pour la production d'oléfines. En parallèle, Carbon Recycling International⁵⁰ (CRI) a installé la première usine de synthèse de méthanol par hydrogénation directe du dioxyde de carbone à Svartsengi en Islande, nommée « George Olah Renewable Methanol Plant ». Depuis 2011, elle produisait 2 millions de litres de méthanol annuels, puis après un agrandissement en 2012, sa capacité a augmenté afin de produire 5 millions de litres par an, utilisant ainsi 4500 tonnes de CO₂ anthropiques par an. L'hydrogène et le dioxyde de carbone sont tous deux produits par une centrale géothermique. Le méthanol ainsi généré est ensuite mélangé à de l'essence et directement vendu dans les stations-service islandaises Olis.

D'autres projets⁵¹ de grande envergure sont actuellement en développement. Ainsi au Canada, Air Fuel Synthesis⁵² opère un démonstrateur « Lotus Exige 270E Tri-fuel » produisant du méthanol, utilisable en tant que carburant, à partir de CO₂ capté dans l'atmosphère. Tandis que Blue Fuel Energy⁵³ conçoit une usine de synthèse de méthanol qui produira à terme, 570 million de litres par an, transformables en DME pour être utilisés en tant que carburant. L'hydrogène utilisé sera produit par électrolyse de l'eau et le dioxyde de carbone sera récupéré en sortie d'industrie polluante. Un projet est également en cours à Doha au Qatar. Il vise à récupérer le CO₂ généré lors de la synthèse de méthanol via syngaz afin de le réintroduire dans le procédé. Mitsubishi Heavy Industries⁵⁴ a été recruté par le Qatar Fuel Additives Company's afin d'installer cette technologie.

⁴⁹ Mitsui Chemicals, *Mitsui Chemicals to Establish a Pilot Facility to Study a Methanol Synthesis Process from CO₂*, Communiqué de presse (2008).

⁵⁰ Carbon Recycling International, *First Commercial Plant*, http://www.carbonrecycling.is/index.php?option=com_content&view=article&id=14&Itemid=8&lang=en, (Consulté en octobre 2014).

⁵¹ TIAx's, *Methanol as a Renewable Energy*, (2013).

⁵² Air Fuel Synthesis, *Lotus Exige 270E Tri-fuel*, <http://www.airfuelsynthesis.com/investment-opportunity/projects/lotus-exige-270e-tri-fuel-.html>, (Consulté en octobre 2014).

⁵³ Blue Fuel Energy, *The Case for Renewable Methanol and Gasoline*, (2011).

⁵⁴ Mitsubishi Heavy Industries, *MHI Receives Large-Scale CO₂ Recovery Plant Order from Petrochemical Company in Qatar, for Increased Methanol Production*, <http://www.mhie.com/en/press/~706769643d313332.aspx>, (2012).

I.2.3. Projet VItESSE²

C'est dans ce cadre qu'a vu le jour le projet français, VItESSE² (Valorisation Industrielle et Energétique du CO₂ par Utilisation Efficace d'Electricité décarbonée Stabilisation du Système Electrique et Stockage d'Electricité), visant à développer un procédé de conversion de dioxyde de carbone issu de certaines industries émettrices telles que les aciéries, les cimenteries et les incinérateurs, en méthanol par réduction à l'hydrogène.

Dans une logique environnementale, l'hydrogène utilisé serait produit par électrolyse de l'eau à partir d'électricité fournie par des énergies faiblement émettrices de dioxyde de carbone telles que l'énergie nucléaire dans un premier temps et les énergies renouvelables (éolien, hydraulique, photovoltaïque) à plus long terme. De plus, la production d'hydrogène serait reliée aux quantités d'électricités disponibles sur le réseau. Lors des creux de consommation la production d'hydrogène serait maximale, puis minimale lors des pics de consommation, évitant ainsi une production supplémentaire d'électricité et permettant une meilleure gestion du réseau. A terme, cette flexibilité de production permettra également de mieux gérer l'électricité issue des énergies renouvelables intermittentes puisque dépendantes des conditions météorologiques. Ainsi le projet VItESSE² permettra de valoriser une partie non négligeable de la capacité énergétique non utilisée. De plus, le méthanol étant sous forme liquide à température ambiante, il ne présente pas de problème particulier de stockage de transport ou de distribution conduisant ainsi à un stockage chimique simple et efficace de l'électricité.

Le méthanol ainsi produit serait « décarboné » et donc beaucoup plus vert que le méthanol standard synthétisé à partir de charbon ou de gaz naturel. Cependant, ce méthanol serait nettement plus cher que le prix actuel du marché européen de 390 € la tonne⁵⁵ avec un coût estimé à environ 684 € la tonne. Cette estimation a été réalisée par le Centre de Recherche Claude-Delorme d'Air Liquide en considérant que le prix du méthanol est directement relié au coût de l'électricité (20 €/MWh) et au temps de fonctionnement du procédé (4200 h/an). Il ne faut cependant pas comparer ces coûts de production puisqu'il s'agit de deux logiques complètement différentes. Il faut plutôt réfléchir au prix de la tonne de CO₂ réellement évitée

⁵⁵ INEOS Paraform, *Price development of methanol* (2013).

qui justifierait ce plus haut coût de production. Selon le scénario utilisé par Enea Consulting¹³, le coût d'une tonne de CO₂ évitée par ce procédé serait de 1804 €. Cependant, cette valeur pourrait à terme diminuer en réduisant la quantité de CO₂ émis pour la valorisation d'une tonne de CO₂. En effet, 53% du CO₂ valorisé est réellement évité, les 47% restant étant du CO₂ émis lors du procédé. Ainsi, en réduisant la part de CO₂ émis par la production d'électricité ou lors du transport par exemple, le coût de la tonne de CO₂ réellement évitée s'approcherait du prix de la tonne de CO₂ valorisée (961 €) faisant ainsi diminuer le coût final.

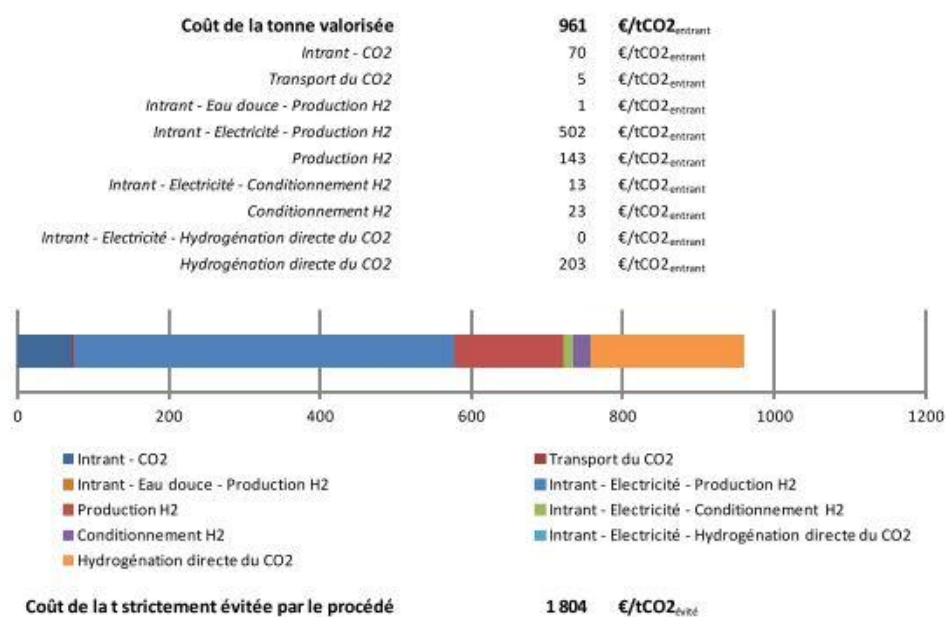
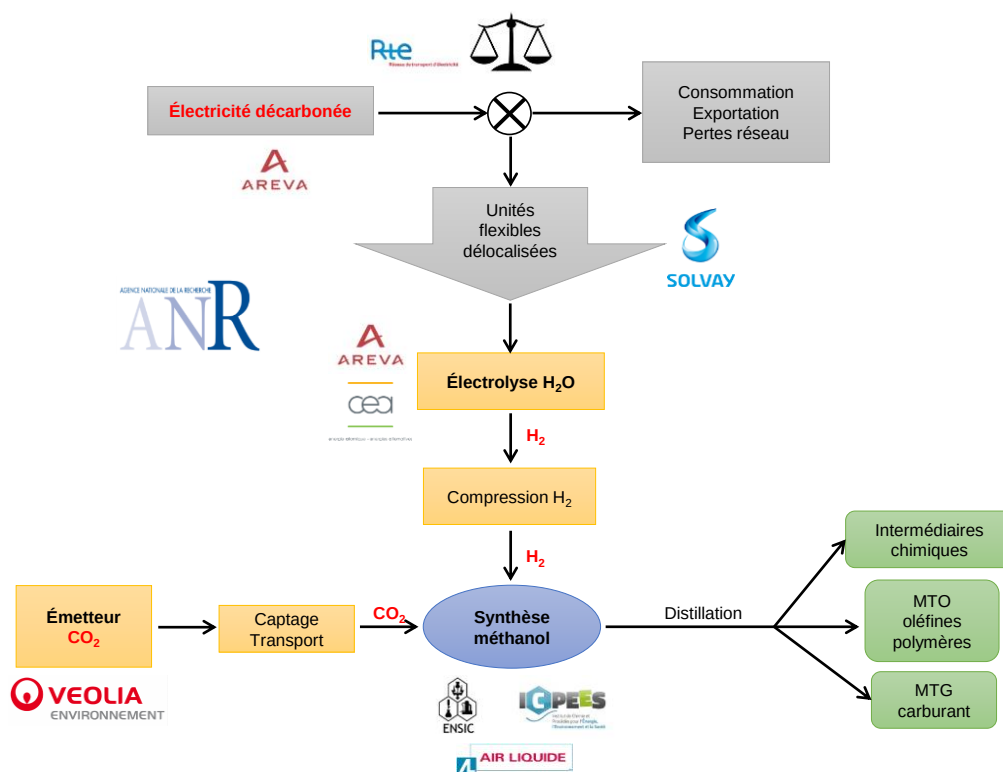


Figure 9 - Coût de la tonne de CO₂ valorisée et évitée lors de l'hydrogénation du CO₂ en méthanol¹³

Le procédé étudié dans le cadre de VItESSE² est schématisé dans son ensemble à la Figure 10, et met en évidence l'implication des différents partenaires industriels et académiques impliqués. Notre équipe de recherche s'inscrit dans la partie centrale du projet ayant pour but la conversion de CO₂ et H₂ en méthanol. Nous avons travaillé en collaboration directe avec le LRGP-ENSIC (développement des réacteurs), Air Liquide (simulation du procédé et test sur pilote) et Solvay (coordinateur). Ainsi, le but de nos travaux est de développer de nouveaux matériaux catalytiques innovants adaptés au procédé.

Figure 10 - Schéma du procédé VItESSE²

I.3. Catalyseurs

I.3.1. Phase métallique

Les catalyseurs pour la synthèse de méthanol ont été développés pour le mélange CO/CO₂/H₂ et doivent donc être optimisés et modifiés pour l'hydrogénation de CO₂ sans CO. Une étude bibliographique montre clairement que le cuivre est le métal privilégié^{23,26,56} pour cette réaction même si d'autres métaux sont également à l'étude.

Des catalyseurs à base de palladium sur différents oxydes⁵⁷ ont notamment été étudiés par Fujitani et al.⁵⁸ qui ont ainsi montré que le catalyseur Pd/Ga₂O₃ présente de meilleures conversions de CO₂ et de meilleurs rendements en méthanol qu'un catalyseur Cu/ZnO. Cette bonne activité est due à la stabilisation d'un état intermédiaire du Pd (Pdⁿ⁺ 0 < n < 2) par la

⁵⁶ Masahiro Saito, *Catalysis Surveys From Japan* 2 (1998) 175–184.

⁵⁷ Y. A. Ryndin, R. F. Hicks, A. T. Bell, and Y. I. Yermakov, *Journal of Catalysis* 70 (1981) 287–297.

⁵⁸ Tadahiro Fujitani, M. Saito, Y. Kanai, T. Watanabe, J. Nakamura, and T. Uchijima, *Applied Catalysis A : General* 125 (1995) L199–L202.

présence de l'oxyde de gallium. Collins et al.^{59,60} ont déterminé que pour un catalyseur Ga₂O₃-Pd/silice, l'hydrogène est dissocié sur Pd puis migre rapidement vers les formiates formés sur l'oxyde de gallium. Le Pd a également été étudié sur la cérine et Fan et al.⁶¹ ont obtenu de très bonnes sélectivités en méthanol mais de faible conversion de CO₂, la réduction partielle de la cérine serait à l'origine de cette augmentation de réactivité.

Sugawa et al.⁶² ont travaillé sur des catalyseurs à base d'argent déposé sur de l'oxyde de zinc qui présente de bonne sélectivité en méthanol pour l'hydrogénation du CO₂ en comparaison avec un catalyseur à base de cuivre. Ainsi en ajoutant de l'alumine (Ag/ZnO-Al₂O₃) un effet bénéfique sur la dispersion de l'Ag métallique a été observé.

Les catalyseurs à base d'or ont également fait l'objet de travaux. Sakurai et al.⁶³ ont ainsi montré que Au/ZnO présente de faible conversion de CO₂ mais une très bonne sélectivité en méthanol tandis que Au/TiO₂ conduit à des conversions plus élevées mais à des sélectivités plus faibles. La combinaison de ces deux systèmes, Au/ZnO-TiO₂, a permis d'augmenter le rendement en méthanol conduisant ainsi à des performances similaires aux catalyseurs classiques de type Cu-ZnO-Al₂O₃ mais cependant beaucoup plus cher.

L'utilisation de platine comme phase métallique a été étudiée par Shao et al.⁶⁴ qui ont montré que PtW/SiO₂ présente une très haute sélectivité en méthanol mais avec de faibles conversions de CO₂. Cette bonne sélectivité est attribuée à la bonne dispersion du platine. Le catalyseur PtCr/SiO₂ conduit néanmoins à de moins bonnes sélectivités en méthanol.

Hormis le cuivre, un autre métal non noble a été récemment étudié par Studt et al.⁶⁵, il s'agit du nickel. Des catalyseurs Ni-Ga se sont avérés très actifs et sélectifs pour la synthèse de méthanol à partir de H₂/CO₂ en permettant de réduire drastiquement la proportion de Reverse Water Gas Shift, réaction compétitive à l'hydrogénation de CO₂ en méthanol, aboutissant à des résultats comparables à un catalyseur Cu-ZnO-Al₂O₃.

⁵⁹ S. Collins, M. Baltanas, and A. Bonivardi, *Journal of Catalysis* 226 (2004) 410–421.

⁶⁰ D. L. Chiavassa, S. E. Collins, A. L. Bonivardi, and M. a. Baltanás, *Chemical Engineering Journal* 150 (2009) 204–212.

⁶¹ L. Fan and K. Fujimoto, *Energy Conversion and Management* 36 (1995) 633–636.

⁶² S. Sugawa, K. Sayama, K. Okabe, and H. Arakawa, *Energy Conversion and Management* 36 (1995) 665–668.

⁶³ H. Sakurai and M. Haruta, *Catalysis Today* 29 (1996) 361–365.

⁶⁴ C. Shao, L. Fan, K. Fujimoto, and Y. Iwasawa, *Applied Catalysis A: General* 128 (1995) L1–L6.

⁶⁵ F. Studt, I. Sharafutdinov, F. Abild-Pedersen, C. F. Elkjær, J. S. Hummelshøj, S. Dahl, I. Chorkendorff, and J. K. Nørskov, *Nature Chemistry* (2014) 1–5.

I.3.2. Interaction Cu/ZnO

La majorité des catalyseurs à base de cuivre, repose sur l'importance du couple Cu/ZnO considéré comme la base d'un catalyseur d'hydrogénation du CO₂ en méthanol. Arena et al.^{66,67} ont ainsi mis en évidence que la présence de l'oxyde de zinc ainsi que d'une forte interaction Cu/ZnO permet par un effet promoteur du ZnO d'augmenter la dispersion du cuivre.

Fujitani et al.^{68,69} ont montré que la migration de ZnO_x vers les particules de cuivre en surface conduit à un recouvrement partiel de cette surface permettant ainsi la création d'espèces actives telles que Cu⁺-O-Zn partiellement dissoutes dans les particules de Cu formant ainsi un alliage Cu-Zn. Cette création de sites actifs Cu-Zn est induite lors du prétraitement réducteur et améliore notablement l'activité catalytique du système. Kuld et al.⁷⁰ et Behrens et al.⁷¹ ont récemment confirmé cet effet bénéfique de la formation d'un alliage Cu-Zn.

Fujita et al.⁷² ont proposé un mécanisme de formation du méthanol dans lequel, l'hydrogénation du CO₂ a lieu à partir des formiates sur Cu vers des espèces méthoxy sur Zn qui seront alors hydrolysées en méthanol, mettant ainsi en évidence la nécessité d'avoir une bonne interface Cu-ZnO. Fujitani et al.^{73,74} ont également montré que les sites actifs de la synthèse de méthanol ne sont pas uniquement composés de cuivre métallique mais aussi de sites particuliers tels que Cu-Zn où le cuivre métallique et Cu-Zn travaillent en coopération pour catalyser la synthèse de méthanol. Ils ont ainsi proposé un mécanisme pour Zn/Cu(111) où les formiates sont d'abord formés sur les atomes de Cu du Cu(111) de surface puis migrent vers les sites Cu-Zn où les formiates seront alors hydrogénés en espèces méthoxy. Le Zn ne participe donc pas à la formation des formiates mais à leur stabilisation puis à la promotion de leur hydrogénation. La création de ces sites particuliers, n'a cependant pas été observée pour Zn sur Cu(110) et Cu(100), indiquant que la promotion du Zn est sensible à la structure. Hu et al.⁷⁵ ont

⁶⁶ F. Arena, K. Barbera, G. Italiano, G. Bonura, L. Spadaro, and F. Frusteri, *Journal of Catalysis* 249 (2007) 185–194.

⁶⁷ F. Arena, G. Italiano, K. Barbera, G. Bonura, L. Spadaro, and F. Frusteri, *Catalysis Today* 143 (2009) 80–85.

⁶⁸ Y. Kanai, T. Watanabe, T. Fujitani, T. Uchijima, and J. Nakamura, *Catalysis Letters* 38 (1996) 157–163.

⁶⁹ Y. Choi, K. Futagami, T. Fujitani, and J. Nakamura, *Applied Catalysis A : General* 208 (2001) 163–167.

⁷⁰ S. Kuld, C. Conradsen, P. G. Moses, I. Chorkendorff, and J. Sehested, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* 53 (2014) 5941–5.

⁷¹ M. Behrens, F. Studt, I. Kasatkin, S. Köhl, M. Hävecker, F. Abild-Pedersen, S. Zander, F. Girgsdies, P. Kurr, B.-L. Kniep, M. Tovar, R. W. Fischer, J. K. Nørskov, and R. Schlögl, *Science (New York, N.Y.)* 336 (2012) 893–897.

⁷² S. Fujita, M. Usui, H. Ito, and N. Takezawa, *Journal of Catalysis* 157 (1995) 403–413.

⁷³ T. Fujitani, I. Nakamura, and T. Uchijima, *Surface Science* 383 (1997) 285–298.

⁷⁴ T. Fujitani and J. Nakamura, *Applied Catalysis A : General* 191 (2000) 111–129.

⁷⁵ Z. Hu, K. Takahashi, and H. Nakatsuji, *Surface Science* 442 (1999) 90–106.

également proposé un mécanisme pour la formation et l'hydrogénation en quatre étapes des formiates sur Cu(100) en méthanol (Figure 11). Yang et al.⁷⁶ ont ainsi montré en accord avec ce mécanisme, que l'étape limitante de l'hydrogénation du CO₂ est l'hydrogénation des formiates.

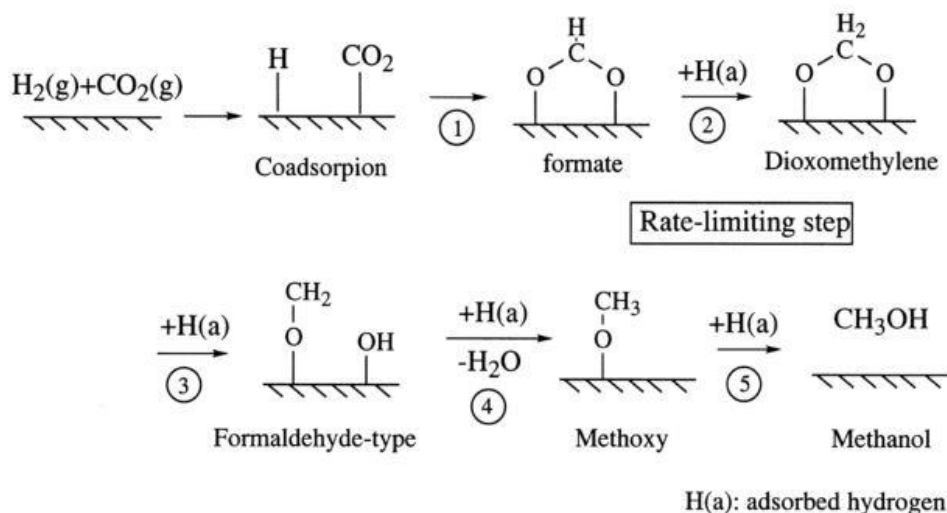


Figure 11 - Proposition de mécanisme réactionnel sur Cu(100)⁷⁵

I.3.3. Supports

L'effet du support a été discuté pour des catalyseurs basés sur le couple Cu/ZnO. L'ajout d'Al₂O₃ conduit à de meilleures conversions et sélectivités que Cu/ZnO seul⁷⁷. D'autres travaux ont également montré que l'alumine améliore la surface de Cu⁷⁸ ainsi que la dispersion des particules de cuivre⁷⁹. C'est ce type de catalyseur Cu/ZnO/Al₂O₃ qui est utilisé de nos jours pour la synthèse de méthanol industriel.

D'autres supports ont fait l'objet d'études, tels que Ga₂O₃^{78,80} et Cr₂O₃⁷⁸ qui ne permettent pas d'augmenter la dispersion du cuivre mais améliorent l'activité catalytique en

⁷⁶ Y. Yang, C. a. Mims, R. S. Disselkamp, C. H. F. Peden, and C. T. Campbell, *Topics in Catalysis* 52 (2009) 1440–1447.

⁷⁷ Z. Xu, Z. Qian, L. Mao, K. Tanabe, and H. Hattori, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 64 (1991) 1658–1663.

⁷⁸ M Saito, T. Fujitani, M. Takeuchi, and T. Watanabe, *Applied Catalysis A : General* 138 (1996) 311–318.

⁷⁹ C. Li, X. Yuan, and K. Fujimoto, *Applied Catalysis A: General* 469 (2014) 306–311.

⁸⁰ J. Toyir, R. De, P. la Piscina, J. L. G. Fierro, and N. Homs, *Applied Catalysis B: Environmental* 34 (2001) 255–266.

optimisant le ratio Cu^+/Cu^0 en surface des particules de cuivre. L'ajout de MgO ⁸¹ réduit le frittage du cuivre et privilégie l'activité, au détriment cependant de la sélectivité en CH_3OH . L'ajout de TiO_2 ⁸² au couple Cu/ZnO a montré une bonne performance catalytique pour l'hydrogénation du CO_2 . L'utilisation du palladium pour modifier les catalyseurs Cu/ZnO et $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ a également été étudiée par Saeidi et al.⁸³ afin de faciliter l'hydrogénation.

L'ajout de ZrO_2 comme support du couple Cu/ZnO permet d'augmenter la dispersion du cuivre et de l'oxyde de zinc⁸⁴. Jeong et al.⁸⁵ ont décrit cette meilleure dispersion en montrant que la zircone permet d'obtenir une grande surface spécifique de catalyseur où le cuivre peut mieux se disperser. Ils ont également montré que la zircone induit une amélioration de la réductibilité du cuivre. Li et al.⁷⁹ ont expliqué que la meilleure réduction de CuO permet d'augmenter la quantité de phase active (Cu métallique) augmentant ainsi l'activité catalytique et que la présence de zircone permet, de plus, de prévenir le frittage et donc la désactivation du catalyseur.

Zhou et al.⁸⁶ ont démontré que cette haute dispersion du cuivre en présence de zircone est due à une haute interface CuO/ZrO_2 favorisée par la formation de lacune d'oxygène en surface du support ZrO_2 . Koeppel et al.⁸⁷ ont aussi décrit cette interface comme des particules de cuivre microcristallines stabilisées par une interaction avec la zircone amorphe conduisant ainsi à l'amélioration de la formation de méthanol.

Des études⁸⁸ portant sur des catalyseurs $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{ZrO}_2$ ont montré que les sites actifs de ce type de système semblent être les espèces Cu^+/ZnO stabilisées par la présence de zircone. Plus récemment, Arena et al.⁶⁶ ont montré que la zircone est également impliquée dans le mécanisme de l'hydrogénation de CO_2 en méthanol en adsorbant le CO_2 à sa surface. Ainsi ils ont proposé un mécanisme⁸⁹ sur Cu/ZrO_2 et $\text{Cu-ZnO}/\text{ZrO}_2$ où l'adsorption et la dissociation de H_2 a lieu sur Cu^0 et l'adsorption de CO_2 sur l'oxyde de zinc et la zircone au voisinage de ces sites Cu^0 . Cette adsorption de CO_2 est grandement favorisée par l'interaction des particules de

⁸¹ J. Słoczyński, R. Grabowski, A. Kozłowska, P. Olszewski, M. Lachowska, J. Skrzypek, and J. Stoch, *Applied Catalysis A: General* 249 (2003) 129–138.

⁸² N. Nomura, T. Tagawa, and S. Goto, *Applied Catalysis A: General* 166 (1998) 321–326.

⁸³ S. Saeidi, N. A. S. Amin, and M. R. Rahimpour, *Journal of CO₂ Utilization* 5 (2014) 66–81.

⁸⁴ Y. Matsumura and H. Ishibe, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 345 (2011) 44–53.

⁸⁵ H. Jeong, C. H. Cho, and T. H. Kim, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* 106 (2012) 435–443.

⁸⁶ R. Zhou, T. Yu, X. Jiang, F. Chen, and X. Zheng, *Applied Surface Science* 148 (1999) 263–270.

⁸⁷ R. A. Koeppel and A. Baiker, *Applied Catalysis A: General* 84 (1992) 77–102.

⁸⁸ Z. Xu et al., *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 64 (1991) 1658–1663.

⁸⁹ F. Arena, G. Italiano, K. Barbera, S. Bordiga, G. Bonura, L. Spadaro, and F. Frusteri, *Applied Catalysis A: General* 350 (2008) 16–23.

cuivre avec ces deux oxydes qui stabilisent les sites $\text{Cu}^{\delta+}$ à l'interface. Puis les atomes d'hydrogène en surface du cuivre migrent à la surface de ZnO et ZrO_2 hydrogénant le carbone adsorbé et conduisant à la formation de méthanol.

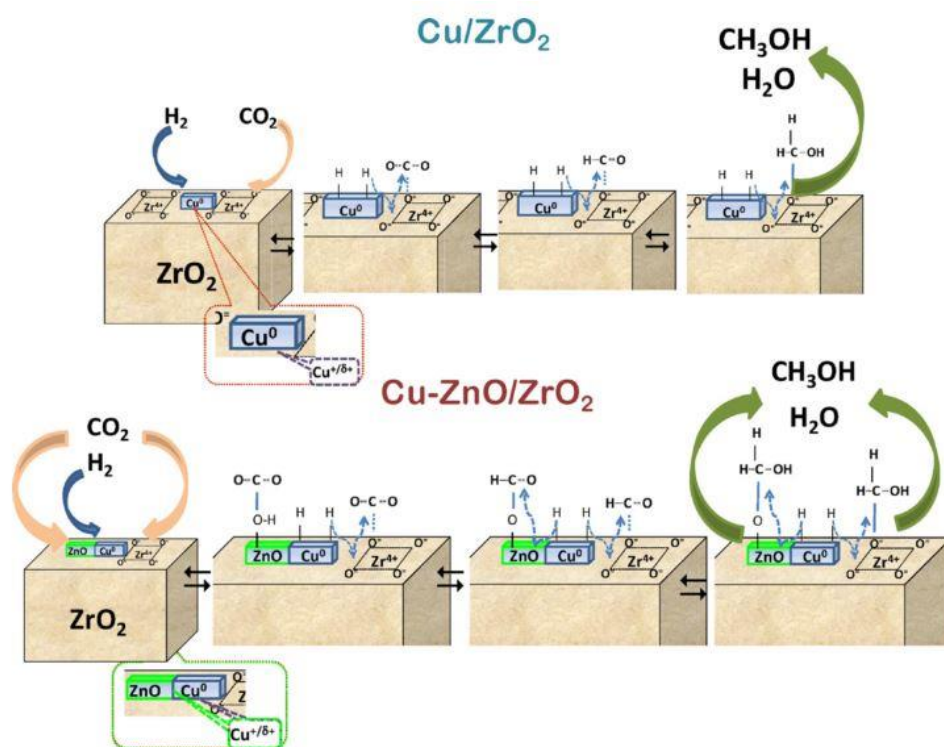


Figure 12 – Fonctionnalité des différents sites de surface en hydrogénation de CO₂⁸⁹

La cérine présente, quant à elle, une meilleure adsorption de H₂^{90,91} qui peut être corrélée à la capacité des liaisons Ce-O à la surface de l'oxyde de stabiliser les atomes d'hydrogène en espèces telles que $\text{H}^{\delta+}$ et $\text{H}^{\delta-}$. Ce support est notamment connu pour son effet bénéfique pour la formation de méthanol à partir de H₂/CO⁹² en stabilisant les espèces de cuivre lors du prétraitement réducteur. Cependant, l'oxydation du cuivre en CuO et l'augmentation partielle de la taille de CeO₂ désactive progressivement le catalyseur. Falker et al.⁹³ avaient en 1989 proposé que l'adsorption d'un intermédiaire de formiate Cu-O-CH-O-Ce sur un alliage Cu/CeO₂ suggérait l'importance de l'interaction entre la cérine et le cuivre pour l'hydrogénation du monoxyde de carbone en méthanol.

⁹⁰ K. Pokrovski and A. Bell, *Journal of Catalysis* 244 (2006) 43–51.

⁹¹ K. Pokrovski and A. Bell, *Journal of Catalysis* 241 (2006) 276–286.

⁹² W.-J. Shen, Y. Ichihashi, and Y. Matsumura, *Applied Catalysis A: General* 282 (2005) 221–226.

⁹³ M. E. Fakley, J. R. Jennings, and M. S. Spencer, *Journal of Catalysis* 118 (1989) 483–486.

En combinant les effets de la cérine et de la zircone, de meilleures productivités en méthanol ont été obtenues. Bell et al.⁹¹ ont relié cet effet à la meilleure capacité d'adsorption d' H_2 attribuée à la formation des espèces $Ce^{3+}-O(H)-Zr^{4+}$ par adsorption dissociative de H_2 sur le cuivre de surface qui migre ensuite à la surface de l'oxyde mixte cérine-zircone et réagit avec $Ce^{3+}-O-Zr^{4+}$. De plus les oxydes mixtes de cérine-zircone favorisent la réaction de méthanation à partir de H_2/CO_2 ⁹⁴ selon un mécanisme réactionnel passant par les mêmes intermédiaires (espèces formiate et méthoxy) que la synthèse de méthanol.

I.3.4. Synthèses

Le mode de préparation le plus utilisé pour les catalyseurs de synthèse de méthanol est la coprécipitation. Cette méthode est principalement basée par la coprécipitation des carbonates en faisant réagir une solution de nitrate métallique avec un agent précipitant généralement une solution de carbonate de sodium. Behrens et al.⁹⁵ ont également étudié la possibilité d'utiliser des formiates en substitution des nitrates permettant ainsi de générer des résidus biodégradables dans l'eau de filtration. Prieto et al.⁹⁶ ont montré l'utilisation de $(NH_4)HCO_3$ comme source de carbonate.

Lors de la coprécipitation de nombreux paramètres sont à prendre en compte, tels que la température, le pH de coprécipitation, le temps de mûrissement, le lavage du précipité et la méthode de calcination. Farahani et al.⁹⁷ ont ainsi montré que l'augmentation de la température lors de la coprécipitation de 40°C à 60°C permet d'augmenter l'activité du catalyseur mais que cette activité diminue si la température est augmentée de 60°C à 80°C. Saito et al.⁹⁸ ont observé que cette diminution d'activité est corrélée à la diminution de la surface de cuivre métallique avec une trop haute augmentation de la température.

⁹⁴ F. Ocampo, *Développement de catalyseurs pour la réaction de méthanation du dioxyde de carbone*, Thèse de doctorat de l'Université de Strasbourg (2011).

⁹⁵ M. Behrens, D. Brennecke, F. Girgsdies, S. Kißner, A. Trunschke, N. Nasrudin, S. Zakaria, N. F. Idris, S. B. A. Hamid, B. Knief, R. Fischer, W. Busser, M. Muhler, and R. Schlögl, *Applied Catalysis A: General* 392 (2011) 93–102.

⁹⁶ G. Prieto, K. P. De Jong, P. E. De Jongh, K. P. de Jong, and P. E. de Jongh, *Catalysis Today* 215 (2013) 142–151.

⁹⁷ B. V. Farahani, F. H. Rajabi, M. Bahmani, M. Ghelichkhani, and S. Sahebdehfar, *Applied Catalysis A: General* 482 (2014) 237–244.

⁹⁸ Masahiro Saito, M. Takeuchi, T. Watanabe, J. Toyir, S. Luo, and J. Wu, *Energy Conversion and Management* 38 (1997) S403–S408.

Jeong et al.⁹⁹ ont démontré l'importance du pH au cours de la synthèse en étudiant des pH compris entre 4 et 10. Lee et al.¹⁰⁰ ont observé que l'augmentation du pH conduit à l'augmentation de la taille des particules ainsi qu'à une diminution de la surface spécifique. Néanmoins, Behrens et al.⁹⁵ ont déterminé qu'un pH trop faible conduit à une perte de zinc qui reste dans les eaux mères et ne précipite pas. Le meilleur pH est d'après eux, le pH le plus faible possible permettant la solidification complète du Zn. Cet effet de pH prête cependant à controverse, puisque Kiener et al.¹⁰¹ ont décrit que plus le pH est élevé meilleure sera l'activité lors de la synthèse de méthanol. Ils s'accordent tout de même sur la nécessité d'ajuster le pH au cours de la synthèse.

L'évolution du pH lors de l'étape de mûrissement n'a pas de réel impact sur le catalyseur, c'est en réalité le temps de cette étape qui permet d'obtenir les bonnes phases cristallines⁹⁷. Un temps minimal de mûrissement de 3h est généralement observé dans la littérature^{95,99}.

De nombreux auteurs insistent sur la nécessité d'un lavage précautionneux des précipités avant séchage. Prieto et al.⁹⁶ ont notamment montré que l'augmentation du nombre de lavage permet d'augmenter la surface spécifique et la dispersion du cuivre et de diminuer la taille des particules de CuO des catalyseurs en éliminant les résidus de nitrates et de sodium résiduel. Cet effet négatif du sodium a également été reporté par Saito et al.⁹⁸ qui ont observé une diminution de la surface de cuivre métallique en présence de trop forte teneur en sodium.

L'importance de générer un précurseur mixte hydroxycarbonate de Cu et de Zn afin de favoriser l'interface Cu-ZnO est également discutée dans les publications. Néanmoins la composition de ce précurseur et ses effets sur le catalyseur varie selon les auteurs. Ainsi selon Li et al.¹⁰² et Lee et al.¹⁰⁰ c'est la malachite $(\text{CuZn})_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ qui conduit aux catalyseurs les plus performants. Contrairement à Fujita et al.¹⁰³ qui ont observé que plus la teneur en aurichalcite $(\text{Zn,Cu})_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ augmente, plus la taille des cristallites de Cu et de Zn diminue et plus la production en méthanol est favorisée.

⁹⁹ H. Jeong et al., *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* 106 (2012) 435–443.

¹⁰⁰ J. H. Lee, S. H. Lee, and D. J. Moon, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 13 (2013) 4398–4400.

¹⁰¹ C. Kiener, M. Kurtz, H. Wilmer, C. Hoffmann, H.-W. Schmidt, J.-D. Grunwaldt, M. Muhler, and F. Schüth, *Journal of Catalysis* 216 (2003) 110–119.

¹⁰² J.-L. Li and T. Inui, *Applied Catalysis A : General* 137 (1996) 105–117.

¹⁰³ S. Fujita, Y. Kanamori, A. M. Satriyo, and N. Takezawa, *Catalysis Today* 45 (1998) 241–244.

Kowalik et al.¹⁰⁴ ont mené une étude sur l'effet de la température de calcination sur les propriétés et l'activité d'un catalyseur de type Cu-ZnO-Al₂O₃. Ils ont ainsi observé que l'augmentation de la température de calcination facilite la réduction de l'oxyde de cuivre mais augmente le frittage du cuivre entraînant une diminution de sa dispersion et de l'activité catalytique. Tandis que Arena et al.⁶⁶ rappellent qu'une température de calcination trop faible ne permet pas de décomposer entièrement les précurseurs. Fujita et al.¹⁰⁵ ont montré l'importance d'une faible rampe de calcination afin d'obtenir de petites particules de cuivre conduisant ainsi à une meilleure activité.

D'autres méthodes de préparation existent. Ainsi Arena et al.⁶⁶ ont utilisé la coprécipitation inverse sous ultrasons pour préparer des catalyseurs de type Cu/ZnO/ZrO₂. Les sels de nitrates en solution sont ajoutés goutte à goutte à une solution de NaHCO₃ maintenue dans un bain à ultrasons. La solution de précipitation est maintenue à un pH constant de 7-7,5 par addition de NaHCO₃. Guo et al.¹⁰⁶ ont préparé des catalyseurs pour la synthèse de méthanol par combustion à l'urée des nitrates qui est une méthode rapide, simple et efficace pour ce type de système. Köppel et al.¹⁰⁷ ont étudié une méthode sol-gel conduisant à des aerogels présentant de meilleures surfaces spécifiques et de meilleures surfaces de cuivre métallique que les catalyseurs préparés par coprécipitation classique. La voie de synthèse par imprégnation^{108,109} a également été envisagée pour la préparation de ce type de système.

I.4. But de la thèse

Le principal objectif de cette thèse est de développer de nouveaux systèmes catalytiques performants adaptés au procédé d'hydrogénation de CO₂ en méthanol et compétitifs vis-à-vis des catalyseurs déjà existants. Ces nouveaux matériaux seront basés sur l'utilisation du couple Cu/ZnO qui a depuis toujours montré les meilleurs résultats pour la synthèse de méthanol.

¹⁰⁴ P. Kowalik and W. Próchniak, *Annales UMCS Chemistry* 65 (2010) 79–87.

¹⁰⁵ S. Fujita, S. Moribe, Y. Kanamori, and N. Takezawa, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* 70 (2000) 11–16.

¹⁰⁶ X. Guo, D. Mao, S. Wang, G. Wu, and G. Lu, *Catalysis Communications* 10 (2009) 1661–1664.

¹⁰⁷ R. a. Köppel, C. Stöcker, and A. Baiker, *Journal of Catalysis* 179 (1998) 515–527.

¹⁰⁸ Y. Choi et al., *Applied Catalysis A : General* 208 (2001) 163–167.

¹⁰⁹ Q. Yu, X. Yao, H. Zhang, F. Gao, and L. Dong, *Applied Catalysis A: General* 423-424 (2012) 42–51.

Des catalyseurs de composition classique $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ bien connus dans la littérature seront synthétisés par deux méthodes de préparation, une synthèse par méthode pseudo sol-gel et une synthèse par coprécipitation. Ces matériaux seront caractérisés par différentes techniques et leurs performances catalytiques seront évaluées afin de valider un montage réactionnel et de mettre au point les conditions opérationnelles (Chapitre II).

Le support constitué d'alumine sera ensuite substitué par d'autres oxydes, tels que ZrO_2 , CeO_2 et $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$. Dans le but de mieux comprendre les effets de support, ces nouveaux systèmes catalytiques seront synthétisés par coprécipitation et leurs caractéristiques physico-chimiques ainsi que leur réactivité seront comparées (Chapitre III).

Une étude sur l'optimisation de la méthode de synthèse par coprécipitation sera menée. La coprécipitation sera alors réalisée avec deux méthodes de coprécipitation à pH constant, une en mode discontinu (batch) et l'autre en mode continu. Ces préparations seront étudiées et comparées pour la synthèse de systèmes catalytiques CuO-ZnO-ZrO_2 , CuO-ZnO-CeO_2 et $\text{CuO-ZnO-CeO}_2\text{-ZrO}_2$. Une étude en microscopie électronique en transmission complètera les caractérisations classiques afin de mieux appréhender les différences morphologiques induites par chacune de ces deux modes de préparation. Ces différents systèmes seront alors évalués lors de la synthèse de méthanol et leurs caractéristiques physico-chimiques seront reliées à leurs performances catalytiques (Chapitre IV).

Une étude plus approfondie sera menée sur l'influence du pH de coprécipitation et de la taille de la zone de coprécipitation sur un catalyseur CuO-ZnO-ZrO_2 en utilisant la méthode de coprécipitation en continu permettant un meilleur contrôle des différents paramètres de synthèse et une meilleure homogénéité et répétabilité (Chapitre IV).

L'effet de l'oxyde de zinc sur les propriétés physico-chimiques et la réactivité de ces différents matériaux catalytiques sera également abordé. Le catalyseur présentant les meilleurs résultats sera alors comparé aux matériaux répertoriés dans la littérature pour la synthèse de méthanol à partir de H_2/CO_2 (Chapitre V).

Enfin, le système catalytique le plus performant sera évalué lors d'études complémentaires en lien direct avec sa future utilisation dans le procédé industriel. Ce catalyseur sera ainsi synthétisé à grande échelle, tabletté et testé lors de l'hydrogénation de CO_2 en méthanol sur un pilote, dans les mêmes conditions que les catalyseurs commerciaux. Une étude sur sa flexibilité au cours de la réaction sera également discutée (Chapitre VI).

En parallèle de ces travaux, une autre thèse¹¹⁰ est menée sur ces mêmes systèmes catalytiques. Les objectifs principaux sont la mise au point des mesures de surface de cuivre métallique par dosage N_2O , la réalisation d'études cinétiques sur les catalyseurs $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ et CuO-ZnO-ZrO_2 et l'étude du mécanisme réactionnel par spectroscopie infrarouge et désorption thermoprogrammée.

¹¹⁰ K. Kobl, *Aspects mécanistiques et cinétiques de la production catalytique de méthanol à partir de CO_2/H_2* , Thèse de doctorat de l'Université de Strasbourg (2015).

Chapitre II

Catalyseur classique CuO-ZnO-Al₂O₃

II.1. Introduction

L'analyse bibliographique (I.3.2.) a clairement mis en évidence l'importance majeure jouée par la dispersion du cuivre et par l'interaction Cu-Zn sur la réaction de synthèse de méthanol à partir de CO₂/H₂. Ainsi, dans un premier temps, des catalyseurs de composition « classique » CuO-ZnO-Al₂O₃, seront synthétisés par deux méthodes de chimie douce (pseudo sol-gel et coprécipitation) puis calcinés à différentes températures et caractérisés par différentes techniques. Cela dans le but de comprendre l'influence de ces méthodes de synthèse et de la température de calcination sur les propriétés physico-chimiques des catalyseurs.

Ces catalyseurs seront ensuite testés en hydrogénation du dioxyde de carbone en méthanol afin de valider un montage de réactivité catalytique permettant de travailler dans les conditions définies par l'ensemble des partenaires de l'ANR : pression jusqu'à 80 bar, température 220 - 320°C, Vitesse Volumétrique Horaire (VVH) de 2500 à 10000h⁻¹. Ces tests préliminaires permettront ainsi de valider les conditions opérationnelles (réactionnelles et analytiques) et d'obtenir une référence de performance pour la production de méthanol avec un catalyseur classique de type CuO-ZnO-Al₂O₃.

Des études sur l'influence de différents paramètres seront également traitées. Les effets de la température de calcination ainsi que de la température de réaction seront évalués, puis l'effet de la VVH sera abordé. Et pour finir, une étude essaiera d'évaluer la désactivation des catalyseurs.

Grâce à ces différentes études, il sera possible de définir la meilleure technique de synthèse et les meilleures conditions réactionnelles pour ce type de catalyseur afin d'obtenir la meilleure réactivité catalytique.

II.2. Synthèse des catalyseurs

Des catalyseurs de type CuO-ZnO-Al₂O₃ ont été préparés par deux méthodes de synthèse, une synthèse par méthode pseudo sol-gel et une synthèse par coprécipitation, afin de déterminer l'influence de la méthode de synthèse sur les propriétés physico-chimiques des catalyseurs telles que, la surface spécifique, la surface de cuivre métallique, la dispersion, l'homogénéité ; ainsi que sur la réactivité catalytique.

La méthode pseudo sol-gel est très utilisée au sein de notre équipe¹⁻⁴ et est dérivée de la méthode sol-gel⁵. Elle repose sur la formation puis l'oligomérisation en solution de propionates métalliques mixtes, favorisant la formation d'oxyde mixte.

La méthode de coprécipitation est quant à elle la technique de synthèse la plus couramment utilisée pour la préparation de catalyseur de synthèse de méthanol (I.3.4.). Dans la publication choisie comme référence pour la synthèse par coprécipitation⁶, le sel de zinc utilisé étant de l'oxyde de zinc, il est apparu intéressant de réaliser cette synthèse avec de l'oxyde de zinc mais également avec du nitrate de zinc afin d'avoir les mêmes sels de départ (Cu, Zn et Al). Ainsi deux méthodes de coprécipitation ont été testées en faisant varier la nature du sel de zinc.

Pour les deux méthodes de synthèse, différentes températures de calcination seront testées (300, 400 et 500°C) afin d'étudier l'influence de cette température sur les caractéristiques et les résultats catalytiques.

Tous les catalyseurs CuO-ZnO-Al₂O₃ ainsi synthétisés contiennent 30% massique de Cu (soit 37,5% massique de CuO), 41% massique de ZnO et 21,5% massique de Al₂O₃ (rapport molaire ZnO/Al₂O₃ = 2). Afin de simplifier la lecture de ce mémoire, les catalyseurs seront désignés comme suit : 30CuZn-A_{X-Y} où X représente la méthode de synthèse utilisée (SG pour la méthode pseudo sol-gel, OX pour la coprécipitation avec de l'oxyde de zinc et NIT pour la coprécipitation avec du nitrate de zinc) et Y la température de calcination (300°C, 400°C ou 500°C).

¹ F. Romero-Sarria, J. C. Vargas, A.-C. Roger, and A. Kiennemann, *Catalysis Today* 133-135 (2008) 149–153.

² M. Araque, J. C. Vargas, Y. Zimmermann, and A.-C. Roger, *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011) 1491–1502.

³ H. Provendier, C. Petit, J. Schmitt, and A. Kiennemann, *Journal of Materials Science* 34 (1999) 4121–4127.

⁴ A.-C. Roger, C. Petit, and A. Kiennemann, *Journal of Catalysis* 167 (1997) 447–459.

⁵ H. Schmidt, *Journal of Non-Crystalline Solids* 100 (1988) 51–64.

⁶ M. Behrens, D. Brennecke, F. Girgsdies, S. Kißner, A. Trunschke, N. Nasrudin, S. Zakaria, N. F. Idris, S. B. A. Hamid, B. Knier, R. Fischer, W. Busser, M. Muhler, and R. Schlögl, *Applied Catalysis A: General* 392 (2011) 93–102.

II.2.1. Méthode pseudo sol-gel

Les catalyseurs CuO-ZnO-Al₂O₃ ont été synthétisés à l'aide d'une méthode pseudo sol-gel (Figure 1) à partir des sels métalliques suivants : l'acétate de cuivre (II), l'acétate de zinc et l'acétate d'aluminium.

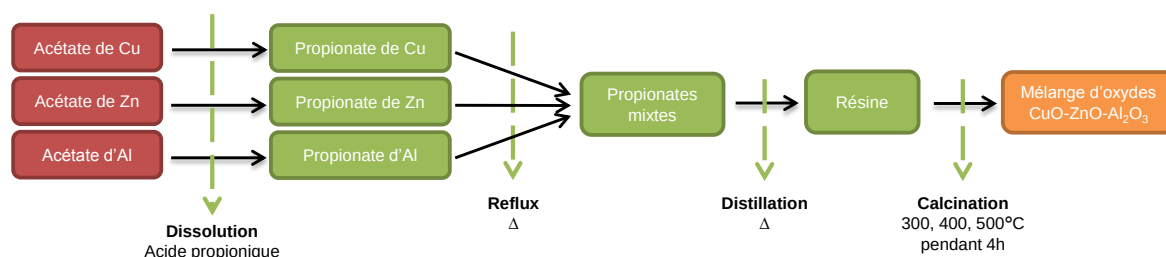


Figure 1 - Schématisation de la méthode pseudo sol-gel

Afin de préparer 10 g de catalyseur, ces trois sels sont tout d'abord dissous séparément dans de l'acide propionique sous agitation et chauffés à 100°C jusqu'à solubilisation avec une concentration de 0,12 mol.L⁻¹ pour le sel de Cu et 0,07 mol.L⁻¹ pour les sels de Zn et Al. Pour favoriser la dissolution des acétates de zinc et d'aluminium, la température est augmentée jusqu'à 140°C (température d'ébullition de l'acide propionique). Les trois solutions sont ensuite regroupées dans un ballon chauffé à reflux pendant 24h. L'acide propionique est ensuite évaporé par distillation sous vide jusqu'à l'obtention d'une « résine ». La résine résultante est récupérée par solidification à l'aide d'azote liquide, puis calcinée à différentes températures (300°C, 400°C et 500°C) pendant 4h avec une rampe de 2°C.min⁻¹. Le solide qui en résulte est alors composé d'un mélange d'oxydes mixtes résultant de la décomposition thermique des propionates mixtes.

II.2.2. Coprécipitation

Les catalyseurs CuO-ZnO-Al₂O₃ ont été synthétisés par coprécipitation^{6,7} (Figure 2) à partir des sels métalliques suivants : le nitrate de cuivre, l'oxyde de zinc ou le nitrate de zinc et le nitrate d'aluminium.

⁷ P. Mierczynski, T. P. Maniecki, K. Chalupka, W. Maniukiewicz, and W. K. Jozwiak, *Catalysis Today* 176 (2011) 21–27.

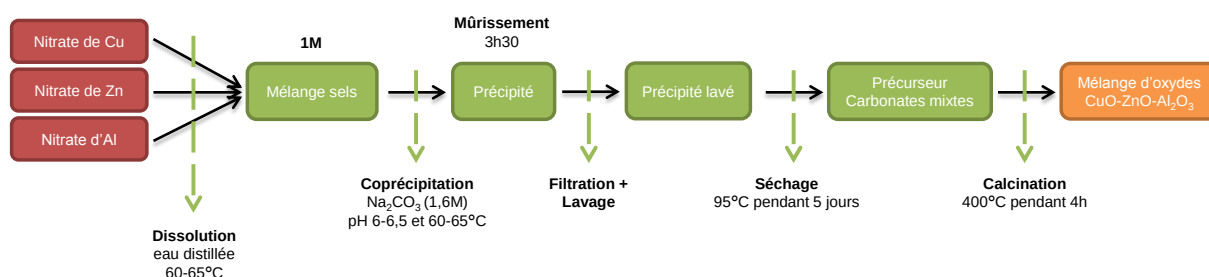


Figure 2- Schématisation de la méthode de coprécipitation

Afin de synthétiser 4g de catalyseur, une solution 1M composée de ces trois sels, est tout d'abord chauffée à 60-65°C au bain marie, de l'acide nitrique (65% massique) est ensuite ajouté goutte à goutte jusqu'à obtenir un pH de 0. La solution ainsi acidifiée est agitée pendant 30 min avant l'ajout goutte à goutte de l'agent précipitant, ici une solution de Na_2CO_3 (1,6M), jusqu'à obtenir un pH compris entre 6 et 6,5. Le pH et la température sont contrôlés tout au long de la synthèse avec un testeur de pH et de température étanche HANNA Instruments HI-98127. A la fin de la réaction 45mL de solution de nitrate et 32mL de solution de carbonate de sodium ont été utilisées conduisant à un rapport molaire carbonates/cations métalliques de 1,13. Le précipité est laissé dans les eaux mères et est mûri dans le bain marie sans agitation ni chauffage pendant 3h30. Le précipité est ensuite filtré et lavé avec de l'eau distillée et séché à l'étuve à 95°C pendant 5 jours. Le solide ainsi obtenu est calciné à différentes températures (300°C, 400°C et 500°C) pendant 4h avec une rampe de 2°C.min⁻¹. Les carbonates métalliques formés lors de la précipitation sont décomposés en un mélange d'oxydes.

II.3. Caractérisation des catalyseurs

II.3.1. Analyse élémentaire

La composition massique des différents éléments présents dans les catalyseurs frais $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ obtenues par analyse élémentaire est présentée dans le Tableau 1. Les teneurs massiques en Cu et Zn sont relativement proches des valeurs théoriques, quelle que soit la méthode de synthèse utilisée. Cependant les teneurs en Al sont plus élevées que celles attendues, cela pourrait s'expliquer par une erreur de détermination du degré d'hydratation du

sel de départ, à savoir une surévaluation de la teneur en molécule d'eau de l'acétate et du nitrate d'aluminium due à leur hygroscopicité.

Tableau 1 – Composition massique des catalyseurs CuO-ZnO-Al₂O₃

Catalyseur	Teneur massique (%)		
	Cu	Zn	Al
Théorique	30,0	32,9	5,7
30CuZn-A _{SG}	29,6	33,3	8,0
30CuZn-A _{OX}	29,3	31,7	6,8
30CuZn-A _{NIT}	29,9	32,1	9,2

Hormis cette légère anomalie au niveau de la teneur en Al, les compositions massiques sont cohérentes avec les valeurs attendues, permettant ainsi de valider les différentes méthodes de synthèse. Les rendements de synthèse sont respectivement de 68%, 86% et 85% pour 30CuZn-A_{SG}, 30CuZn-A_{OX} et 30CuZn-A_{NIT}. La méthode par coprécipitation semble donc être plus efficace que la méthode pseudo sol-gel pour la synthèse de ce type de catalyseurs.

II.3.2. Densité apparente

La densité apparente des catalyseurs a été déterminée à l'aide d'un tube en verre de 1,5cm de diamètre interne à partir du catalyseur frais préalablement tamisé entre 0,100 mm et 0,125 mm.

Les densités apparentes obtenues pour les catalyseurs de type CuO-ZnO-Al₂O₃ sont présentées Tableau 2. Le catalyseur synthétisé par la méthode pseudo sol-gel est clairement plus dense (environ 1,5) que les catalyseurs synthétisés par coprécipitation (environ 0,6).

Tableau 2 – Densité apparente des catalyseurs CuO-ZnO-Al₂O₃

Synthèse	Température de calcination	Densité apparente
30CuZn-A _{SG}	300°C	1,36
	400°C	1,66
	500°C	1,55
30CuZn-A _{OX}	400°C	0,69
30CuZn-A _{NIT}	400°C	0,56

Le catalyseur 30CuZn-A_{SG}, calciné à différentes températures, présente la densité apparente la plus faible à 300°C avec 1,36 et la plus élevée à 400°C avec 1,66. L'évolution de la densité apparente en fonction de la température de calcination ne semble donc pas suivre de logique. Cependant, les densités apparentes sont du même ordre de grandeur pour ces trois températures.

En ce qui concerne les catalyseurs préparés par coprécipitation, l'utilisation du nitrate de zinc par rapport à l'oxyde de zinc comme sel de départ conduit à une légère diminution de la densité apparente qui passe de 0,69 pour 30CuZn-A_{OX} à 0,56 pour 30CuZn-A_{NIT}.

II.3.3. Diffraction des rayons X

La structure cristalline des catalyseurs a été déterminée par diffraction des rayons X (DRX) avec un appareil Bruker D8 Advance muni d'un détecteur LYNXEYE ainsi que d'un filtre au nickel pour filtrer les radiations K α du Cu avec un intervalle 2 θ de 10 à 95° et un pas de 0.016° toutes les 0,5s. La taille des particules a été calculée avec l'équation de Debye-Scherrer⁸ $D = \frac{K \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta}$ où K correspond à la constante de Scherrer (K = 0,9) ; λ à la longueur d'onde utilisée par les rayons X ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) ; B à la largeur à mi-hauteur des raies de diffraction en radian et θ à l'angle de réflexion de Bragg.

La structure cristalline des catalyseurs après calcination est exposée Figure 3. Les tailles de cristallites présentées dans le Tableau 3 ont été déterminées à partir des raies les mieux définies correspondant respectivement aux plans (100), (110) pour ZnO et (111) pour CuO.

⁸ A Taylor, *X-ray Metallography*, Edition Wiley - New York (1961).

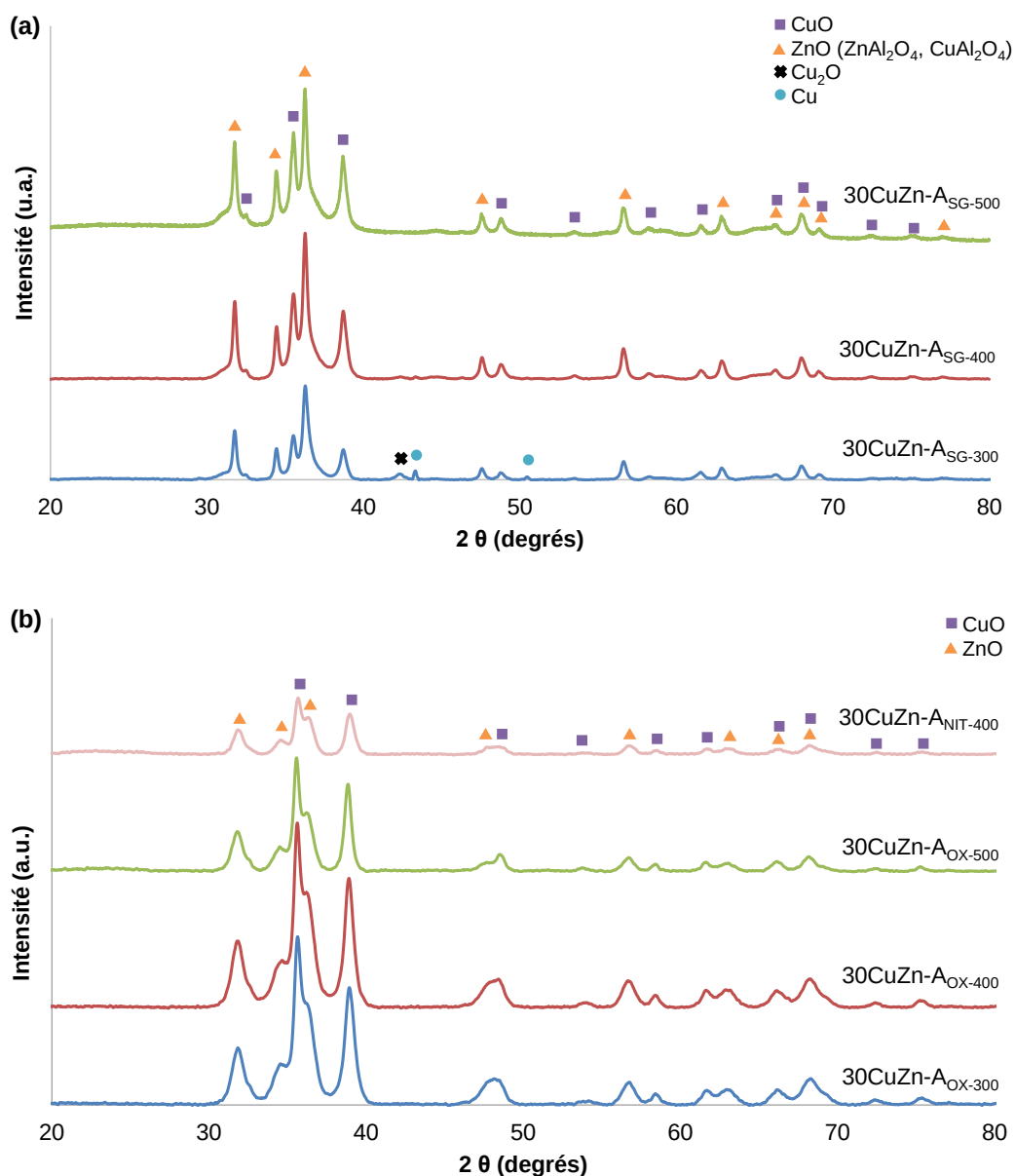


Figure 3 – Diffractogrammes des catalyseurs CuO-ZnO-Al₂O₃ synthétisés par (a) pseudo sol-gel et (b) coprécipitation

Premièrement, pour les catalyseurs synthétisés par coprécipitation avec deux sels de zinc différents, les mêmes diffractogrammes (Figure 3b) ainsi que les mêmes tailles de cristallites (12,4 nm à une température de calcination de 400°C) sont obtenus. Il n'y a donc pas de réel effet du sel de départ de zinc.

Tableau 3 – Taille des cristallites de CuO et du support des catalyseurs CuO-ZnO-Al₂O₃ mesurés par DRX

Synthèse	Température de calcination	Taille des cristallites (nm)	
		CuO	Support
30CuZn-A _{SG}	300 °C	18,9	26,1
	400 °C	18,5	26,4
	500 °C	17,9	25,7
30CuZn-A _{OX}	300 °C	11,5	9,3
	400 °C	12,4	9,4
	500 °C	15,6	9,8
30CuZn-A _{NIT}	400 °C	12,5	9,6

Deuxièmement, les raies de diffraction des oxydes de cuivre (CuO fiche JCPDS n°01-089-5896) et de zinc (ZnO fiche JCPDS n°01-070-2551) sont observées pour tous les catalyseurs quelle que soit la méthode de synthèse ou de calcination. Les raies de diffraction de l'alumine ne sont pas présentes, suggérant qu'il se trouve dans un état amorphe^{9,10} ou dans une configuration d'oxyde mixte^{11,12} tels que ZnAl₂O₄ et CuAl₂O₄, en presumant que les raies de ces oxydes mixtes se superposent à celles de l'oxyde de zinc (ZnAl₂O₄ fiche JCPDS n°00-001-1146 et CuAl₂O₄ fiche JCPDS n°01-078-0556). Le diffractogramme de 30CuZn-A_{SG}-300 présente également les raies correspondant à du cuivre sous forme réduite : Cu₂O et Cu⁰ (Cu₂O fiche JCPDS n°01-077-0199 et Cu fiche JCPDS n°01-070-3039). Ceci peut s'expliquer par une température de calcination trop basse, ce qui ne permet pas d'éliminer tous les propionates qui peuvent ainsi réduire une partie de l'oxyde de cuivre.

En comparant les catalyseurs synthétisés par différentes méthodes et calcinés à 400°C, une diminution de l'intensité des raies de ZnO (Figure 3b) est observée pour 30CuZn-A_{OX}-400 et 30CuZn-A_{NIT}-400, ce qui traduit d'une meilleure dispersion^{9,13} dans la structure du catalyseur pour la coprécipitation que pour la méthode pseudo sol-gel. Les tailles des cristallites de CuO présentées dans le Tableau 3 sont de 12,4 nm pour 30CuZn-A_{OX}-400 et de 18,5 nm pour

⁹ Y. Guo, W. Meyer-Zaika, M. Muhler, S. Vukojević, and M. Epple, *European Journal of Inorganic Chemistry* (2006) 4774–4781.

¹⁰ S. Allahyari, M. Haghighi, A. Ebadi, S. Hosseinzadeh, and H. Gavam Saeedi, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* 112 (2014) 101–116.

¹¹ Y.-T. Tsai, X. Mo, and J. G. Goodwin Jr., *Topics in Catalysis* 55 (2012) 757–770.

¹² S. Miao, R. N. D'Alnoncourt, T. Reinecke, I. Kasatkin, M. Behrens, R. Schlögl, and M. Muhler, *European Journal of Inorganic Chemistry* 2009 (2009) 910–921.

¹³ W.-J. Shen, Y. Ichihashi, and Y. Matsumura, *Applied Catalysis A: General* 282 (2005) 221–226.

30CuZn-A_{SG-400}. Les tailles des cristaux de ZnO sont respectivement de 9,4 nm et de 26,4 nm pour 30CuZn-A_{OX-400} et 30CuZn-A_{SG-400}. Ces différences de taille de cristallite peuvent donc expliquer les nettes différences de densité apparente observées précédemment (II.3.2.). Ces plus petites tailles de cristallites pour les catalyseurs de coprécipitation supposent également une meilleure dispersion de la phase active dans le support¹⁴. Cependant une autre explication pour cette grande différence dans la taille des cristallites de ZnO pourrait être l'existence de différentes phases comme mentionné plus haut. Il est ainsi possible que la synthèse pseudo sol-gel conduise préférentiellement à la formation d'oxydes mixtes (ZnAl₂O₄, CuAl₂O₄) comparée à la coprécipitation.

Concernant l'effet de la température de calcination, la taille des cristallites de CuO augmente clairement de 300°C à 400°C (de 11,5 nm à 12,4 nm pour 30CuZn-A_{OX}) et de 400°C à 500°C (de 12,4 nm à 15,6 nm pour 30CuZn-A_{OX}), ce qui peut être provoqué par un frittage plus important du cuivre¹⁵ avec l'augmentation de la température. Ces observations sont faites uniquement pour les catalyseurs synthétisés par coprécipitation, laissant ainsi supposer une meilleure stabilité thermique des catalyseurs pseudo sol-gel, pour lesquels la taille des cristallites de CuO est stable autour de 18 nm.

II.3.4. Méthode Brunauer-Emmet-Teller

Les surfaces spécifiques ont été déterminées, à partir de 50mg de catalyseur frais, par adsorption-désorption d'azote à -196°C en utilisant la méthode de Brunauer-Emmet-Teller (BET) avec un appareil Micromeritics AutoChem II 2920. Les échantillons ont préalablement été dégazés à 250°C pour éliminer l'humidité à leur surface.

Les surfaces spécifiques et les caractéristiques des pores des catalyseurs CuO-ZnO-Al₂O₃ sont présentées dans le Tableau 4.

¹⁴ S. Fujita, Y. Kanamori, A. M. Satriyo, and N. Takezawa, *Catalysis Today* 45 (1998) 241–244.

¹⁵ P. Kowalik and W. Próchniak, *Annales UMCS Chemistry* 65 (2010) 79–87.

Tableau 4 – Résultats BET des catalyseurs CuO-ZnO-Al₂O₃
 (^asurface spécifique, ^bdiamètre moyen des pores, ^cvolume poreux)

Synthèse	Température de calcination	S _{BET} ^a (m ² .g ⁻¹)	D _{pore} ^b (nm)	V _{pore} ^c (cm ³ .g ⁻¹)
30CuZn-A _{SG}	300 °C	42	8	0,09
	400 °C	37	16	0,10
	500 °C	30	16	0,10
30CuZn-A _{OX}	300 °C	121	21	0,50
	400 °C	124	21	0,51
	500 °C	99	23	0,45
30CuZn-A _{NIT}	400 °C	108	19	0,43

Les meilleures surfaces spécifiques sont observées pour les catalyseurs synthétisés par coprécipitation avec plus de 100 m².g⁻¹ contre moins de 45 m².g⁻¹ pour les matériaux obtenus par méthode pseudo sol-gel. Une plus haute surface spécifique étant en lien avec une plus grande porosité, cela traduit une meilleure porosité pour les catalyseurs synthétisés par coprécipitation. Dans tous les cas, quelle que soit la méthode de synthèse, une augmentation de la température de calcination conduit à une diminution de la surface spécifique. Ces hautes surfaces spécifiques pour 30CuZn-A_{OX} et 30CuZn-A_{NIT} sont assez proches^{16,17} voire même nettement supérieures¹⁸⁻²⁰ à celles observées dans la littérature et peuvent s'expliquer par de plus grands volumes poreux (environ 0,5 cm³.g⁻¹) comparés à 30CuZn-A_{SG} (0,1 cm³.g⁻¹). Le diamètre des pores moyens pour les catalyseurs synthétisés par coprécipitation est d'environ 20 nm, ce qui correspond à une porosité interparticulaire puisque d'après les résultats DRX précédent, la taille des cristallites est d'environ 10 nm pour CuO et 12 nm pour ZnO. Le catalyseur 30CuZn-A_{SG} quant à lui, présente des diamètres de pore plus petits entre 8 nm et 16 nm mais cependant des tailles de cristallite plus élevées que pour 30CuZn-A_{OX} et 30CuZn-A_{NIT} (cf II.3.3.).

¹⁶ M. Sahibzada, D. Chadwick, and I. S. Metcalfe, *Catalysis Today* 29 (1996) 367–372.

¹⁷ R. Yang, X. Yu, Y. Zhang, W. Li, and N. Tsubaki, *Fuel* 87 (2008) 443–450.

¹⁸ C. Li, X. Yuan, and K. Fujimoto, *Applied Catalysis A: General* 469 (2014) 306–311.

¹⁹ D. Jingfa, S. Qi, Z. Yulong, C. Songying, and W. Dong, *Applied Catalysis A: General* 139 (1996) 75–85.

²⁰ I. Melian Cabrera, M. L. Granados, and J. L. G. Fierro, *Journal of Catalysis* 210 (2002) 273–284.

II.3.5. Réduction à température programmée

Les études de réductibilité ont été effectuées, sur 50mg de catalyseur frais, par réduction thermo-programmée (TPR) avec un appareil Micromeritics AutoChem II 2920 sous un flux de 50mL/min d'hydrogène (10%) dilué dans de l'argon avec une rampe de chauffe de 10°C/min jusqu'à un palier de 400 ou 900°C maintenu pendant 1h.

Les profils de consommation en hydrogène en fonction de la température obtenus par TPR sont présentés dans la Figure 4. La réduction de l'oxyde de cuivre des catalyseurs synthétisés par coprécipitation (Figure 4a) s'effectue en deux temps : tout d'abord avec un premier pic de consommation d'H₂ avant 250°C puis avec un second pic après 250°C. Ces différences au niveau de la réduction peuvent s'expliquer par différentes insertions ou interactions entre le cuivre et le support²¹. Cette asymétrie peut également indiquer une hétérogénéité au niveau de la distribution de la taille des particules du précurseur de Cu²². Ce phénomène est beaucoup moins perceptible pour les catalyseurs pseudo sol-gel (Figure 4b). L'augmentation de la température de calcination de 300°C à 400°C, quelle que soit la méthode de synthèse, conduit à une diminution de la température de réduction du CuO^{15,23}, supposant ainsi qu'une plus haute température de calcination facilite la réduction de l'oxyde de cuivre¹⁵ en diminuant les interactions CuO-support.

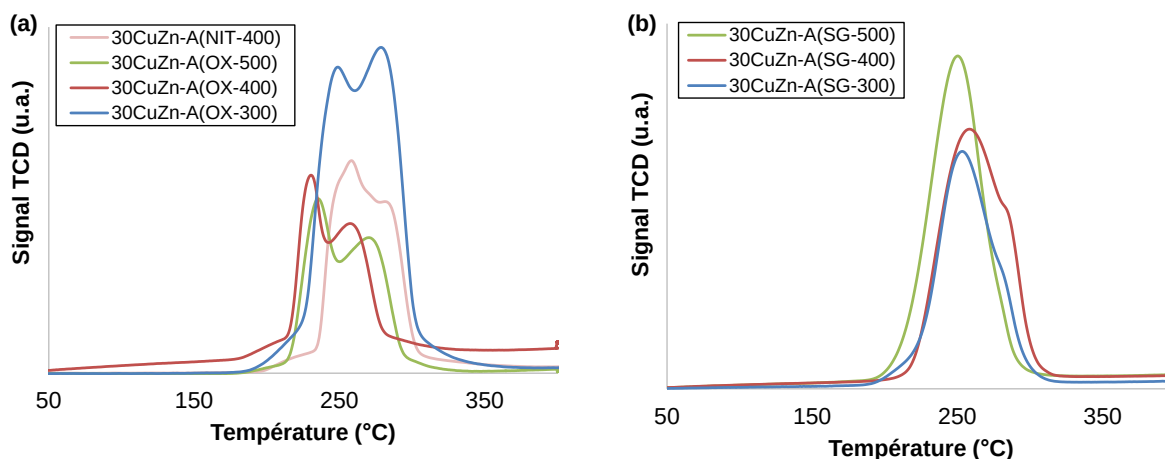


Figure 4 - Profils TPR des catalyseurs synthétisés par (a) coprécipitation et (b) pseudo sol-gel

²¹ F. Arena, R. Giovenco, T. Torre, A. Venuto, and A. Parmaliana, *Applied Catalysis B: Environmental* 45 (2003) 51–62.

²² G. Bonura, F. Arena, G. Mezzatesta, C. Cannilla, L. Spadaro, and F. Frusteri, *Catalysis Today* 171 (2011) 251–256.

²³ R. A. Koepfel, A. Baiker, C. Schild, and A. Wokaun, *Preparation of Catalysts V* (1991) 59–68.

Le catalyseur frais étant sous forme $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$, une réduction sous H_2 est nécessaire avant réaction afin de former la phase active Cu^0 . Ainsi, au vu de ces résultats de TPR, il a été choisi une température de 300°C pour ce prétraitement réducteur, température suffisante pour conduire à la réduction totale de CuO .

II.3.6. Chimisorption de N_2O

La surface de cuivre métallique a été déterminée, à partir de 400mg de catalyseur frais, par chimisorption de N_2O avec un appareil Micromeritics AutoChem II 2920 sous un flux de 50mL/min de N_2O (2%) dilué dans de l'argon. Les échantillons ont préalablement été réduits à 300°C pendant 12h avec une rampe de $1^\circ\text{C}/\text{min}$ sous un flux de 50mL/min de H_2 (10%) dilué dans de l'argon puis refroidit à 50°C après une purge à l'argon. La surface de cuivre métallique est calculée en déterminant la quantité de N_2O consommée et en supposant que le nombre d'atomes de cuivre par mètre carré est de $1,46 \cdot 10^{19}$.

Les surfaces de cuivre calculées à partir des mesures de chimisorption de N_2O sont données dans le Tableau 5. La plus basse surface de cuivre est obtenue pour 30CuZn- $\text{A}_{\text{SG-500}}$ ($2,6 \text{ m}^2_{\text{Cu}} \cdot \text{g}_{\text{cata}}^{-1}$), suggérant qu'une faible surface de cuivre est corrélée à une faible surface spécifique (cf II.3.4.). Cette valeur est similaire à la surface de cuivre obtenue par Yang et al.¹⁷ ($2,8 \text{ m}^2_{\text{Cu}} \cdot \text{g}_{\text{cata}}^{-1}$) pour un catalyseur de composition similaire préparé par co-imprégnation. Ces faibles surfaces de cuivre ne sont obtenues que pour des synthèses autres que la synthèse classique de coprécipitation. En effet les catalyseurs $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ synthétisés par coprécipitation ont généralement des surfaces de cuivre bien supérieures¹⁸⁻²⁰ comprises entre $14,8 \text{ m}^2_{\text{Cu}} \cdot \text{g}_{\text{cata}}^{-1}$ et $17,8 \text{ m}^2_{\text{Cu}} \cdot \text{g}_{\text{cata}}^{-1}$. Nos catalyseurs synthétisés par coprécipitation présentent cependant des surfaces de cuivre plus faibles comprises entre 7,0 et $10,1 \text{ m}^2_{\text{Cu}} \cdot \text{g}_{\text{cata}}^{-1}$ mais toujours nettement supérieures à celle du catalyseur 30CuZn- A_{SG} .

Tableau 5 – Surface de cuivre métallique des catalyseurs CuO-ZnO-Al₂O₃

Catalyseur	Température de calcination	Surface de Cu (m ² _{Cu} ·g _{cata} ⁻¹)
30CuZn-A _{SG}	500°C	2,6
	300°C	7,4
30CuZn-A _{OX}	400°C	10,1
	500°C	7,0
30CuZn-A _{NIT}	400°C	7,1

La meilleure surface de cuivre est obtenue pour 30CuZn-A_{OX-400} avec 10,1 m²_{Cu}·g_{cata}⁻¹. Une température de calcination plus basse (300°C) ou plus haute (500°C) conduit finalement à des surfaces de cuivre similaires (environ 7 m²_{Cu}·g_{cata}⁻¹) mais plus faibles que pour 400°C, laissant supposer que 400°C est la température de calcination optimale pour obtenir une haute surface spécifique (cf II.3.4.) et une haute surface de cuivre.

En ce qui concerne le sel de départ utilisé pour le zinc, le catalyseur 30CuZn-A_{OX} qui présentait pourtant des caractéristiques volumiques similaires montre finalement une meilleure surface de cuivre que 30CuZn-A_{NIT}.

II.4. Tests catalytiques

Les différents catalyseurs CuO-ZnO-Al₂O₃ ainsi synthétisés et caractérisés au II.2. et II.3. seront maintenant testés en hydrogénation du dioxyde de carbone en méthanol. Ces tests permettront dans un premier temps, de mettre au point le montage de réactivité catalytique ainsi que les conditions opérationnelles, à savoir : les conditions réactionnelles et analytiques.

Dans un deuxième temps, l'évaluation de la réactivité de ces catalyseurs permettra une première approche de la performance d'un catalyseur de méthanol de référence. Des études sur l'influence de différents paramètres seront également traitées, comme abordées en introduction de ce chapitre. Les effets de la température de calcination ainsi que de la température de réaction seront évalués sur les catalyseurs préparés par méthode pseudo sol-gel. Puis l'effet de la Vitesse Volumétrique Horaire (VVH) sera abordé en faisant varier cette VVH de 2500h⁻¹ à 10000h⁻¹. Cette étude sera quant à elle menée sur les catalyseurs synthétisés par méthode pseudo sol-gel et coprécipitation, permettant ainsi de comprendre l'influence de la méthode de synthèse et des caractéristiques d'un même type de catalyseur sur la réactivité catalytique. Et pour finir, une

étude sur la stabilité du catalyseur au cours de la réaction et une étude sur les catalyseurs après tests seront menées pour essayer d'évaluer la désactivation des catalyseurs.

La composition du mélange réactionnel sera gardée constante pour tous les tests d'hydrogénation du dioxyde de carbone en méthanol : 35 mL.min⁻¹ de H₂/CO₂ (3,89/1) et 5 mL.min⁻¹ d'N₂ (étalon interne).

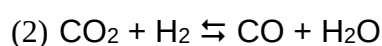
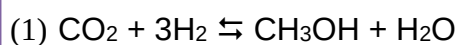
II.4.1. Conditions opératoires

II.4.1.1. Etude thermodynamique

Pour pouvoir déterminer l'efficacité de nos catalyseurs, il faut en premier lieu s'intéresser à l'équilibre thermodynamique afin de disposer d'un élément de comparaison.

La réaction d'hydrogénation du dioxyde de carbone en méthanol est une réaction exothermique où la somme des coefficients stoechiométriques est négative (égale à -2), donc selon la loi de Le Chatelier, cette réaction est globalement favorisée à basse température et haute pression.

Les calculs thermodynamiques ont été réalisés en utilisant le logiciel de simulation ProSimPlus. Un réacteur de Gibbs est utilisé, basé sur la minimisation de l'énergie de Gibbs du système thermodynamique défini.



La simulation thermodynamique a été faite avec la même composition de mélange de réactif que pour les tests catalytiques, à savoir : un flux total de 40 mL.min⁻¹ de H₂/CO₂/N₂ avec un rapport molaire de 3,89/1/0,3. Les différentes réactions pouvant se produire sont la réaction d'hydrogénation de dioxyde de carbone en méthanol (1) et la réaction de Reverse Water Gas Shift (2). Les produits pouvant se former à partir de ce mélange réactionnel (selon les réactions (1) et (2)) ont été définis comme étant le méthanol, le monoxyde de carbone et l'eau. L'ensemble réactifs/produits constitue le système thermodynamique. Ainsi les conversions d'H₂ et de CO₂, les sélectivités en méthanol et CO et le rendement en méthanol ont été calculés.

Les calculs thermodynamique ont tout d'abord été réalisés en faisant varier la température du réacteur de Gibbs de 0 à 400°C avec une pression fixée à 50bar. Cette pression de 50bar correspond à la pression maximale supportée par le montage réactionnel utilisé pour nos travaux. Les résultats obtenus sont présentés Figure 5 en fonction de la température. Les conversions d'H₂ et de CO₂ sont respectivement de 77% et 100% de 0°C à 100°C puis diminuent rapidement perdant même plus de 10% en 10°C (entre 100°C et 110°C). Les conversions d'H₂ et de CO₂ diminuent ensuite progressivement jusqu'à respectivement 290°C et 370°C pour CO₂ et H₂, où les conversions augmentent à nouveau doucement. La sélectivité en CH₃OH, après un long palier à 100%, commence à diminuer nettement à partir de 180°C passant ainsi de 99% à 50% en 95°C (180°C à 275°C) jusqu'à atteindre un équilibre avec la formation de CO à 275°C. A plus haute température, la sélectivité en méthanol diminue rapidement jusqu'à près de 0% en approchant les 400°C au bénéfice de la sélectivité en CO. Cette augmentation des conversions qui est beaucoup plus marquée pour le CO₂ n'est donc pas en lien avec la production de méthanol mais peut être expliquée par une corrélation à une plus grande production de CO qui atteint presque une sélectivité de 100% vers 400°C. De plus, le rendement en méthanol suit la conversion de CO₂ jusqu'à 180°C puis continue à diminuer jusqu'à atteindre moins de 5% à 320°C. Ces résultats indiquent clairement que les meilleures conversions d'H₂ et de CO₂ et que la sélectivité et le rendement optimal en méthanol se situent à faible température, en accord avec la loi de Le Chatelier. Cependant pour avoir un catalyseur suffisamment actif il ne faut pas travailler à de trop faibles températures afin d'avoir une cinétique suffisante. C'est pourquoi dans la suite de nos travaux les températures de réactions seront comprises dans une gamme allant de 220°C à 320°C.

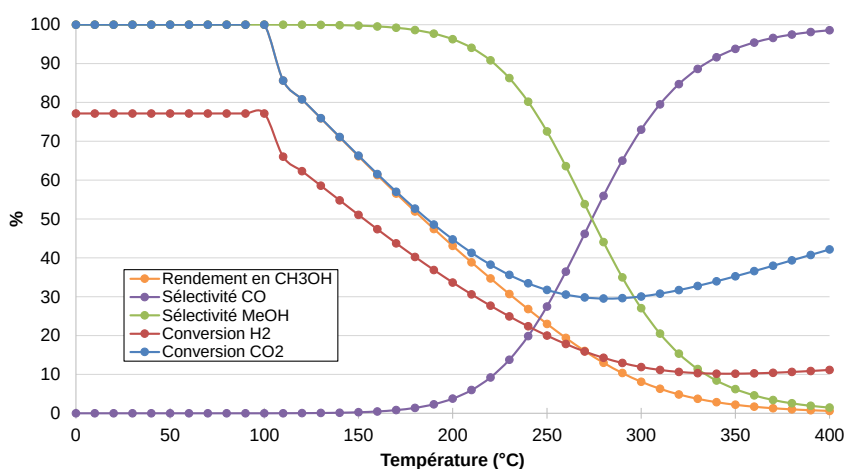


Figure 5 - Equilibre thermodynamique en fonction de la température, à 50bar avec H₂/CO₂ = 3,89

Les résultats thermodynamiques ont ensuite été déterminés en faisant varier la pression de 1 à 150bar à une température fixe de 260°C comprise dans la gamme de température choisie plus haut et sont présentés Figure 6. Les conversions d'H₂ et de CO₂ augmentent de façon presque linéaire avec l'augmentation de la pression. Le même constat est fait sur la sélectivité et le rendement en méthanol qui sont clairement favorisés avec l'augmentation de la pression. Ainsi plus haute est la pression, meilleures seront les conversions et la sélectivité en méthanol, ce qui confirme à nouveau la loi de Le Chatelier et explique ainsi l'effet bénéfique de la pression observée lors de l'étude bibliographique présentée au Chapitre I. Cependant pour que le procédé ne soit pas trop coûteux en énergie de compression, il est défini avec l'ensemble des partenaires de l'ANR de ne pas dépasser une pression de 80bar (comme présenté au début de ce chapitre). Par la suite, un nouveau montage expérimental a donc été mis au point afin de supporter une pression de fonctionnement de 80bar.

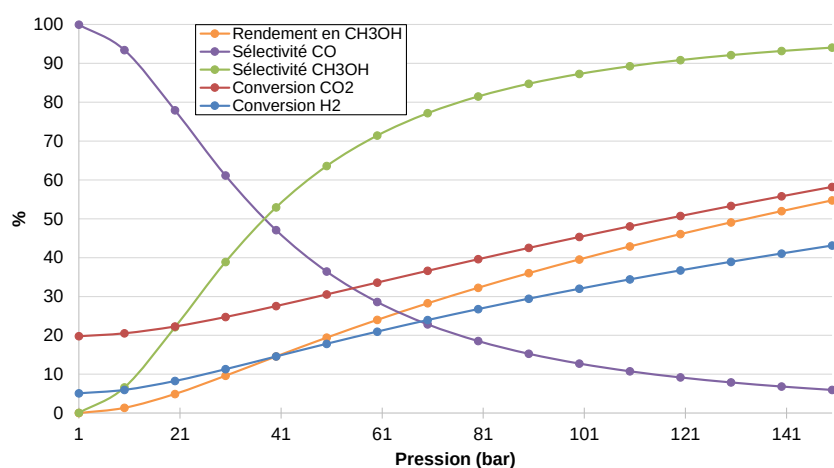


Figure 6 - Equilibre thermodynamique en fonction de la pression, à 260°C avec H₂/CO₂ = 3,89

II.4.1.2. Montage réactionnel

Le montage réactionnel utilisé pour les tests catalytiques est schématisé Figure 7. Les flux de gaz sont régulés par des débitmètres massiques électroniques situés en amont du mélangeur qui permet d'homogénéiser ce flux de réactifs. Les gaz passent ensuite par un réacteur tubulaire vertical à lit fixe placé dans un four composé d'une résistance (A) et isolé avec de la laine de quartz (B). La température est contrôlée par un thermocouple (C) localisé dans le four (entre deux spires de la résistance) au contact des parois externes du réacteur, au niveau du lit catalytique. Le catalyseur (D) est maintenu par deux couches de laine de quartz (E)

(une au-dessus du lit et une au-dessous). Afin de maintenir le lit catalytique au milieu du réacteur, un tube en quartz (F) est ajouté au-dessous du lit. En sortie du réacteur les produits condensables (méthanol et eau) sont récupérés dans deux pièges : un premier à température ambiante dit piège chaud et un second (dit piège froid) refroidi par un circuit d'eau. Les produits gazeux tels que le CO formé ou l'H₂ et le CO₂ non convertis, sont ensuite amenés jusqu'au micro-chromatographe gazeux à travers une ligne chauffée à 100°C afin d'éviter toute condensation de produits liquides qui n'auraient pas été récupérés dans les pièges. La pression est régulée tout au long de la réaction par un régulateur de pression et différents lecteur de pression (un en amont et un en aval du réacteur) permettent de la contrôler. Les différentes vannes d'arrêt permettent d'isoler différents éléments du montage et les deux vannes by-pass en rouge autorisent de dévier le flux de gaz en entrée directement vers la sortie si besoin. La vanne de réglage fin permet d'abaisser la pression du montage progressivement afin d'éviter un changement de pression trop brusque qui pourrait notamment déplacer le lit catalytique.

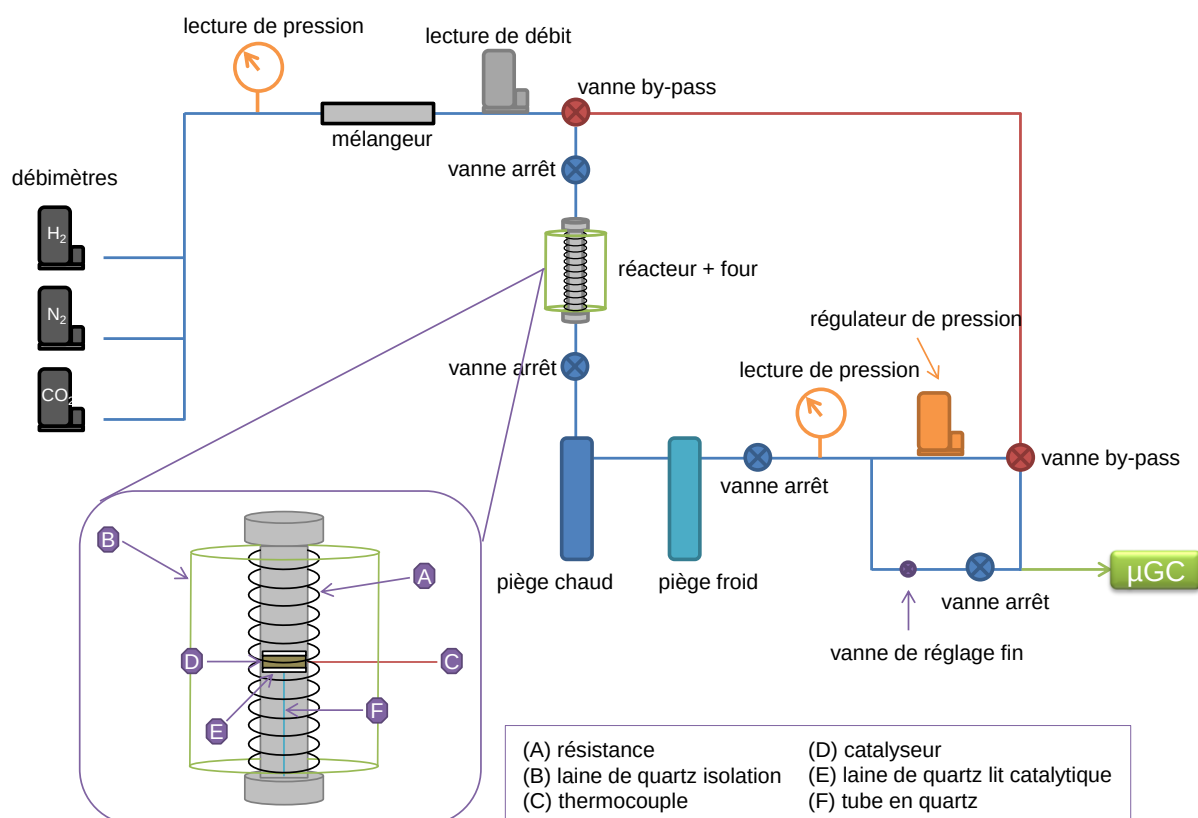


Figure 7 - Représentation schématique du montage réactionnel

II.4.1.3. Conditions réactionnelles

Le catalyseur est introduit dans le réacteur et le montage réactionnel est mis sous pression jusqu'à 50bar. Cette montée en pression s'effectue sous 60mL.min⁻¹ d'H₂ pur afin de gagner du temps. En parallèle la température du four du réacteur est augmentée à 1°C.min⁻¹ jusqu'à 100°C. Une fois la pression de 50bar atteinte, le débit d'H₂ est abaissé à 6,18 mL.min⁻¹ qui correspond à celui de la réduction. La température est ensuite augmentée avec 1°C.min⁻¹ jusqu'à 300°C puis maintenue pendant 12h. Après ce prétraitement réducteur, la température est redescendue à 100°C puis les débits de gaz sont ajustés afin de délivrer le flux de la réaction : 35 mL.min⁻¹ de H₂/CO₂ (3,89/1) et 5 mL.min⁻¹ d'N₂ (étalon interne). Une fois la purge finie, la température est d'abord augmentée jusqu'à 150°C pour faire les blancs (analyse des composés de la phase gaz avant réaction) puis jusqu'à la première température de réaction.

La composition des produits gazeux est analysée en continu tout au long de la réaction (toutes les 30min) à l'aide d'un micro-chromatographe en phase gazeuse. Les produits condensables ne pouvant être récupérés qu'en fin de réaction, leur quantification et analyse ne sont effectuées qu'en fin de réaction. Un temps de réaction suffisamment long (de 50 à 70 h) est nécessaire afin de minimiser l'erreur sur la quantité de méthanol produite induite par la pesée de la phase liquide. Pour récupérer la phase liquide en fin de réaction, la partie supérieure du réacteur (débitmètres, mélangeur et réacteur) est isolée du reste du montage par une vanne d'arrêt permettant ainsi de maintenir le catalyseur sous pression et de gagner à la fois en stabilité du catalyseur et en temps de manipulation. La pression est ensuite abaissée à la pression atmosphérique au niveau de la deuxième partie du montage, permettant ainsi de récupérer le contenu des pièges. La vanne d'arrêt isolant le réacteur est ensuite ouverte doucement afin de ne pas trop perturber le lit catalytique, faisant ainsi retomber la pression du montage à environ 25 bar. La température du four est ensuite augmentée à la température de réaction suivante (20°C de plus que la précédente) avec une rampe 1°C.min⁻¹ et une fois la pression de 50 bar atteinte la réaction est considérée comme commencée. Ce processus est répété jusqu'à la dernière température testée.

La VVH est variée de 2500h⁻¹ à 10000h⁻¹ en gardant constant le flux de gaz et la hauteur du lit catalytique, la masse de catalyseur est donc ajustée. De même, à VVH constant, pour des catalyseurs de densités différentes, les masses introduites seront différentes.

II.4.1.4. Conditions analytiques

L'analyse des produits de la réaction est effectuée en deux temps. Premièrement, la phase gaz est analysée en ligne toutes les 30 min à l'aide d'un micro-chromatographe gazeux équipé d'un détecteur à conductibilité thermique (TCD) et de deux colonnes : une colonne PoraPlot Q pour séparer N₂, CO, CH₄, CO₂, CH₃OH et une colonne de tamis moléculaire 5Å pour séparer N₂, H₂, CH₄, CO. Deuxièmement, la phase liquide récupérée en fin de réaction est analysée offline à l'aide d'un chromatographe gazeux équipé d'un détecteur à ionisation de flamme (FID) et d'une colonne ZB-WAX Plus (Zebron) pour quantifier le méthanol formé.

Les conversions (X_{CO_2} et X_{H_2}) et les sélectivités (S_{CH_3OH} et S_{CO}) sont déterminées par bilan carbone de la phase gaz et de la phase liquide. L'analyse de la phase liquide étant nécessaire pour les calculs, les conversions et les sélectivités ne pourront être données qu'en fin de réaction et correspondront à une moyenne. La productivité en méthanol est calculée de la même manière par deux méthodes : une méthode exprimant la productivité par masse de catalyseur ($g_{MeOH}.kg_{cata}^{-1}.h^{-1}$) et une autre méthode exprimant la productivité par surface de cuivre ($mg_{MeOH}.m^{-2}_{Cu}.h^{-1}$). Les détails de ces calculs sont présentés ci-après :

$$X_{H_2} (\%) = 100 \times \left(\frac{n_H \text{ en phase gaz} + n_H \text{ en phase liquide}}{n_H \text{ entrant}} \right)$$

$$X_{CO_2} (\%) = 100 \times \left(\frac{n_C \text{ en phase gaz} + n_C \text{ en phase liquide}}{n_C \text{ entrant}} \right)$$

$$S_{CH_3OH} (\%) = 100 \times \left(\frac{n_{CH_3OH} \text{ en phase gaz} + n_{CH_3OH} \text{ en phase liquide}}{n_C \text{ converti}} \right)$$

$$S_{CO} (\%) = 100 \times \left(\frac{n_{CO} \text{ en phase gaz}}{n_C \text{ converti}} \right)$$

II.4.2. Résultats catalytiques – hydrogénation de CO₂

II.4.2.1. Effet de la température de réaction

L'effet de la température de réaction a été étudié en se focalisant sur le catalyseur 30CuZn-A_{SG-400}. Les résultats obtenus pour l'hydrogénation de CO₂ réalisée à différentes températures (240°C, 260°C et 280°C) et à une VVH de 5000h⁻¹ sont présentés Figure 8.

Une augmentation de la température de réaction de 240°C à 260°C permet d'augmenter les conversions respectivement de X_{H₂} = 8,1% et X_{CO₂} = 18,1% à X_{H₂} = 12,1% et X_{CO₂} = 24,6%. Les sélectivités en méthanol sont cependant pratiquement stables. L'augmentation de la température de réaction de 240°C à 260°C conduit donc à un meilleur rendement en méthanol.

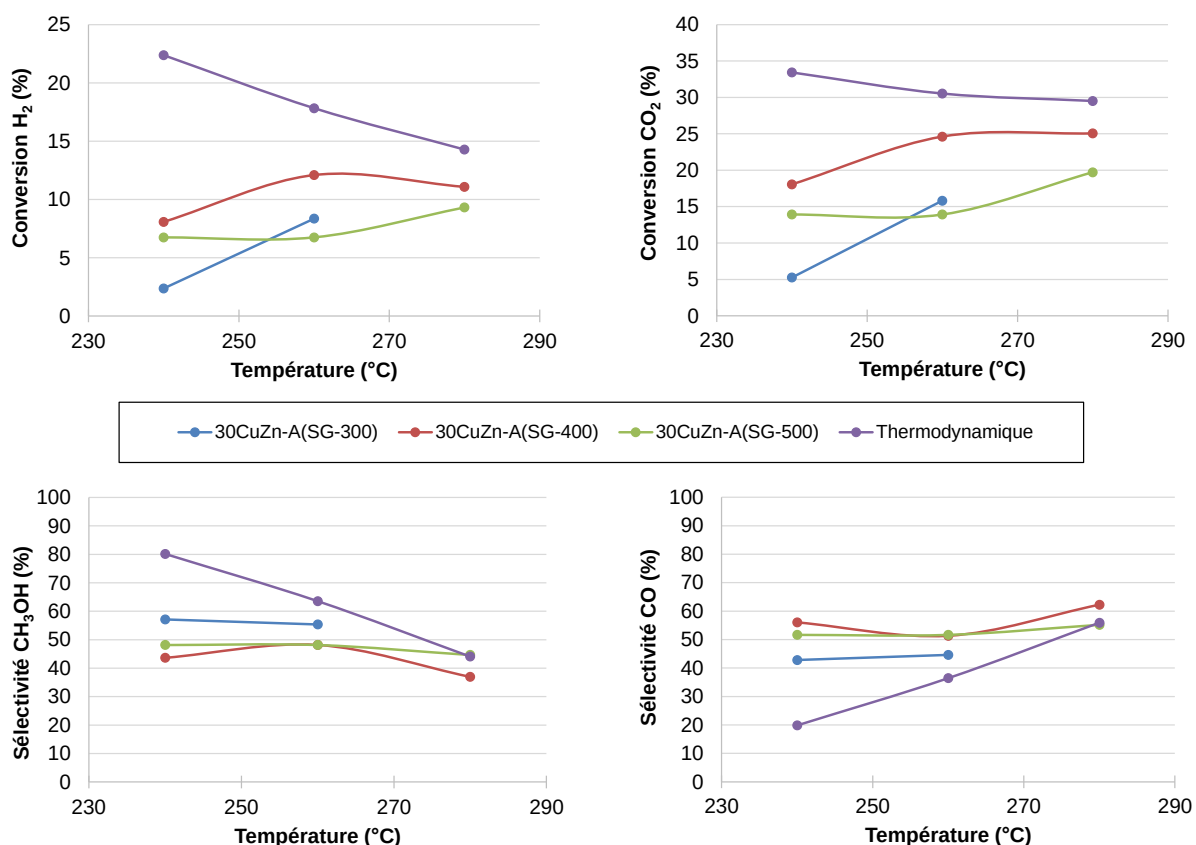


Figure 8 - Réactivité à 50bar et 5000h⁻¹ des catalyseurs pseudo sol-gel

Cependant, augmenter encore la température de réaction de 260°C à 280°C n'améliore ni les conversions ni la sélectivité en méthanol et conduit même à une diminution de la sélectivité en méthanol en faveur de la sélectivité en CO. De plus en regardant l'équilibre

thermodynamique, il apparaît clairement que ces résultats s'expliquent par une limitation de la réaction par la thermodynamique. Ainsi augmenter encore la température de réaction ne conduirait qu'à une stabilisation voire même à une diminution des conversions d'H₂ et de CO₂ et de la sélectivité en méthanol. C'est donc la température de réaction 260°C qui présente le meilleur compromis entre bonnes conversions et bonne sélectivité en méthanol.

II.4.2.2. Effet de la température de calcination

L'influence de la température de calcination a également été étudiée. Les résultats obtenus pour les catalyseurs pseudo sol-gel 30CuZn-A_{SG} pour l'hydrogénation de CO₂ réalisée à différentes températures (240°C, 260°C et 280°C) et à une VVH de 5000h⁻¹ sont présentés Figure 8. Le catalyseur 30CuZn-A_{SG-300} n'a pas été testé à 280°C pour des raisons techniques, ainsi seuls les résultats à 240°C et 260°C sont présentés ici. Les résultats à 240°C et 260°C du catalyseur 30CuZn-A_{SG-500} correspondent à une moyenne des deux réactions (la phase liquide n'ayant pu être récoltée entre la réaction à 240°C et 260°C) ce qui explique les mêmes conversions et sélectivités pour ces deux températures de réaction.

Au niveau des conversions c'est le catalyseur calciné à 400°C (30CuZn-A_{SG-400}) qui présente les meilleurs résultats avec un maximum de X_{H2} = 12,1% et X_{CO2} = 24,6% à 260°C, suivi par le catalyseur calciné à 500°C (30CuZn-A_{SG-500}) puis celui calciné à 300°C (30CuZn-A_{SG-300}). Cet ordre n'est toutefois pas maintenu en ce qui concerne la sélectivité en méthanol, c'est maintenant le catalyseur calciné à 300°C (30CuZn-A_{SG-300}) qui présente la meilleure sélectivité avec 57% à 240°C, suivi par le catalyseur calciné à 500°C (30CuZn-A_{SG-500}) puis celui calciné à 400°C (30CuZn-A_{SG-400}). Un catalyseur performant doit présenter le meilleur compromis entre de bonnes conversions et une bonne sélectivité en méthanol. Au vu de ces résultats, pour pouvoir conclure judicieusement sur le catalyseur qui présente la meilleure réactivité, il faut donc également prendre en compte la productivité en méthanol.

Les productivités en méthanol obtenues par masse de catalyseur sont présentées Figure 9. Comme mentionné plus haut, les résultats à 240°C et 260°C du catalyseur 30CuZn-A_{SG-500} correspondent à une moyenne des deux réactions. Ainsi pour une meilleure comparaison des catalyseurs, les résultats de productivité en méthanol sont également présentés en bilan des réactions à 240°C et 260°C pour 30CuZn-A_{SG-300} et 30CuZn-A_{SG-400}.

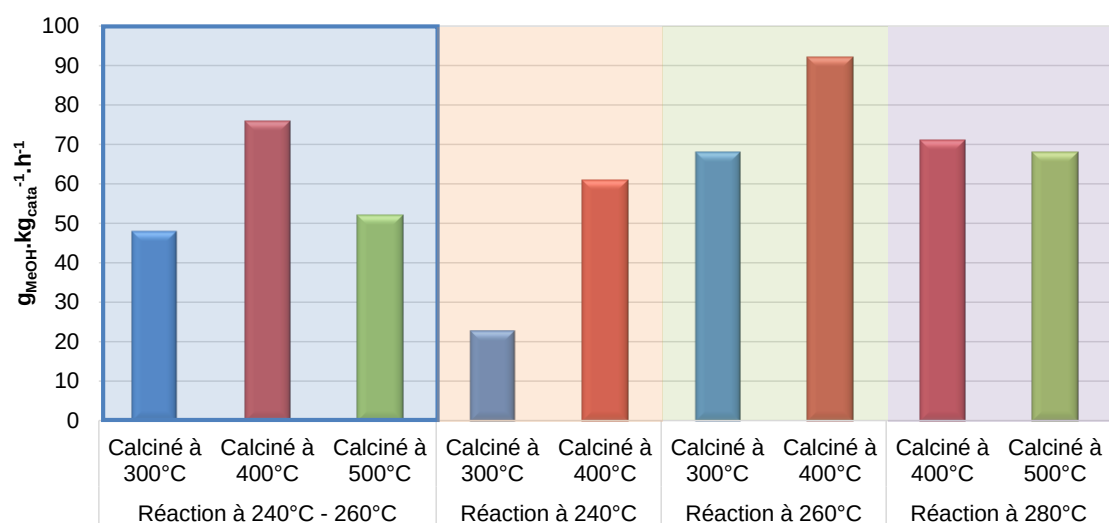


Figure 9 - Productivités en méthanol à 50bar et 5000h⁻¹ des catalyseurs 30CuZn-ASG

Tout d'abord, le même effet de la température de réaction est observé sur les productivités en méthanol, à savoir de meilleures productivités à 260°C et aucune amélioration en augmentant la température à 280°C.

Ensuite, en comparant l'influence de la température de calcination sur la productivité du bilan des réactions à 240°C – 260°C, il apparaît que les catalyseurs 30CuZn-ASG-300 et 30CuZn-ASG-500, qui avaient des profils plutôt différents en terme de conversions et de sélectivités, présentent finalement des productivités en méthanol similaires aux alentours de 50 g_{MeOH}.kg_{cata}⁻¹.h⁻¹. La meilleure productivité en méthanol est obtenue pour le catalyseur calciné à 400°C 30CuZn-ASG-400 avec un maximum de 92 g_{MeOH}.kg_{cata}⁻¹.h⁻¹ produits à 260°C.

II.4.2.3. Effet de la Vitesse Volumétrique Horaire

L'influence de la Vitesse Volumétrique Horaire (VVH) sur la synthèse de méthanol a été étudiée en faisant varier la VVH de 5000h⁻¹ à 10000h⁻¹ pour 30CuZn-ASG-300 et de 2500h⁻¹ à 10000h⁻¹ pour 30CuZn-AOX-400. Les conversions et les sélectivités obtenues sont présentées dans le Tableau 6.

Tableau 6 - Conversions et sélectivités à 50bar et à VVH variable de 30CuZn-A_{SG-300}
et 30CuZn-A_{OX-400}

Synthèse	VVH (h ⁻¹)	Température de réaction (°C)	Conversions (%)		Sélectivités (%)	
			H ₂	CO ₂	CH ₃ OH	CO
30CuZn-A _{SG-300}	5000	240	2,4	5,3	57	43
		260	8,4	15,8	55	45
30CuZn-A _{SG-300}	10000	240	1,5	2,4	67	32
		260	5,3	8,2	71	27
30CuZn-A _{OX-400}	2500	240	8,2	14,5	36	39
		260	14,3	21,3	45	53
		280	13,1	26,8	41	56
30CuZn-A _{OX-400}	10000	240	6,3	12,9	46	54
		260	9,5	20,8	39	61
		280	10,5	24,0	35	65

A une température de réaction de 260°C, lorsque la VVH est augmentée de 5000h⁻¹ à 10000h⁻¹ pour 30CuZn-A_{SG-300}, les conversions diminuent respectivement de 8% à 5% pour X_{H₂} et de 16% à 8% pour X_{CO₂}. Cependant, au niveau de la sélectivité en méthanol, c'est l'effet inverse qui est observé avec une augmentation de 55% à 71% avec l'augmentation de la VVH conduisant ainsi à une nette amélioration de la productivité en méthanol (Figure 10a) qui passe de 68 g_{MeOH}.kg_{cata}⁻¹.h⁻¹ à 5000h⁻¹ à 90 g_{MeOH}.kg_{cata}⁻¹.h⁻¹ à 10000h⁻¹. Les mêmes observations sont faites pour les autres températures de réaction ainsi que pour les catalyseurs synthétisés par coprécipitation. Comme le montre la Figure 10b, une VVH plus élevée conduit également à une plus grande productivité en méthanol pour 30CuZn-A_{OX-400} : à 260°C une augmentation de 74 g_{MeOH}.kg_{cata}⁻¹.h⁻¹ à 2500h⁻¹ à 273 g_{MeOH}.kg_{cata}⁻¹.h⁻¹ à 10000h⁻¹ est observée.

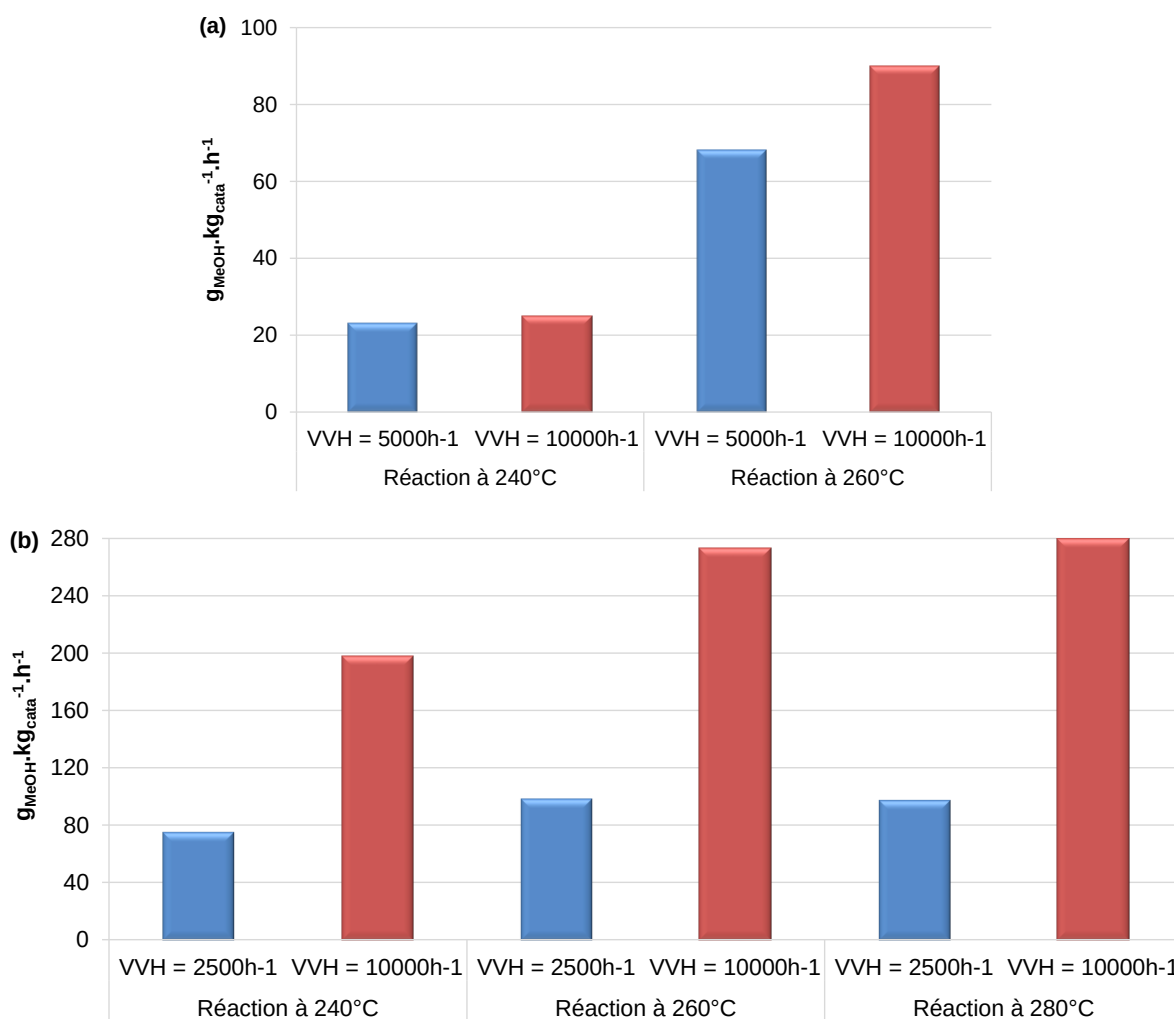


Figure 10 - Productivités en méthanol à 50bar et à VVH variable de (a) 30CuZn-ASG-300 et (b) 30CuZn-AOX-400

Outre cette nette augmentation de la productivité en méthanol, un autre avantage d'une VVH élevée est de conduire à des conditions de réaction qui s'éloignent de l'équilibre thermodynamique en matière de conversions. Ainsi, la limitation thermodynamique abordée au II.4.2.1. est réduite, permettant d'évaluer plus facilement les effets des différents changements au niveau des catalyseurs.

II.4.2.4. Effet de la méthode de synthèse

Dans le but de déterminer la meilleure méthode de synthèse pour les catalyseurs de type CuO-ZnO-Al₂O₃, les résultats obtenus à une VVH de 10000h⁻¹ (Tableau 7) pour les différentes méthodes de synthèse sont comparés. Les conversions sont clairement plus élevées pour 30CuZn-AOX-400 que pour 30CuZn-ASG-300 quelle que soit la température de réaction. Même si

les sélectivités en méthanol sont plus faibles pour 30CuZn-A_{OX-400} (à 260°C, $S_{CH_3OH} = 39\%$) que pour 30CuZn-A_{SG-300} (à 260°C, $S_{CH_3OH} = 71\%$), les productivités en méthanol par masse de catalyseur (Figure 11) sont clairement meilleures avec un maximum de 280 g_{MeOH}.kg_{cata}⁻¹.h⁻¹ à 280°C pour 30CuZn-A_{OX-400} contre seulement 115 g_{MeOH}.kg_{cata}⁻¹.h⁻¹ pour 30CuZn-A_{SG-300}.

Tableau 7 - Conversions et sélectivités à 50bar et 10000h⁻¹ de 30CuZn-A_{SG-300}, 30CuZn-A_{OX-400} et 30CuZn-A_{NIT-400}

Synthèse	Température de réaction (°C)	Conversions (%)		Sélectivités (%)	
		H ₂	CO ₂	CH ₃ OH	CO
30CuZn-A _{SG-300}	240	1,5	2,4	67	32
	260	5,3	8,2	71	27
	280	7,1	14,0	53	46
30CuZn-A _{OX-400}	240	6,3	12,9	46	54
	260	9,5	20,8	39	61
	280	10,5	24,0	35	65
30CuZn-A _{NIT-400}	240	3,4	6,5	59	41
	260	7,1	15,5	42	58
	280	8,5	19,5	37	63

En ce qui concerne le sel de zinc utilisé lors de la coprécipitation, les conversions présentées (Tableau 7) sont plus faibles pour 30CuZn-A_{NIT-400} avec $X_{H_2} = 7,1\%$ et $X_{CO_2} = 15,5\%$ que pour 30CuZn-A_{OX-400} avec $X_{H_2} = 9,5\%$ et $X_{CO_2} = 20,8\%$ à 260°C. Au niveau des sélectivités, c'est l'effet inverse qui est observé, à savoir : des sélectivités en méthanol plus élevées pour 30CuZn-A_{NIT-400} (42%) que pour 30CuZn-A_{OX-400} (39%) à 260°C. Cependant, à cette même température (260°C), les productivités en méthanol (Figure 11) sont assez proches : 277 g_{MeOH}.kg_{cata}⁻¹.h⁻¹ pour 30CuZn-A_{NIT-400} et 273 g_{MeOH}.kg_{cata}⁻¹.h⁻¹ pour 30CuZn-A_{OX-400}. Lorsque la température de réaction est plus faible (240°C), c'est 30CuZn-A_{OX-400} qui présente la meilleure productivité et lorsque la température est augmentée à 280°C c'est l'inverse. Ces différences peuvent être expliquées par une plus faible densité pour 30CuZn-A_{NIT-400}. En effet, comme 30CuZn-A_{NIT-400} présente une densité plus faible, la masse de catalyseur est donc également plus faible à VVH constante conduisant à des conversions d'H₂ et de CO₂ plus basses. De plus, de faibles conversions conduisent à une sous-estimation de la masse de méthanol pesée pour un même temps de réaction ce qui explique une productivité plus faible pour 30CuZn-A_{NIT-400} que pour 30CuZn-A_{OX-400}. Cependant, si la productivité en méthanol est exprimée par surface de cuivre (Figure 12), c'est clairement le catalyseur 30CuZn-A_{NIT-400} qui apparaît comme le plus actif quelle que soit la température de réaction étudiée.

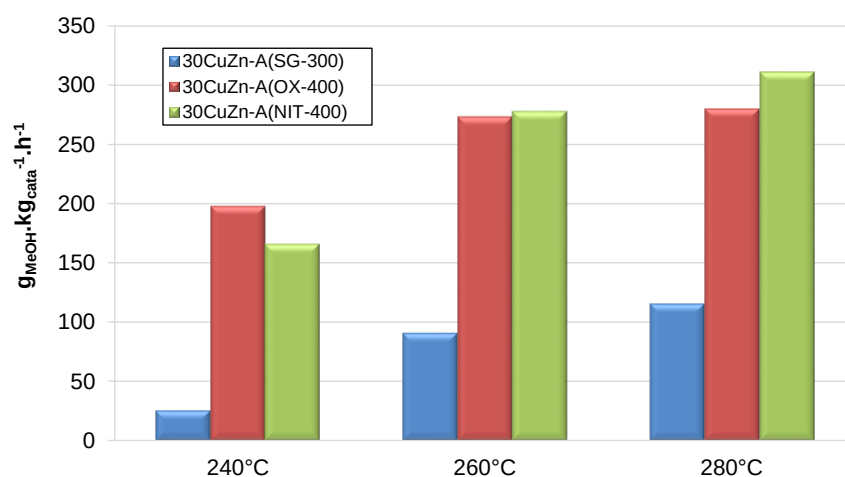


Figure 11 - Productivités en méthanol par masse de catalyseur à 50bar et 10000h⁻¹ de 30CuZn-A_{SG-300}, 30CuZn-A_{OX-400} et 30CuZn-A_{NIT-400}

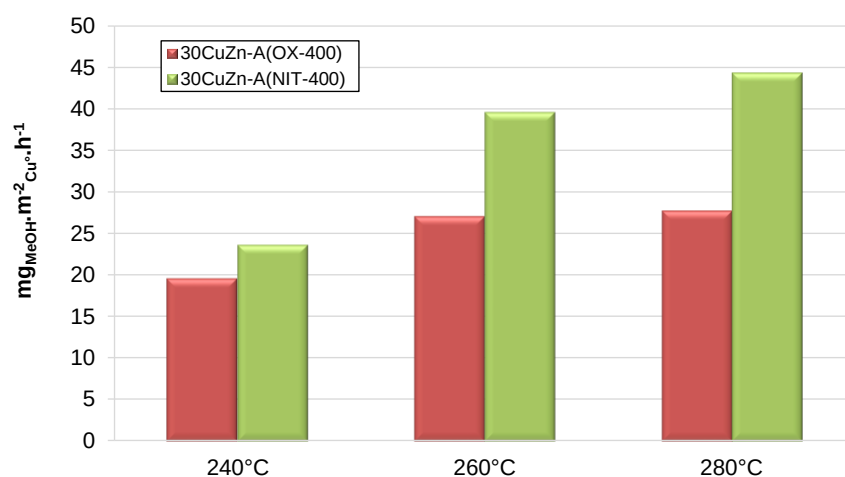


Figure 12 - Productivités en méthanol par surface de cuivre à 50bar et 10000h⁻¹ de 30CuZn-A_{OX-400} et 30CuZn-A_{NIT-400}

Au vu de ces résultats, les catalyseurs synthétisés par coprécipitation qui présentaient les meilleures caractéristiques en termes de dispersion, de surface spécifique et de surface de cuivre apparaissent clairement plus actifs que les catalyseurs pseudo sol-gel, indépendamment du sel de zinc utilisé pour la coprécipitation. Les meilleures productivités sont obtenues pour 30CuZn-A_{NIT-400} avec 311 g_{MeOH}.kg_{cata}⁻¹.h⁻¹ et 44 mg_{MeOH}.m⁻²_{Cu}.h⁻¹ à 280°C et 10000h⁻¹.

II.4.2.5. Désactivation du catalyseur

II.4.2.5.1. Stabilité du catalyseur au cours de la réaction

Les conversions et les sélectivités ne pouvant être déterminées qu'en fin de réaction (II.4.1.4.), pour pouvoir évaluer la stabilité des catalyseurs au cours de la réaction il a été choisi de tracer le rapport des aires de CO sur N₂. Ainsi, la formation de CO au cours du temps pourra être évaluée et permettra d'avoir une indication de la stabilité ou non de la réaction.

Les variations de la formation de CO au cours de la réaction sont présentées Figure 13. A noter que la perte de formation de CO est liée à l'arrêt de la réaction pour vider les pièges entre chaque changement de température qui perturbe la réaction en cours. Hormis la quantité de CO formé, le profil de stabilité n'évolue pas réellement entre les différentes augmentations de température de réaction, la température de réaction ne semble donc pas avoir d'impact sur l'évolution de la formation de CO au cours de la réaction.

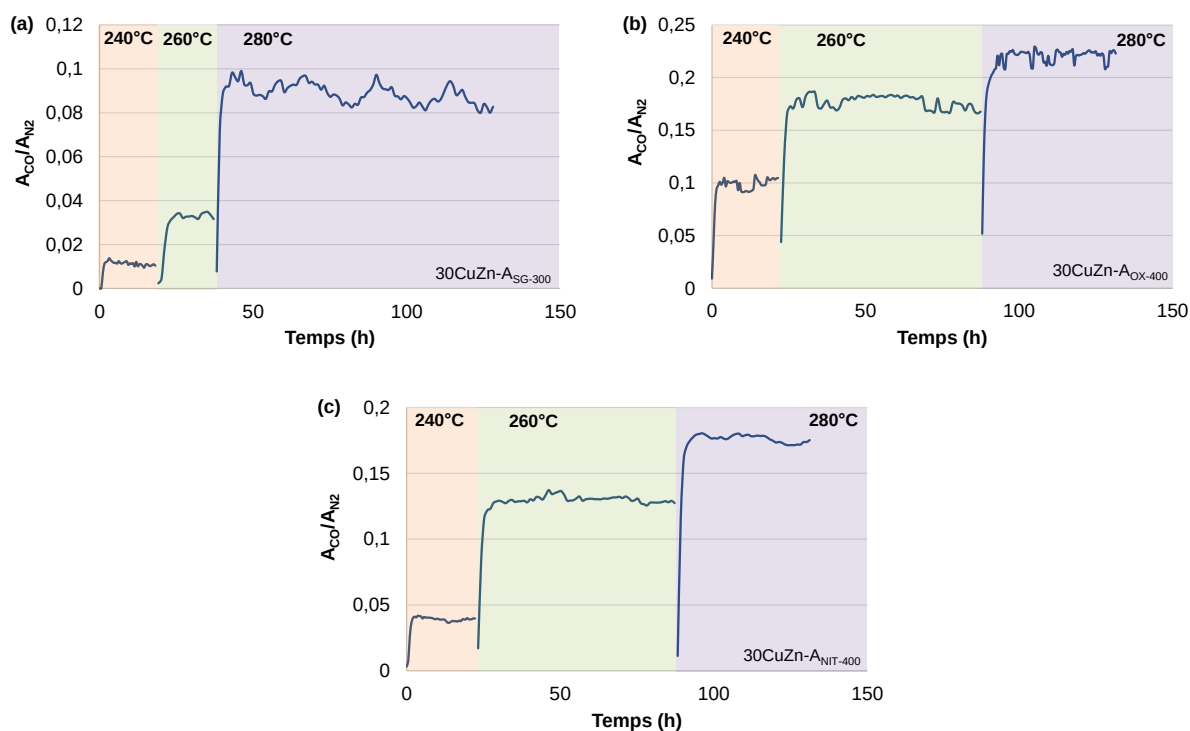


Figure 13 - Variations de la formation de CO au cours de la réaction pour (a) 30CuZn-A_{SG}-300, (b) 30CuZn-A_{OX}-400 et (c) 30CuZn-A_{NIT}-400

Au vu de ces résultats les différents catalyseurs semblent présenter une bonne stabilité dans le temps quelle que soit la température de réaction, même si le catalyseur 30CuZn-A_{NIT}-400 apparaît plus stable que 30CuZn-A_{SG}-300 et 30CuZn-A_{OX}-400.

II.4.2.5.2. Réoxydation et frittage du cuivre

La phase active du catalyseur étant le cuivre métallique, une réoxydation en CuO au cours de la réaction entraînerait une perte d'activité au cours du temps. Afin de déterminer si cette réoxydation a eu lieu, les échantillons après test ont été analysés par DRX et les diffractogrammes résultants sont présentés Figure 14. L'oxyde de cuivre et le cuivre métallique présentant des raies de diffraction différentes, il est facile de distinguer ces deux espèces. Les raies correspondant au support (ZnO et/ou ZnAl₂O₄, CuAl₂O₄) sont présentes sur tous les diffractogrammes et ne seront donc pas discutées.

L'analyse des diffractogrammes des catalyseurs après test montre la présence des raies correspondantes à Cu⁰ mais également à CuO quel que soit le catalyseur choisi. Cependant, en observant l'intensité de ces différentes raies, il apparaît que le catalyseur 30CuZn-A_{SG}-300 présente une intensité de CuO très faible, presque sous forme de trace et une très forte intensité pour les raies de Cu⁰. Tandis que pour 30CuZn-A_{OX}-400, l'intensité des raies de CuO est nettement plus élevée et celle de Cu⁰ beaucoup plus difficile à identifier. Le catalyseur 30CuZn-A_{NIT}-400 présente quant à lui des intensités similaires, plutôt élevées, pour CuO et Cu⁰.

Afin de déterminer si cette présence de CuO après test est liée à une réoxydation de Cu⁰ durant la réaction ou à une réduction incomplète lors du prétraitement, le diffractogramme de 30CuZn-A_{NIT}-400 a été réalisé après prétraitement réducteur à 300°C (Figure 14). Il présente uniquement les raies de diffraction correspondant au cuivre métallique, la réduction de l'oxyde de cuivre est complète.

Il semble donc que malgré une atmosphère réactionnelle réductrice (H₂/CO₂ = 3,89), le cuivre métallique s'oxyde au cours de la réaction, certainement sous l'effet du dioxyde de carbone n'ayant pas réagi et de l'eau formée.

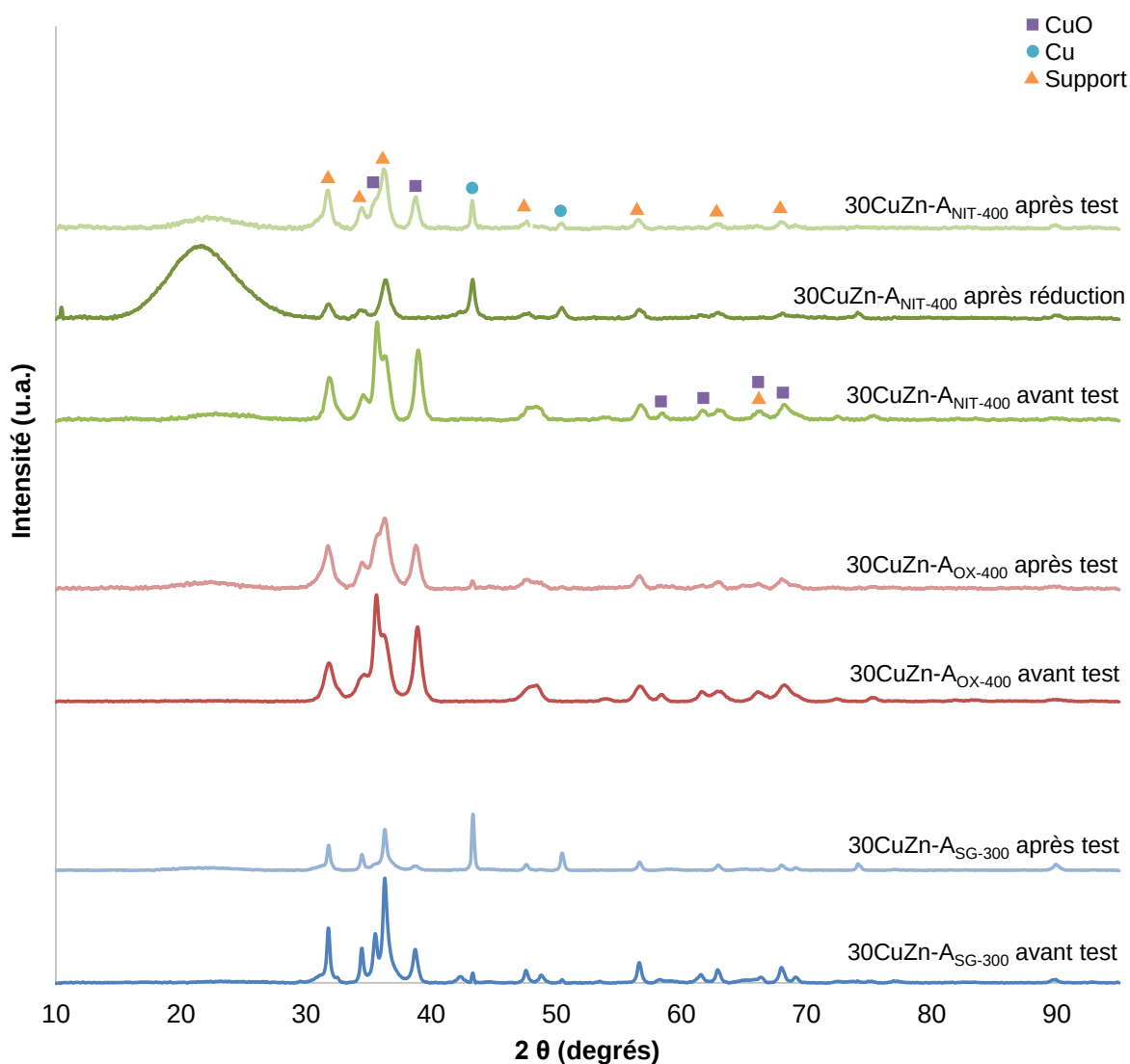


Figure 14 –Diffractogrammes des catalyseurs CuO-ZnO-Al₂O₃ après différentes étapes

Une autre cause de la désactivation des catalyseurs peut provenir du frittage des particules de cuivre qui peut avoir lieu lors de la réduction et lors de la réaction. Cependant, lors de la réduction de nombreuses précautions sont prises afin de limiter au maximum cet effet, à savoir une rampe de 1°C.min⁻¹, le frittage devrait donc provenir en grande majorité de la réaction.

Afin d'étudier ce phénomène, la taille des cristallites a été déterminée après différentes étapes. Les raies de CuO et de ZnO utilisées pour ces calculs sont les mêmes que celles utilisées au II.3.3.. La taille moyenne des cristallites de Cu⁰ a été déterminée à partir de la raie de diffraction correspondant au plan cristallin (111). Le récapitulatif de ces résultats est exposé dans le Tableau 8.

Tableau 8 - Taille des cristallites des catalyseurs CuO-ZnO-Al₂O₃ après différentes étapes

Synthèse	Conditions	Taille des cristallites (nm)		
		Cu ⁰	CuO	Support
30CuZn-A _{SG-300}	Avant test	28,4	18,9	26,1
	Après test	33,1	13,2	26,1
30CuZn-A _{OX-400}	Avant test	/	12,4	9,4
	Après test	28,6	11,7	10,3
30CuZn-A _{NIT-400}	Avant test	/	12,5	9,6
	Après réduction	18,2	/	12,2
	Après test	27,5	13,5	13,7

La taille des cristallites de Cu⁰ est par nature plus petite que celle de CuO. Ainsi pour comprendre l'effet du frittage il suffit de comparer la taille des cristallites de CuO avant test à celle de Cu⁰ après test. Une augmentation de la taille des cristallites est clairement observée pour l'ensemble des catalyseurs passant ainsi de 18,9 nm à 33,1 nm pour le catalyseur 30CuZn-A_{SG-300}, de 12,4 nm à 28,6 nm pour 30CuZn-A_{OX-400} et de 12,5 nm à 27,5 nm pour 30CuZn-A_{NIT-400}. Pour le catalyseur 30CuZn-A_{NIT-400}, la taille des cristallites de Cu⁰ passe de 18,2 nm après réduction à 27,7 nm après test, l'effet du frittage est donc bien plus important après test qu'après réduction. Le support subit également un effet de frittage lors de la réduction puis encore une fois lors de la réaction mais uniquement pour les catalyseurs 30CuZn-A_{OX-400} et 30CuZn-A_{NIT-400}.

Lors de la réoxydation du Cu⁰ en CuO après test, la taille des cristallites de CuO se retrouve finalement plus petite que celle de CuO avant test pour le catalyseur pseudo sol-gel. Pour les catalyseurs coprécipités, ces tailles de CuO avant et après test sont plutôt similaires.

Ce sont donc les catalyseurs synthétisés par coprécipitation qui semblent être les plus sensibles au frittage à la fois du cuivre et du support. Ce sont pourtant ces catalyseurs qui au vu des résultats catalytiques présentés précédemment (II.4.2.3., II.4.2.4. et II.4.2.5.1.) montrent la meilleure réactivité et stabilité au cours du temps. La diffraction des rayons X ne semble donc pas être la technique adaptée pour évaluer la désactivation de ce type de catalyseurs.

II.5. Conclusions

Les catalyseurs de composition classique CuO-ZnO-Al₂O₃ sont donc des catalyseurs actifs pour l'hydrogénation de CO₂ en méthanol, et ont donc permis de valider le montage réactionnel ainsi que les différentes conditions opérationnelles.

Les catalyseurs synthétisés par coprécipitation conduisent aux meilleures caractéristiques propres à un catalyseur performant (haute dispersion et surface de Cu et haute surface spécifique) ainsi qu'aux meilleurs résultats catalytiques (hautes conversions et hautes productivités en méthanol). Ce sont donc les catalyseurs présentant les meilleures caractéristiques physico-chimiques qui se sont avérés être les plus performants pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone en méthanol. La meilleure productivité a été obtenue pour 30CuZn-A_{NIT}-400 avec 311 g_{MeOH}.kg_{cata}⁻¹.h⁻¹ à 280°C sous 50bar et 10000h⁻¹.

Parmi les trois températures de calcination étudiées : 300°C, 400°C et 500°C, c'est la température de calcination de 400°C qui conduit à un catalyseur présentant les meilleures conversions d'hydrogène et de dioxyde de carbone, les meilleures sélectivités en méthanol et les meilleures productivités en méthanol.

L'augmentation de la vitesse volumétrique horaire jusqu'à 10000h⁻¹ conduit à de plus faibles conversions d'hydrogène et de dioxyde de carbone mais augmente la sélectivité en méthanol ainsi que les productivités en méthanol.

Ainsi, les conditions les plus efficaces pour obtenir la meilleure réactivité catalytique sont l'utilisation d'un catalyseur synthétisé par coprécipitation à partir de nitrate de zinc et calciné à 400°C pour la synthèse de méthanol sous 50bar et à une vitesse volumétrique horaire de 10000h⁻¹. Ces différentes conditions ont donc été choisies pour la suite des travaux.

Chapitre III

Modification du support du couple Cu/ZnO

III.1. Introduction

Les catalyseurs CuO-ZnO-Al₂O₃ ont montré leur efficacité lors de l'hydrogénation du dioxyde de carbone en méthanol. Cependant, comme déjà discuté en introduction, d'autres supports que l'alumine permettent d'augmenter cette réactivité. Dans ce chapitre, les effets du changement de support seront discutés pour des catalyseurs basés sur le couple Cu/ZnO. Ainsi l'alumine utilisée au chapitre précédent sera substituée par différents oxydes. La zircone, qui permet d'augmenter la dispersion du cuivre et qui, étant impliquée dans l'adsorption de CO₂¹, apparaît comme plus intéressante que l'alumine. La cérine, qui est notamment connue pour son effet bénéfique pour la formation de méthanol à partir de CO/H₂², présente également une meilleure adsorption de CO₂ et d'H₂³. De plus, en associant la cérine et la zircone sous forme de solution solide, de meilleures productivités en méthanol peuvent être obtenues⁴.

Ces nouveaux catalyseurs composés du couple CuO-ZnO sur trois supports différents : CuO-ZnO-ZrO₂, CuO-ZnO-CeO₂ et CuO-ZnO-CeO₂-ZrO₂, seront tout d'abord synthétisés puis caractérisés afin de comprendre l'impact de cette modification de composition de support sur les propriétés physico-chimiques. Ensuite, ces catalyseurs seront testés lors de l'hydrogénation du dioxyde de carbone en méthanol selon les conditions définies au chapitre précédent (une pression de 50bar et une VVH de 10000h⁻¹) permettant ainsi de comparer la performance de ces nouveaux catalyseurs avec le catalyseur classique 30CuO-ZnO-Al₂O₃.

III.2. Synthèse des catalyseurs

Des catalyseurs de type CuO-ZnO-M (M = Zr, Ce, CeZr) ont été préparés par la méthode de coprécipitation utilisant le nitrate de zinc (II.2.2.) qui s'est révélée être la plus efficace pour la synthèse d'un catalyseur performant. Tous les sels métalliques utilisés sont sous forme de nitrate. Ces catalyseurs ont ensuite été calcinés à 400°C, qui est la température de calcination qui a été choisie au chapitre précédent (II.5.).

¹ F. Arena, K. Barbera, G. Italiano, G. Bonura, L. Spadaro, and F. Frusteri, *Journal of Catalysis* 249 (2007) 185–194.

² W.-J. Shen, Y. Ichihashi, and Y. Matsumura, *Applied Catalysis A: General* 282 (2005) 221–226.

³ K. Pokrovski and A. Bell, *Journal of Catalysis* 244 (2006) 43–51.

⁴ K. Pokrovski and A. Bell, *Journal of Catalysis* 241 (2006) 276–286.

Afin de déterminer l'influence du support sur les caractéristiques ainsi que sur la réactivité catalytique, ces catalyseurs seront comparés au catalyseur 30CuZn-A_{NIT-400} qui s'est avéré être le plus performant dans la formation de méthanol. Pour ce faire, tous les catalyseurs respectent donc la même composition que le catalyseur 30CuZn-A_{NIT-400} utilisé comme référence, à savoir : 30% massique de Cu (soit 37,5% massique de CuO), 41% massique de ZnO et 21,5% massique de support. La notation des catalyseurs sera simplifiée comme suit : 30CuZn-M_A où M représente le support utilisé (M = Zr, Ce, CeZr) et A la méthode de synthèse utilisée (ici C pour coprécipitation). Pour les catalyseurs contenant à la fois de la cérine et de la zircone, 30CuZn-CeZr(X/Y) représente un catalyseur contenant 21,5% massique de support composé de X% massique de cérine et Y% massique de zircone. Dans ce chapitre, deux compositions de cérine-zircone seront étudiées, 60/40 et 20/80. Pour plus de cohérence le catalyseur 30CuZn-A_{NIT-400} sera, dans ce chapitre, noté 30CuZn-A_C.

III.3. Caractérisation des catalyseurs

III.3.1. Densité apparente

Les densités apparentes obtenues pour les différents catalyseurs sont exposées Tableau 1. Tous les catalyseurs présentent des densités apparentes similaires (environ 0,5) ce qui permettra à VVH constante d'avoir la même masse de catalyseur lors des tests catalytiques pour tous les catalyseurs de cette série, permettant une comparaison plus aisée des résultats catalytiques.

Tableau 1 - Densité apparente des catalyseurs de différents supports

Catalyseur	Densité apparente
30CuZn-A _C	0,56
30CuZn-Z _C	0,54
30CuZn-CZ(20/80) _C	0,48
30CuZn-CZ(60/40) _C	0,57
30CuZn-C _C	0,53

III.3.2. Méthode Brunauer-Emmet-Teller

Les surfaces spécifiques et les caractéristiques des pores des différents catalyseurs sont présentés Tableau 2. La meilleure surface spécifique est observée pour le catalyseur 30CuZn-A_C avec 108 m².g⁻¹, ce qui confirme l'effet bénéfique de l'introduction d'un support sur la dispersion de CuO-ZnO⁵. La substitution de l'alumine par la zircone conduit à une diminution de la surface spécifique. Cette valeur de 61 m².g⁻¹ pour 30CuZn-Z_C est assez proche de celle obtenue par Guo et al.⁶ avec 58,6 m².g⁻¹ pour un catalyseur de composition similaire (CuO-ZnO-ZrO₂ avec 33,1% massique de Cu et calciné à 400°C). Sloczynski et al.⁷ ont quant à eux obtenu une surface spécifique bien plus faible de 19,5 m².g⁻¹ (CuO-ZnO-ZrO₂ avec 57% massique de Cu). Cependant les catalyseurs d'Arena et al.⁸ présentent des valeurs nettement supérieures comprises entre 128 m².g⁻¹ et 174 m².g⁻¹ selon les compositions mais toujours pour des catalyseurs de type CuO-ZnO-ZrO₂. Hormis cette nette différence avec les catalyseurs d'Arena et al., qui peut s'expliquer par la méthode de synthèse (coprécipitation réversible sous irradiation ultrason) utilisée par cette équipe permettant d'obtenir de plus haute surface spécifique, notre catalyseur 30CuZn-Z_C semble présenter une surface spécifique cohérente avec celles obtenues dans la littérature.

Tableau 2 - Résultats BET des catalyseurs de différents supports (^a surface spécifique, ^bdiamètre moyen des pores, ^cvolume poreux)

Catalyseur	S _{BET} ^a (m ² .g ⁻¹)	D _{pore} ^b (nm)	V _{pore} ^c (cm ³ .g ⁻¹)
30CuZn-A _C	108	19	0,43
30CuZn-Z _C	61	22	0,22
30CuZn-CZ(20/80) _C	58	37	0,35
30CuZn-CZ(60/40) _C	32	34	0,15
30CuZn-C _C	24	42	0,13

⁵ C. Li, X. Yuan, and K. Fujimoto, *Applied Catalysis A: General* 469 (2014) 306–311.

⁶ X. Guo, D. Mao, G. Lu, S. Wang, and G. Wu, *Catalysis Communications* 12 (2011) 1095–1098.

⁷ J. Słoczyński, R. Grabowski, A. Kozłowska, P. Olszewski, M. Lachowska, J. Skrzypek, and J. Stoch, *Applied Catalysis A: General* 249 (2003) 129–138.

⁸ F. Arena, G. Italiano, K. Barbera, G. Bonura, L. Spadaro, and F. Frusteri, *Catalysis Today* 143 (2009) 80–85.

Les autres surfaces spécifiques diminuent comme suit : $30\text{CuZn-Z}_C > 30\text{CuZn-CZ}(20/80)_C > 30\text{CuZn-CZ}(60/40)_C > 30\text{CuZn-C}_C$. La surface BET semble donc être corrélée à la teneur en ZrO_2 , ce qui confirme l'effet bénéfique de l'augmentation de la teneur en zircone sur la surface spécifique^{9,10}. Cependant, les valeurs obtenues pour les catalyseurs contenant à fois de la cérine et de la zircone sont clairement inférieures à celles d'Arena et al.⁹ qui se situent au-dessus des $100 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Le même effet bénéfique de la zircone est observé sur le volume poreux qui diminue de $0,22 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ à $0,13 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ avec la diminution de la teneur en ZrO_2 . Le diamètre moyen des pores varie logiquement dans le sens inverse en augmentant de 22 nm pour 30CuZn-Z_C à 42 nm pour 30CuZn-C_C .

III.3.3. Réduction à température programmée

Les profils de consommation en hydrogène en fonction de la température déterminés par TPR sont présentés dans la Figure 1. La réduction de l'oxyde de cuivre du catalyseur 30CuZn-A_C s'effectue en deux temps comme déjà discuté au Chapitre II. La substitution d' Al_2O_3 par ZrO_2 modifie le profil de réduction du catalyseur conduisant à un seul pic de réduction de l'oxyde de cuivre et à un décalage de ce pic vers une température plus basse (de 260°C à 230°C), révélant ainsi que la présence de zircone améliore la réductibilité de l'oxyde de cuivre⁵, probablement dû à une meilleure dispersion de CuO ¹¹.

⁹ G. Bonura, F. Arena, G. Mezzatesta, C. Cannilla, L. Spadaro, and F. Frusteri, *Catalysis Today* 171 (2011) 251–256.

¹⁰ L. Zhang, L. Pan, C. Ni, T. Sun, S. Zhao, S. Wang, A. Wang, and Y. Hu, *International Journal of Hydrogen Energy* 38 (2013) 4397–4406.

¹¹ P. H. Matter, D. J. Braden, and U. S. Ozkan, *Journal of Catalysis* 223 (2004) 340–351.

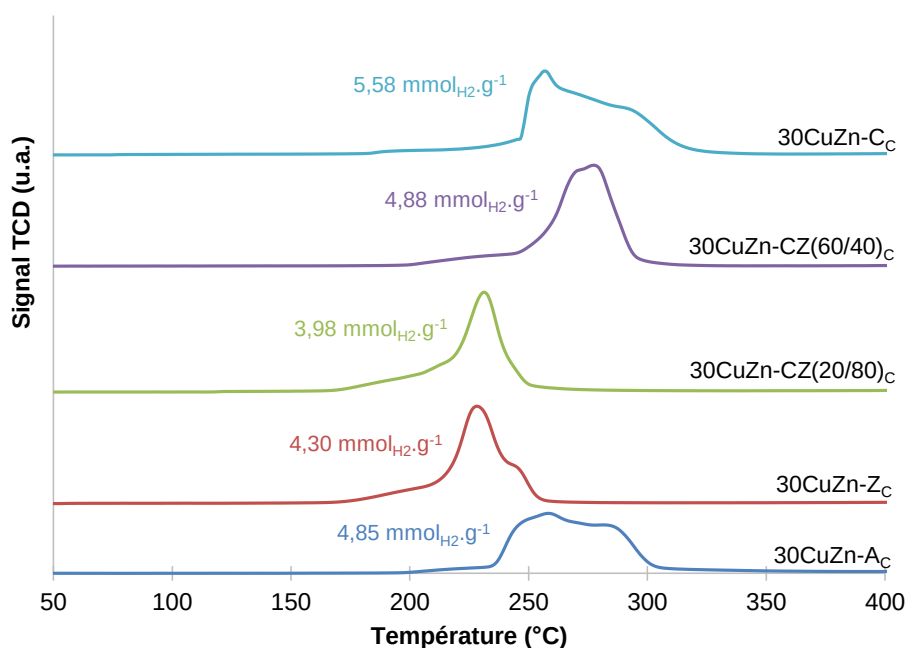


Figure 1 - Profils TPR des catalyseurs frais de différents supports

Le même comportement est observé pour les catalyseurs contenant de la cérine-zircone avec une haute teneur en zircone : 30CuZn-CZ(20/80)_C. Lorsque la teneur en zircone est diminuée de 80% massique à 40% massique, comme dans le catalyseur 30CuZn-CZ(60/40)_C, la température de réduction est augmentée jusqu'à 275°C, conduisant ainsi à la même gamme de température que 30CuZn-C_C. Cependant, le profil TPR du catalyseur 30CuZn-CZ(60/40)_C présente uniquement un pic en comparaison du catalyseur 30CuZn-C_C qui présente un pic avec un épaulement suggérant deux temps de réduction comme pour 30CuZn-A_C. Ce profil pour le catalyseur 30CuZn-C_C peut être expliqué par différentes étapes de réduction de l'oxyde de cuivre, la première étape à 260°C reliée à la réduction de petits clusters de cristallite de CuO, et la deuxième étape à 285°C attribuée à une forte interaction entre le cuivre et le support¹².

La consommation en hydrogène attendue est de 4,72 mmol_{H2}.g⁻¹ et a été déterminée à partir de la teneur en cuivre métallique théorique de 30% massique. Les analyses élémentaires de ces catalyseurs n'étant pas connues, les pourcentages de réduction de l'oxyde de cuivre n'ont pas été calculés et seules les valeurs de consommation en hydrogène sont donc présentées. Les catalyseurs à forte teneur en zircone (30CuZn-Z_C et 30CuZn-CZ(20/80)_C) présentent les consommations en hydrogène les plus faibles (respectivement 4,30 mmol_{H2}.g⁻¹ et

¹² F. Arena, R. Giovenco, T. Torre, A. Venuto, and A. Parmaliana, *Applied Catalysis B: Environmental* 45 (2003) 51–62.

3,98 mmol_{H₂}.g⁻¹) et inférieures à la valeur théorique. Tandis que les catalyseurs à forte teneur en cérine (30CuZn-C_C et 30CuZn-CZ(60/40)_C) montrent les consommations en hydrogène les plus élevées (respectivement 5,58 mmol_{H₂}.g⁻¹ et 4,88 mmol_{H₂}.g⁻¹) et nettement supérieures à la valeur théorique. Ces différences peuvent s'expliquer par un effet de support, où la réduction partielle de la cérine des catalyseurs 30CuZn-C_C et 30CuZn-CZ(60/40)_C conduit à de plus haute consommation en hydrogène.

III.3.4. Chimisorption de N₂O

Les surfaces de cuivre calculées à partir des mesures de chimisorption de N₂O, après réduction à 300°C, sont données dans le Tableau 3. Une plus haute surface de cuivre est obtenue pour 30CuZn-Z_C (12,7 m²_{Cu°}.g_{cata}⁻¹) et non pas pour 30CuZn-A_C (7,1 m²_{Cu°}.g_{cata}⁻¹), suggérant qu'une grande surface de cuivre n'est pas directement corrélée à une haute surface spécifique (cf III.3.2.). Cette valeur de 12,7 m²_{Cu°}.g_{cata}⁻¹ pour 30CuZn-Z_C est similaire aux surfaces de cuivre obtenues par Guo et al.⁶ (12,6 m²_{Cu°}.g_{cata}⁻¹) et Arena et al.⁹ (13 m²_{Cu°}.g_{cata}⁻¹). Li et al.⁵ (16,8 m²_{Cu°}.g_{cata}⁻¹) ont obtenu une surface de cuivre légèrement supérieure mais Sloczynski et al.⁷ avec un catalyseur similaire de teneur en cuivre plus importante présente une surface de cuivre très inférieure (3,9 m²_{Cu°}.g_{cata}⁻¹). Notre catalyseur semble donc, comme précédemment avec la surface BET, se situer dans la moyenne des catalyseurs de même composition étudiés dans la littérature.

Tableau 3 – Surface de cuivre métallique des catalyseurs frais de différents supports

Catalyseur	Surface de Cu (m ² _{Cu°} .g _{cata} ⁻¹)
30CuZn-A _C	7,1
30CuZn-Z _C	12,7
30CuZn-CZ(20/80) _C	7,5
30CuZn-CZ(60/40) _C	3,6
30CuZn-C _C	4,2

Le catalyseur 30CuZn-C_C présente l'une des surfaces de cuivre les plus faibles avec 4,2 m²_{Cu°}.g_{cata}⁻¹, la substitution de la zircone par la cérine entraîne donc une forte diminution de la surface de cuivre, corrélée à une moins bonne dispersion du cuivre. Cet effet de la cérine est

également observé dans la littérature par Arena et al.⁹ qui obtiennent une surface de cuivre de $5 \text{ m}^2_{\text{Cu}} \cdot \text{g}_{\text{cata}}^{-1}$.

La combinaison de la cérine et de zircone conduit à des surfaces de Cu^0 de $7,5 \text{ m}^2_{\text{Cu}} \cdot \text{g}_{\text{cata}}^{-1}$ et $3,6 \text{ m}^2_{\text{Cu}} \cdot \text{g}_{\text{cata}}^{-1}$ respectivement pour $30\text{CuZn-CZ}(20/80)_\text{C}$ et $30\text{CuZn-CZ}(60/40)_\text{C}$. Les surfaces de cuivre diminuent donc selon cet ordre : $30\text{CuZn-Z}_\text{C} > 30\text{CuZn-CZ}(20/80)_\text{C} > 30\text{CuZn-C}_\text{C} \geq 30\text{CuZn-CZ}(60/40)_\text{C}$. Cette distribution est directement reliée à la teneur en ZrO_2 du catalyseur, suivant ainsi la même tendance que pour la surface BET présentée précédemment. Ce même effet a été observé par Zhang et al.¹⁰ qui ont notamment obtenu des surfaces de cuivre relativement proches des nôtres : $13,2 \text{ m}^2_{\text{Cu}} \cdot \text{g}_{\text{cata}}^{-1}$ pour CuZn-Z , $9,6 \text{ m}^2_{\text{Cu}} \cdot \text{g}_{\text{cata}}^{-1}$ pour CuZn-CZ , $2,3 \text{ m}^2_{\text{Cu}} \cdot \text{g}_{\text{cata}}^{-1}$ pour CuZn-C . Cependant, les catalyseurs à base de cérine-zircone devraient présenter selon Arena et al.⁹ de bien meilleures surfaces de cuivre (entre $25 \text{ m}^2_{\text{Cu}} \cdot \text{g}_{\text{cata}}^{-1}$ et $45 \text{ m}^2_{\text{Cu}} \cdot \text{g}_{\text{cata}}^{-1}$) que les catalyseurs à base de zircone ou cérine seules.

Ces résultats montrent clairement que la zircone conduit à de plus grandes surfaces de cuivre et à une meilleure dispersion du cuivre corroborant ainsi l'étude bibliographique qui a mis en évidence l'amélioration de la dispersion du cuivre par la substitution de l'alumine par la zircone¹³⁻¹⁵.

III.3.5. Diffraction des rayons X

La structure cristalline des catalyseurs après calcination est présentée Figure 2. Les raies de diffraction correspondant à l'oxyde de cuivre (CuO fiche JCPDS n°01-089-5896) et à l'oxyde de zinc (ZnO fiche JCPDS n°01-070-2551) sont observées pour tous les catalyseurs. La raie de diffraction de l'oxyde de cérium correspondant au plan cristallin (111) est observée entre un 2θ de $28,5^\circ$ et $28,7^\circ$ pour tous les catalyseurs contenant de la cérine, les autres raies (CeO_2 fiche JCPDS n°03-065-5923) étant confondues avec celles de l'oxyde de zinc. Les raies de diffraction de l'oxyde de zirconium ne sont pas distinguées suggérant que cette phase est dans un état amorphe ou sous forme de micro-cristallites¹⁴.

¹³ S. Velu, K. Suzuki, M. P. Kapoor, F. Ohashi, and T. Osaki, *Applied Catalysis A : General* 213 (2001) 47–63.

¹⁴ H. Jeong, K. I. Kim, T. H. Kim, C. H. Ko, H. C. Park, and I. K. Song, *Journal of Power Sources* 159 (2006) 1296–1299.

¹⁵ H. Jeong, C. H. Cho, and T. H. Kim, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* 106 (2012) 435–443.

L'intensité des raies de diffraction de l'oxyde de cuivre et de l'oxyde de zinc diminue pour le catalyseur 30CuZn-Z_C comparé au catalyseur 30CuZn-A_C, suggérant que la substitution de l'alumine par la zircone augmente la dispersion des oxydes de cuivre et de zinc¹⁶. En comparant la taille des cristallites présentée dans le Tableau 4, la présence d'une haute teneur en zircone permet également de diminuer la taille des cristallites de CuO et de ZnO.

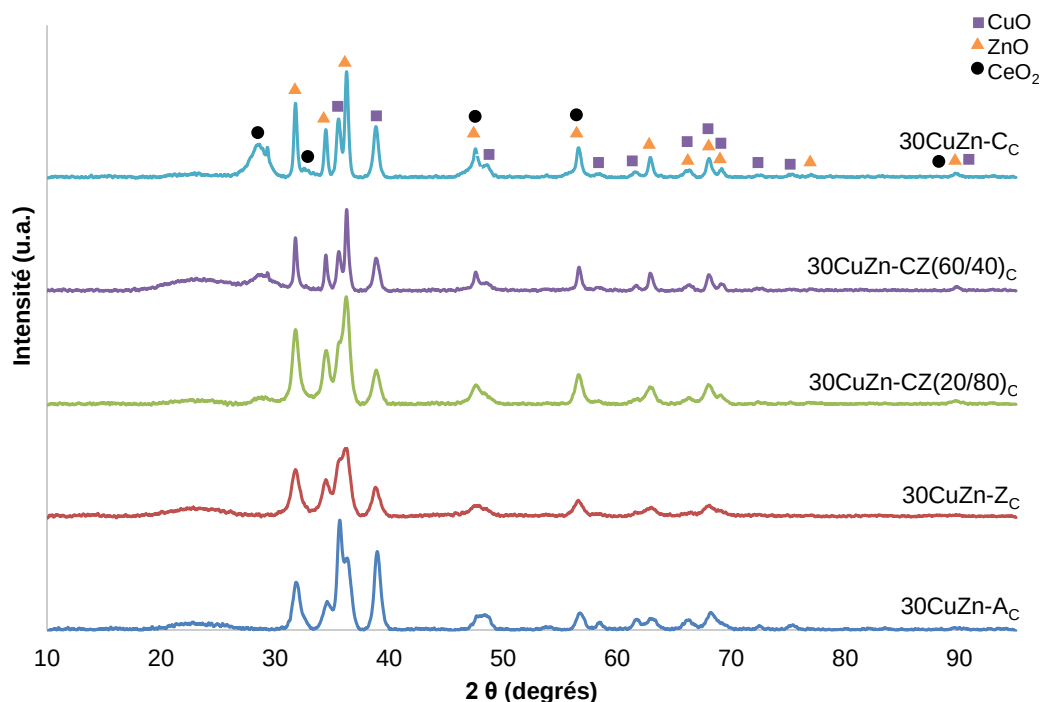


Figure 2 - Diffractogrammes des catalyseurs frais de différents supports

Le catalyseur contenant de la cérine montre clairement une augmentation de la taille des cristallites des oxydes de cuivre et de zinc, ce qui est en accord avec les faibles surfaces spécifiques et les faibles surfaces de cuivre obtenues précédemment. Ainsi, avec l'augmentation de la teneur en zircone des catalyseurs 30CuZn-CZ(60/40)_C et 30CuZn-CZ(20/80)_C, l'effet bénéfique de la zircone sur la taille des cristallites apparaît à nouveau.

¹⁶ H. Jeong et al., *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* 106 (2012) 435–443.

Tableau 4 - Taille des cristallites et paramètre de maille (a) des différents oxydes des catalyseurs frais de différents supports (n.d. = non déterminé)

Catalyseur	Taille des cristallites (nm)			a (Å)
	CuO	ZnO	CeO ₂	CeO ₂
30CuZn-A _C	12,5	9,6	/	/
30CuZn-Z _C	10,2	9,7	/	/
30CuZn-CZ(20/80) _C	10,6	12,4	n.d.	5,36
30CuZn-CZ(60/40) _C	13,5	23,7	5,9	5,36
30CuZn-C _C	15,8	22,7	4,5	5,40

Le paramètre de maille de CeO₂ est calculé à partir de la même raie de diffraction que celle utilisée pour la détermination de la taille des cristallites de CeO₂ (aux environs d'un 2θ de 28,6°) selon l'équation suivante : $a = d_{hkl} \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$ ¹⁷ en considérant le système cubique où h, k, l sont les indices de Miller et d la distance entre les plans (h k l). Afin de pouvoir conclure sur ces paramètres de maille, l'évolution du paramètre de maille en fonction de la composition en cérine dans l'oxyde mixte de cérine-zircone a été réalisée à partir de la synthèse de différents supports de cérine-zircone et est présentée Figure 3. La courbe rouge a été tracée à partir de cérine-zircone synthétisées par coprécipitation à pH constant (cf chapitre suivant IV.2.1.) et la courbe bleue à partir de cérine-zircone synthétisées par méthode pseudo sol-gel. Les deux courbes étant assez similaires et la courbe bleue contenant plus de points, c'est celle-ci qui a été utilisée pour tracer la droite de régression (en noir) et ainsi obtenir l'équation correspondante.

¹⁷ M. Guymont, Structure de la matière. Atomes, liaisons chimiques et cristallographie, Edition Cours de Chimie (2003).

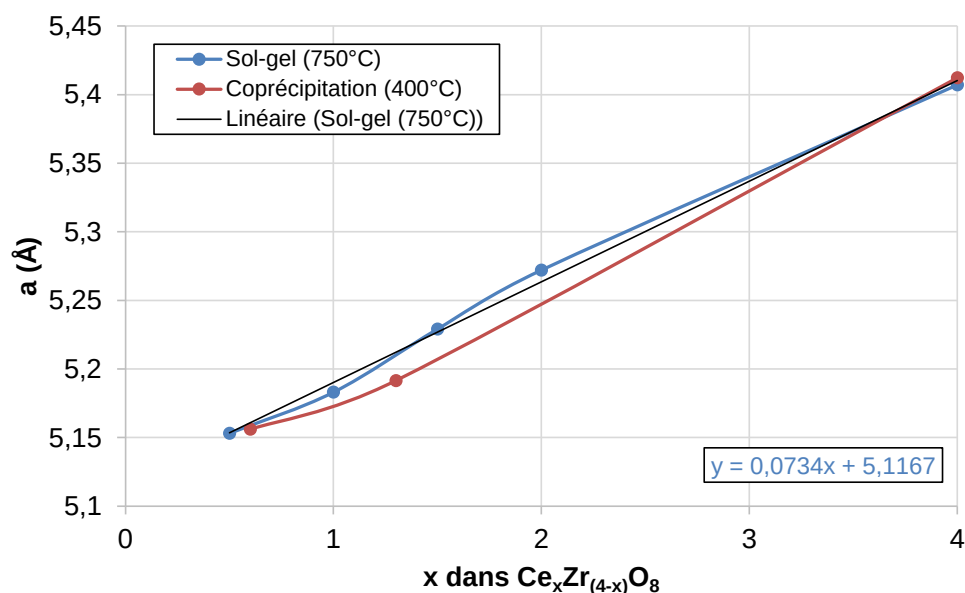


Figure 3 - Paramètre de maille pseudo cubique en fonction de la teneur en cérine de l'oxyde mixte cérine-zircone

Le paramètre de maille de la cérine du catalyseur 30CuZn-C_C est de 5,40Å et correspond donc à celui d'une cérine pure. Cependant pour les catalyseurs 30CuZn-CZ(20/80)_C et 30CuZn-CZ(60/40)_C le paramètre de maille pseudo cubique est de 5,36Å, ce qui correspond à un catalyseur à forte teneur en cérine avec un rapport cérine-zircone de 87/13. Donc pour 30CuZn-CZ(60/40)_C et 30CuZn-CZ(20/80)_C les proportions de cérine-zircone ne correspondent pas à celles attendues ce qui pourrait être expliqué par l'absence de solution de cérine-zircone. Ces résultats peuvent ainsi expliquer les caractéristiques précédentes des catalyseurs 30CuZn-CZ qui présentaient de faibles surfaces spécifiques ainsi que de faibles surfaces de cuivre. Ces catalyseurs correspondent donc plutôt, au vu des différentes caractéristiques, à une simple dilution de la zircone par de la cérine.

III.4. Tests catalytiques

L'activité du catalyseur de référence 30CuZn-A_C a été comparée aux catalyseurs 30CuZn-Z_C, 30CuZn-C_C, 30CuZn-CZ(20/80)_C et 30CuZn-CZ(60/40)_C dans le but de mieux comprendre les effets de support sur l'hydrogénation du dioxyde de carbone en méthanol. Les conditions réactionnelles utilisées pour ces tests sont identiques à celles utilisées au chapitre précédent et sont exposées au II.4.1.3.. Les détails des résultats catalytiques obtenus pour différentes températures (entre 220°C et 320°C) sous 50bar et à une VVH de 10000h⁻¹ sont présentés dans cette partie.

III.4.1. Effet de la zircone

Les résultats obtenus pour le catalyseur 30CuZn-Z_C sont détaillés dans le Tableau 5. Le catalyseur 30CuZn-Z_C voit ses conversions d'H₂ et de CO₂ augmenter avec l'augmentation de la température jusqu'à atteindre un maximum à 300°C où les conversions se stabilisent aux alentours de 10% et 27% respectivement pour H₂ et CO₂. L'effet inverse est observé pour la sélectivité en méthanol où l'augmentation de la température conduit à une diminution progressive de la sélectivité en méthanol de 41% à 220°C à 16% à 320°C au profit de la sélectivité en CO. En ce qui concerne la productivité en méthanol par masse de catalyseur, elle semble augmenter jusqu'à un maximum de 331 g_{MeOH}.kg_{cata}⁻¹.h⁻¹ à 280°C puis diminue progressivement. Cette perte de productivité est directement reliée à la perte de sélectivité en méthanol.

Tableau 5 – Résultats catalytiques à 50bar et 10000h⁻¹ des catalyseurs 30CuZn-A_C et 30CuZn-Z_C

Catalyseur	Température de réaction (°C)	Conversions (%)		Sélectivités (%)		Productivité en CH ₃ OH (g _{MeOH} .kg _{cata} ⁻¹ .h ⁻¹)
		H ₂	CO ₂	CH ₃ OH	CO	
30CuZn-A _C	240	3,4	6,5	59	41	166
	260	7,1	15,5	42	58	277
	280	8,5	19,5	37	63	311
30CuZn-Z _C	220	2,0	5,5	41	59	99
	240	6,8	14,3	45	55	283
	260	6,8	17,5	35	65	260
	280	9,8	23,2	33	67	331
	300	10,4	27,8	27	73	322
	320	9,4	26,7	16	84	193

Ces résultats pour le catalyseur 30CuZn-Z_C ont ensuite été comparés à ceux de 30CuZn-A (Tableau 5). La substitution de l'alumine par la zircone conduit à une amélioration des conversions d'H₂ et de CO₂ et plus particulièrement à 240°C, en augmentant respectivement de 3,4% et 6,5% pour 30CuZn-A_C à 6,8% et 14,3% pour 30CuZn-Z_C. Cette différence est cependant moins perceptible à plus haute température. Le catalyseur 30CuZn-Z_C présente une plus faible sélectivité en méthanol que le catalyseur 30CuZn-A_C. Cependant, le catalyseur à base de zircone montre des productivités en méthanol plus élevées que celui à base d'alumine, principalement à faibles températures, en augmentant de 166 g_{MeOH}.kg_{cata}⁻¹.h⁻¹ à

283 $\text{g}_{\text{MeOH}} \cdot \text{kg}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ à 240°C. Comme attendu, en modifiant le support, la productivité en méthanol est augmentée. Cette meilleure activité est corrélée à une plus haute surface de cuivre pour le catalyseur 30CuZn-Z_C (Tableau 3 au III.3.4.). Cet effet bénéfique de ZrO₂ par rapport à Al₂O₃ peut également être expliqué par l'implication de ZrO₂ dans l'adsorption de CO₂¹.

III.4.2. Effet de la cérine

Le détail des résultats obtenus pour le catalyseur contenant de la cérine 30CuZn-C_C est présenté dans le Tableau 6. Ce catalyseur ne montre aucune activité à faible température (240°C). Le même comportement que pour le catalyseur 30CuZn-Z_C, vis-à-vis des résultats catalytiques, est observé. Ainsi l'augmentation de la température de réaction conduit à une augmentation des conversions et une diminution de la sélectivité en méthanol. Au niveau des productivités, c'est à nouveau à 280°C que la productivité maximum est atteinte avec cette fois-ci 210 $\text{g}_{\text{MeOH}} \cdot \text{kg}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$.

Tableau 6 - Résultats catalytiques à 50bar et 10000h⁻¹ du catalyseur 30CuZn-C_C

Catalyseur	Température de réaction (°C)	Conversions (%)		Sélectivités (%)		Productivité en CH ₃ OH ($\text{g}_{\text{MeOH}} \cdot \text{kg}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)
		H ₂	CO ₂	CH ₃ OH	CO	
30CuZn-C _C	240	0,0	0,0	0	0	0
	260	3,0	7,0	46	54	143
	280	5,3	12,8	37	63	210
	300	5,7	15,5	24	76	165
	320	6,9	19,8	17	83	155

Le catalyseur 30CuZn-C_C (Tableau 6) comparé au catalyseur 30CuZn-A_C (Tableau 5) conduit à des conversions deux fois plus faibles ($X_{\text{H}_2} = 3,0\%$ et $X_{\text{CO}_2} = 7,0\%$ pour 30CuZn-C_C et $X_{\text{H}_2} = 7,1\%$ et $X_{\text{CO}_2} = 15,5\%$ pour 30CuZn-A_C) montrant ainsi un effet négatif de la substitution d'Al₂O₃ par CeO₂. Cependant aucune réelle différence n'est observée pour la sélectivité en méthanol. Comme pour les conversions, un effet négatif est obtenu pour la productivité en méthanol par masse de catalyseur faisant diminuer de 311 $\text{g}_{\text{MeOH}} \cdot \text{kg}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ pour 30CuZn-A à 210 $\text{g}_{\text{MeOH}} \cdot \text{kg}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ pour 30CuZn-C à 280°C.

III.4.3. Effet du rapport cérine/zircone

Les catalyseurs 30CuZn-CZ_C avec différents rapports CeO₂/ZrO₂ (20/80 et 60/40) présentent comme pour 30CuZn-Z_C et 30CuZn-C_C une augmentation des conversions et une diminution de la sélectivité en méthanol avec l'augmentation de la température de réaction. Cependant, en comparant les catalyseurs 30CuZn-CZ_C (Tableau 7), il apparaît que lorsque la teneur en zircone diminue les conversions d'H₂ et de CO₂ diminuent à iso température : à 280°C par exemple, X_{H2} et X_{CO2} diminuent respectivement de 7,8% à 4,4% et de 20,4% à 15% en passant d'un rapport CeO₂/ZrO₂ de 20/80 à 60/40. Concernant la sélectivité en méthanol c'est l'effet inverse qui est observé : une diminution de la teneur en zircone entraîne une augmentation de la sélectivité en méthanol de 20% pour une teneur en ZrO₂ de 80% massique à 20% pour une teneur en ZrO₂ de 40% à basse température (220°C).

Tableau 7 - Résultats catalytiques à 50bar et 10000h⁻¹ des catalyseurs 30CuZn-CZ_C

Catalyseur	Température de réaction (°C)	Conversions (%)		Sélectivités (%)		Productivité en CH ₃ OH (g _{MeOH} .kg _{cata} ⁻¹ .h ⁻¹)
		H ₂	CO ₂	CH ₃ OH	CO	
30CuZn-CZ(20/80) _C	220	0,1	1,3	20	80	13
	240	3,5	7,3	51	49	183
	260	5,3	12,7	36	64	224
	280	7,8	20,4	27	72	277
	300	9,0	23,5	23	77	262
	320	9,3	27,4	15	85	207
30CuZn-CZ(60/40) _C	220	0,8	1,4	58	42	33
	240	2,4	4,8	50	50	100
	260	4,5	9,7	41	59	166
	280	4,4	15,0	22	78	137
	300	7,1	22,8	20	80	190

Ces meilleures conversions pour les catalyseurs riches en zircone entraînent une meilleure productivité en méthanol par masse de catalyseur (Tableau 7 et Figure 4 a). La diminution de la teneur en zircone est directement corrélée à une diminution de la productivité en méthanol, ainsi le catalyseur présentant la meilleure productivité est 30CuZn-Z_C avec 331 g_{MeOH}.kg_{cata}⁻¹.h⁻¹ à 280°C. Cependant, en calculant la productivité en méthanol par surface de cuivre métallique (Figure 4 b), c'est l'effet inverse qui est observé : un effet négatif de la teneur en zircone et donc un effet bénéfique de la cérine, particulièrement à haute température

(280°C). Cet effet bénéfique de la cérine est en accord avec les observations faites dans la littérature pour la synthèse de méthanol à partir de CO/H_2 ². C'est maintenant le catalyseur 30CuZn-CZ(60/40)_C qui présente la plus haute productivité avec 53 $\text{mg}_{\text{MeOH}}\cdot\text{m}^{-2}_{\text{Cu}}\cdot\text{h}^{-1}$ à 300°C.

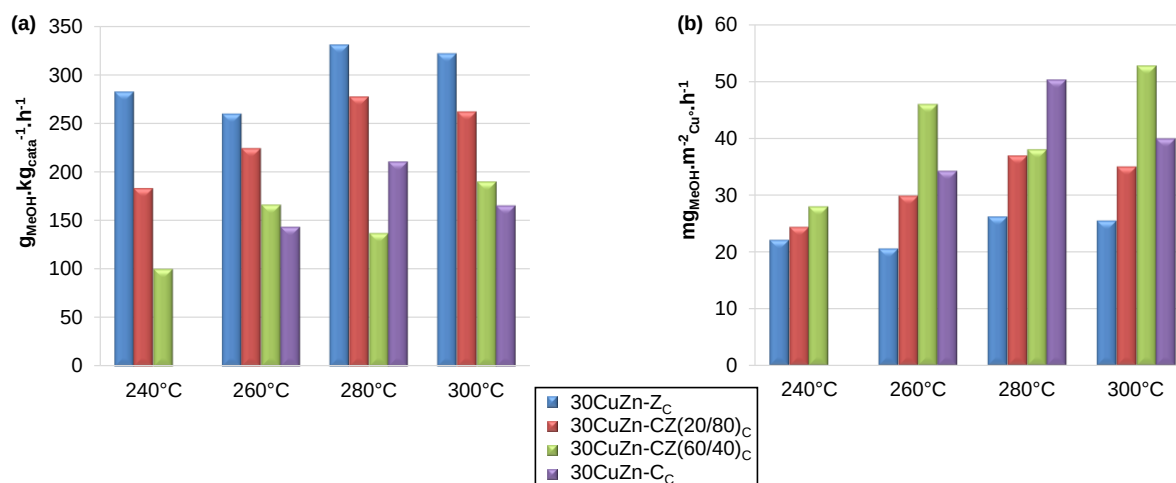


Figure 4 – Productivités en méthanol à différentes températures, 50bar et 10000h⁻¹ (a) par masse de catalyseur et (b) par surface de cuivre

Il serait donc intéressant d'augmenter la surface de cuivre des catalyseurs contenant de la cérine, pour voir s'il est ainsi possible de garder cet effet bénéfique de la cérine tout en augmentant la productivité par masse de catalyseur. Pour cela, il faudrait réussir à synthétiser les catalyseurs à base de cérine-zircone avec une solution solide $\text{Ce}_x\text{Zr}_{(4-x)}\text{O}_8$, pour pouvoir combiner les effets bénéfiques de la zircone avec ceux de la cérine. En effet, Pokrovski et al.⁴ ont étudié l'effet de la solution solide $\text{Ce}_x\text{Zr}_{(4-x)}\text{O}_8$ sur la synthèse de méthanol, et ils ont montré que l'incorporation de CeO_2 dans ZrO_2 permet d'augmenter la productivité en méthanol respectivement de 0,136 $\text{g}_{\text{MeOH}}\cdot\text{g}_{\text{cata}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ à 0,416 $\text{g}_{\text{MeOH}}\cdot\text{g}_{\text{cata}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ pour 30Cu-ZrO₂ et 30Cu-CeO₂-ZrO₂ à 250°C sous 30bar et avec $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 2$. Lachowska et al.¹⁸ ont également obtenus de meilleurs résultats avec l'incorporation de la cérine dans un catalyseur de type 65Cu-ZnO-ZrO₂ augmentant ainsi la productivité de 83 à 202 $\text{g}_{\text{MeOH}}\cdot\text{kg}_{\text{cata}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ à 220°C sous 80 bar et avec $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 3$.

¹⁸ M. Lachowska, H. Moroz, A. Kasprzyl-Mrzyk, A. Lachowski, and H. Wyzgol, *Chemik* 68 (2014) 65–68.

III.4.4. Désactivation du catalyseur

III.4.4.1. Stabilité du catalyseur au cours de la réaction

Les variations de la formation de CO au cours de la réaction ont été déterminées de la même manière qu'au Chapitre II et sont présentées Figure 5. Les fluctuations observées pour la formation de CO peuvent être expliquées par des anomalies au niveau du débit de gaz de l'étalon interne ou d'un problème lors de l'injection et ne seront donc pas prises en compte dans l'estimation de la stabilité des catalyseurs au cours de la réaction.

Le catalyseur 30CuZn-Z_C présente une bonne stabilité de la formation de CO mais montre une légère désactivation après 45 heures de réaction à 280°C. Le catalyseur 30CuZn-CZ(20/80)_C à forte teneur en zircone, montre un profil similaire mais cette fois-ci la désactivation est observée à plus haute température (320°C) et après seulement 20 heures de réaction. Le catalyseur 30CuZn-CZ(60/40)_C contenant moins de zircone, semble être le catalyseur présentant la meilleure stabilité au cours du temps quelle que soit la température de réaction. Le catalyseur 30CuZn-C_C à base de cérine pure montre également une bonne stabilité mais présente une diminution de la formation de CO au cours du temps beaucoup plus marquée et précoce que pour 30CuZn-Z_C et 30CuZn-CZ(20/80)_C, traduisant une désactivation plus importante du catalyseur.

Au vu de ces résultats, un effet négatif des catalyseurs contenant de la zircone seule ou de la cérine est relevé pour la désactivation des catalyseurs au cours du temps. Cependant, le catalyseur 30CuZn-CZ(60/40)_C contenant à la fois de la cérine et de la zircone ne présente plus cette désactivation. Ainsi, ces résultats confirment la nécessité de synthétiser des catalyseurs contenant une solution solide $Ce_xZr_{(4-x)}O_8$ pour pouvoir allier les effets bénéfiques de la zircone avec ceux de la cérine. Ces différents catalyseurs semblent cependant présenter une moins bonne stabilité dans le temps que le catalyseur de référence 30CuZn-A_C (Chapitre II).

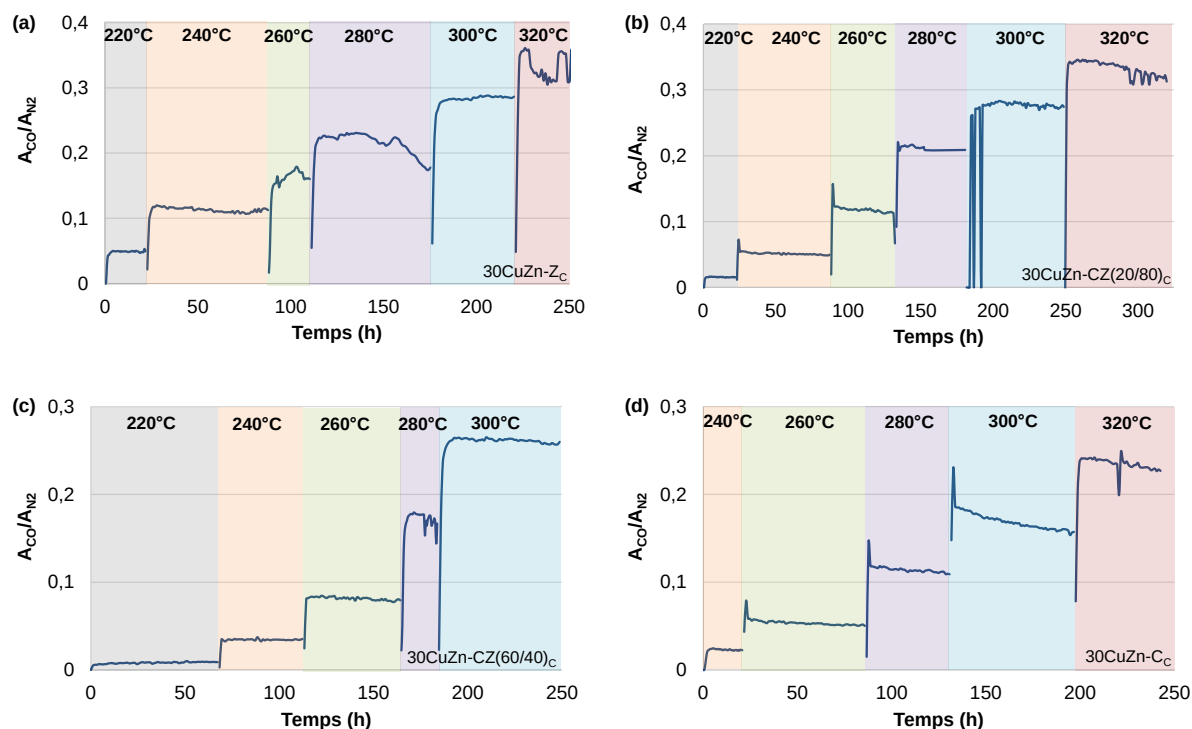


Figure 5 - Variations de la formation de CO au cours de la réaction pour (a) 30CuZn-Z_C, (b) 30CuZn-CZ(20/80)_C, (c) 30CuZn-CZ(60/40)_C et (d) 30CuZn-C_C

III.4.4.2. Réoxydation Cu⁰ et frittage du cuivre

Les échantillons après test ont été analysés par DRX et comparés aux échantillons avant test afin de déterminer si Cu⁰ peut se réoxyder partiellement en CuO au cours de la réaction. Les diffractogrammes sont présentés dans la Figure 6. Comme pour le catalyseur 30CuZn-A_C (Chapitre II), les échantillons ont également été analysés par DRX après un prétraitement réducteur à 300°C afin de déterminer si la réduction de l'oxyde de cuivre en Cu⁰ est bien complète. Les diffractogrammes résultants ne sont pas présentés ici mais montrent tous uniquement la présence des raies de diffraction correspondant au cuivre métallique, aucune raie de l'oxyde de cuivre n'est détectée permettant ainsi de conclure que comme pour 30CuZn-A_C, la réduction de l'oxyde de cuivre de ces catalyseurs est complète.

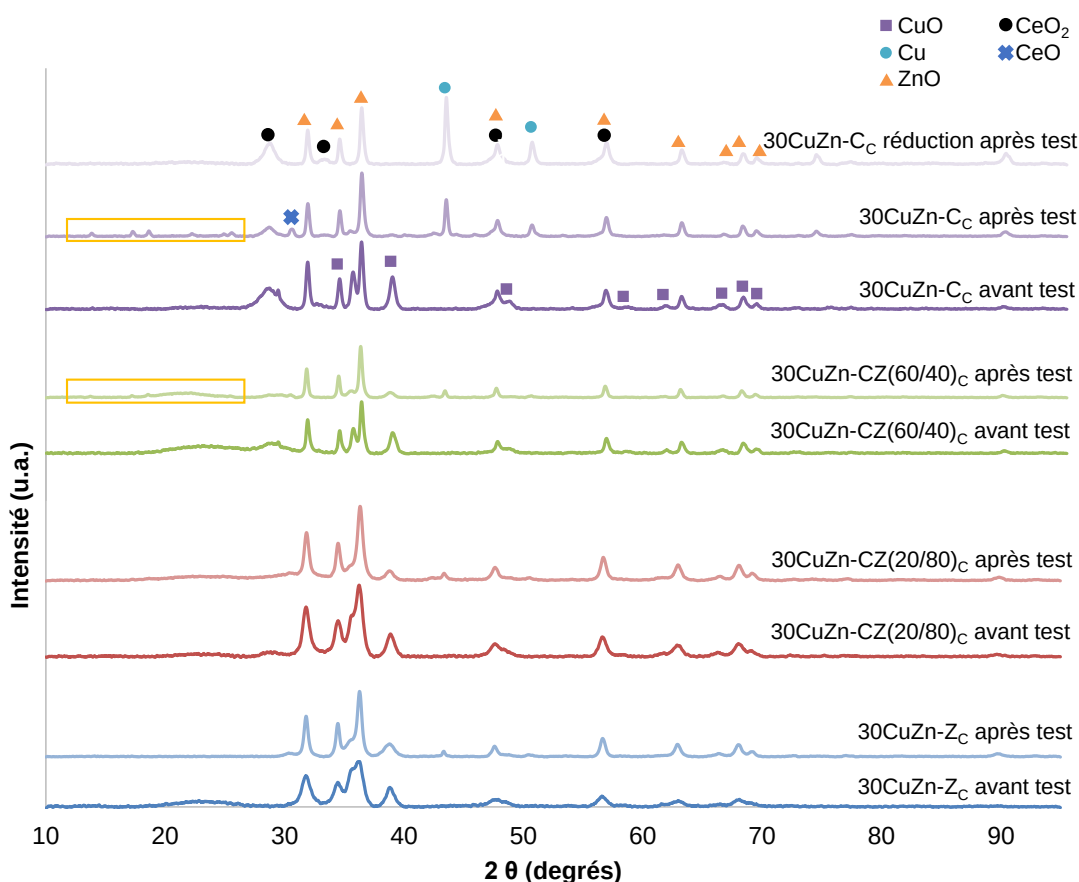


Figure 6 – Diffractogrammes des catalyseurs après différentes étapes

Les diffractogrammes des catalyseurs après test présentent les raies correspondant à Cu^0 mais également à CuO pour tous les catalyseurs. Il semble donc à nouveau (Chapitre II), que l'atmosphère réactionnelle réductrice ne soit pas suffisante pour empêcher l'oxydation de Cu^0 en CuO au cours de la réaction.

Cependant, l'intensité des raies de Cu^0 est beaucoup plus importante que celle des raies de CuO pour le catalyseur 30CuZn-Cc . Tandis que pour 30CuZn-Zc , l'intensité des raies de CuO est nettement plus marquée que celle de Cu^0 . Des diffractogrammes similaires à celui de 30CuZn-Zc ont été obtenus pour les catalyseurs contenant à la fois de la cérine et de la zircone, $30\text{CuZn-CZ}(20/80)_c$ et $30\text{CuZn-CZ}(60/40)_c$. Cette forte intensité pour les raies de l'oxyde de cuivre est donc corrélée à la présence de zircone dans le catalyseur.

Une autre différence entre le catalyseur à base de cérine (30CuZn-Cc) et celui à base de zircone (30CuZn-Zc) est observée. En effet le catalyseur 30CuZn-Cc présente des raies situées à des 2θ compris entre 13° et 27° (encadrés jaune Figure 6) qui sont également présentes sur le catalyseur $30\text{CuZn-CZ}(60/40)_c$ mais avec une intensité beaucoup plus faible. Les catalyseurs

30CuZn-CZ(20/80)_C et 30CuZn-Z_C ne présentent aucune de ces raies, suggérant que ces raies correspondent à un composé contenant de la cérine. De plus après avoir effectué un traitement réducteur à 300°C sur l'échantillon 30CuZn-C_C après test, ces raies ont disparu du diffractogramme, laissant donc supposer que ces raies correspondent à des oxydes mixtes à base de cérine ou des carbonates de cérium qui ont pu se former au cours de la réaction.

La taille des cristallites de Cu⁰, CuO, ZnO et CeO₂ exposée dans le Tableau 8 a été déterminée de la même manière qu'au Chapitre II et III.3.5..

Tableau 8 – Taille des cristallites des catalyseurs avant et après test catalytique

Catalyseur	Conditions	Taille des cristallites (nm)			
		Cu ⁰	CuO	ZnO	CeO ₂
30CuZn-Z _C	Avant test	/	10,2	9,7	/
	Après test	29,4	8,2	15,5	/
30CuZn-CZ(20/80) _C	Avant test	/	10,6	12,4	n.d.
	Après test	22,5	11,5	17,6	n.d.
30CuZn-CZ(60/40) _C	Avant test	/	13,5	23,7	5,9
	Après test	29,6	11,1	28,8	6,9
30CuZn-C _C	Avant test	/	15,8	22,7	4,5
	Après test	28,3	14,8	26,8	8,6

Pour estimer le frittage des particules de cuivre, la taille des cristallites de CuO avant test a été comparée à celle de Cu⁰ après test. La taille des cristallites de cuivre augmente clairement de plus de 10 nm après test. La taille de Cu⁰ étant par nature plus petite que celle de CuO, une augmentation de la taille des cristallites de cuivre due au frittage lors de la réaction est donc clairement observée pour tous les catalyseurs. Cette augmentation est cependant moins importante pour le catalyseur 30CuZn-CZ(20/80)_C où la taille des cristallites passe de 10,6 nm avant test à 22,5 nm après test. Ce qui confirme à nouveau un effet bénéfique du couple cérine/zircone (comme au III.4.4.1.) sur la désactivation des catalyseurs.

Le support (ZnO et CeO₂) subit également un effet de frittage lors de la réaction, la taille des cristallites de ZnO par exemple augmente d'environ 5 nm après réaction catalytique. La taille des cristallites de CuO produit par réoxydation de Cu⁰ après test est en moyenne similaire à celle de CuO avant test pour l'ensemble des catalyseurs.

Ces catalyseurs semblent donc avoir une sensibilité au frittage plus ou moins similaire et du même ordre de grandeur que pour le catalyseur 30CuZn-A_C (cf Chapitre II). Les catalyseurs à base de cérine/zircone semblent cependant être les moins sensibles à la désactivation du catalyseur que ce soit au niveau de la stabilité de la réaction ou du frittage des particules de cuivre. C'est notamment le catalyseur 30CuZn-CZ(60/40)_C qui a présenté les meilleures productivités en méthanol par surface de cuivre (III.4.3.).

III.5. Etude pH de précipitation

Afin de comprendre les différences de caractéristique, en particulier celles concernant les surfaces BET et les surfaces de cuivre métallique mais aussi l'absence de formation de la solution solide de cérine-zircone, une étude sur la préparation des catalyseurs a été réalisée. Cette étude porte plus précisément sur les pH de précipitation des différents sels métalliques. Il faut cependant rappeler que lors de la coprécipitation (détaillée au Chapitre II), le pH de la solution des cations métallique est proche de 0. Le pH est ensuite augmenté progressivement par l'ajout de carbonates de sodium (pH ≈ 12) jusqu'à l'obtention d'un pH compris entre 6 et 6,5. Les résultats des pH de précipitation sont présentés dans la Figure 7 et montre l'ordre de précipitation suivant : $\text{ZrOCO}_3 < \text{Al}_2(\text{CO}_3)_3 < \text{CuCO}_3 < \text{ZnCO}_3 < \text{Ce}(\text{CO}_3)_{1,5}$.

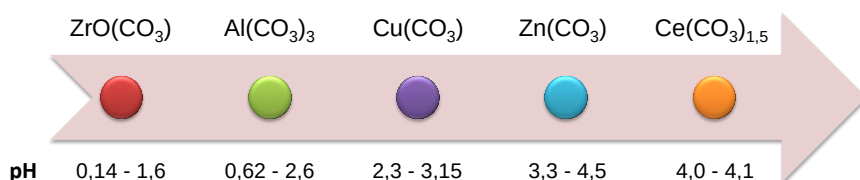


Figure 7 - pH de précipitation des carbonates métalliques

Pour la synthèse du catalyseur 30CuZn-C_C, CuCO_3 précipite à un pH inférieur à celui de $\text{Zn}(\text{CO}_3)$ et $\text{Ce}(\text{CO}_3)_{1,5}$ et précipite donc en premier sans aucun support. A l'inverse, pour 30CuZn-Z_C c'est le support ZrOCO_3 qui précipite en premier suivi du CuCO_3 qui peut ainsi précipiter sur ZrCO_3 . Le même constat est fait pour 30CuZn-A_C où CuCO_3 précipite sur le support $\text{Al}(\text{CO}_3)_3$. Tous ces résultats expliquent une meilleure dispersion et surface de cuivre ainsi qu'une meilleure surface spécifique pour 30CuZn-Z_C et 30CuZn-A_C comparé à 30CuZn-C_C. Pour les catalyseurs 30CuZn-CZ_C, les carbonates ZrOCO_3 et $\text{Ce}(\text{CO}_3)_{1,5}$ ne précipitent pas simultanément ce qui explique l'absence de la solution solide $\text{Ce}_x\text{Zr}_{(4-x)}\text{O}_8$.

III.6. Conclusions

L'effet du support sur la synthèse de méthanol produit par hydrogénation du dioxyde de carbone a été étudié et il s'est avéré que l'alumine n'est pas le support qui permet d'obtenir les meilleures caractéristiques et réactivités.

Un effet bénéfique de la zircone a été observé sur les surfaces de cuivre, les surfaces spécifiques ainsi que sur les résultats catalytiques et en particulier sur la productivité en méthanol par masse de catalyseur. Cet effet est d'autant plus marqué que la teneur en zircone est élevée. La meilleure productivité par masse de catalyseur a donc été obtenue pour 30CuZn-Z_C avec 331 g_{MeOH}.kg_{cata}⁻¹.h⁻¹ à 280°C sous 50bar et 10000h⁻¹.

Contrairement à la zircone, l'augmentation de la teneur en cérine a un effet négatif sur les surfaces de Cu, sur les conversions d'H₂ et de CO₂ ainsi que sur la productivité en méthanol par masse de catalyseur. Cependant un effet bénéfique a été observé sur la productivité en méthanol par surface de cuivre. Ainsi, 50 mg_{MeOH}.m⁻²_{Cu}.h⁻¹ ont été formés pour 30CuZn-C_C à 280°C sous 50bar et 10000h⁻¹. Cette productivité s'avère d'ailleurs très proche de la meilleure productivité par surface de cuivre qui a été obtenue pour 30CuZn-CZ(60/40)_C avec 53 mg_{MeOH}.m⁻²_{Cu}.h⁻¹ à 300°C sous 50bar et 10000h⁻¹.

Afin de combiner les effets bénéfiques de la zircone et de la cérine des catalyseurs 30CuZn-CZ_C ont été synthétisés. Cependant malgré des caractéristiques et une réactivité catalytique encourageante, ces catalyseurs n'ont pas surpassé 30CuZn-Z_C. Ces résultats ont été expliqués par le fait que la solution solide Ce_xZr_(4-x)O₈ n'a pas été formée. Dans la suite des travaux la méthode de synthèse a été optimisée pour synthétiser des catalyseurs avec cette solution solide mais également des catalyseurs 30CuZn-Z et 30CuZn-C encore plus performants.

Pour se faire, une étude sur la préparation des catalyseurs et plus particulièrement sur les pH de précipitation des carbonates métalliques a été réalisée. Au vu des résultats obtenus, la méthode de synthèse utilisée semble finalement être une précipitation successive et non pas une coprécipitation. C'est pourquoi, certaines modifications doivent être faites au niveau de la synthèse et plus particulièrement dans le but d'avoir un pH constant tout au long de la synthèse.

Ce pH devra être supérieur à 4,5 pour permettre une précipitation simultanée de tous les sels afin d'obtenir une réelle coprécipitation. Avec ce meilleur contrôle de la préparation des catalyseurs, une meilleure interface Cu/ZnO et Cu/support est attendue ainsi que la formation de la solution solide de cérine-zircone.

Chapitre IV

Optimisation du mode de synthèse des catalyseurs

IV.1. Introduction

Le chapitre précédent a permis d'étudier l'effet du support sur la synthèse de méthanol en substituant le support classique en alumine par de la zircone, de la cérine et de la cérine-zircone. Ces catalyseurs se sont révélés être prometteurs et plus efficaces que $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$. Cependant, en étudiant les pH de précipitation des carbonates métalliques, il a été constaté que la méthode de synthèse utilisée pour ces catalyseurs n'est pas idéale. Dans ce chapitre sera présentée l'optimisation de la méthode de synthèse en modifiant certains paramètres de préparation et en particulier en maintenant le pH constant tout au long de la réaction afin de bien coprécipiter tous les sels. Une amélioration des propriétés physico-chimiques des catalyseurs telles que la dispersion du cuivre et l'homogénéité des compositions est attendue.

Pour cela, deux méthodes de synthèse seront réalisées à pH constant (entre 6 et 6,5). Une synthèse classique en mode discontinu (batch) par coprécipitation à pH constant pour voir l'influence directe du bon contrôle du pH sur les caractéristiques et les réactivités catalytiques, et une synthèse par coprécipitation en continu sous forme de gouttelette qui a pour but d'améliorer l'homogénéité et la répétabilité des synthèses de catalyseurs tout en gardant constant le pH.

Tout d'abord ces deux modes de synthèse seront utilisés pour la préparation de catalyseurs de type CuO-ZnO-ZrO_2 , afin de déterminer si ces nouvelles méthodes de synthèse permettent d'améliorer le catalyseur 30CuZn-Z, qui s'était avéré le plus performant au chapitre précédent. Une étude de ces catalyseurs en microscopie électronique à transmission sera également détaillée afin de comprendre les différences morphologiques induites par chacune de ces deux synthèses à pH constant.

La coprécipitation à pH constant sera ensuite utilisée afin de préparer des catalyseurs à base de cérine de type CuO-ZnO-CeO_2 et $\text{CuO-ZnO-CeO}_2\text{-ZrO}_2$. L'influence du rapport cérine-zircone sera à nouveau discuté.

Le catalyseur 30CuZn-Z synthétisé par coprécipitation en continu sera ensuite utilisé afin d'étudier l'influence de la modification de différents paramètres de synthèse sur les caractéristiques et la réactivité catalytique. Ainsi, le catalyseur 30CuZn-Z_G sera préparé avec différents pH et différentes tailles de zone de coprécipitation.

La réactivité d'une partie de ces catalyseurs en hydrogénation du dioxyde de carbone en méthanol selon les conditions définies au Chapitre II (une pression de 50bar et une VVH de 10000h⁻¹) sera présentée. Les résultats seront comparés à ceux obtenus avec les catalyseurs de composition identique présentés au chapitre précédent.

IV.2. Synthèse

La méthode batch de coprécipitation à pH constant est une coprécipitation réalisée à l'aide d'une solution d'eau distillée de pH contrôlé¹ où les nitrates sont ajoutés en continu et où la solution de carbonate de sodium est utilisée pour réguler le pH tout au long de la réaction^{2,3}.

La méthode de coprécipitation en continu a été inspirée par l'utilisation de micromélangeur⁴ ou de microémulsion⁵ pour pallier les problèmes de répétabilité et d'homogénéité des solutions et des conditions durant la coprécipitation classique. Cette méthode en continu repose sur la formation de gouttelettes constituées par les réactifs entraînés par un fluide vecteur non miscible⁶. Ces gouttelettes sont plus précisément formées par la fusion de deux gouttelettes contenant chacune une des solutions aqueuses de départ^{7,8}, dans notre cas la solution de nitrate et la solution de l'agent précipitant. Lors de la fusion de ces solutions, la coprécipitation a lieu, permettant ainsi d'avoir le même environnement et les mêmes conditions (pH et température) pour chaque gouttelette durant la coprécipitation, conduisant à de meilleures répétabilité et homogénéité.

Tous les catalyseurs ainsi synthétisés respectent la même composition que les catalyseurs présentés dans les Chapitre II et III, à savoir : 30% massique de Cu (soit 37,5% massique de CuO), 41% massique de ZnO et 21,5% massique de support.

¹ G. Prieto, K. P. De Jong, P. E. De Jongh, K. P. de Jong, and P. E. de Jongh, *Catalysis Today* 215 (2013) 142–151.

² C. Kiener, M. Kurtz, H. Wilmer, C. Hoffmann, H.-W. Schmidt, J.-D. Grunwaldt, M. Muhler, and F. Schüth, *Journal of Catalysis* 216 (2003) 110–119.

³ C. Baltes, S. Vukojević, and F. Schüth, *Journal of Catalysis* 258 (2008) 334–344.

⁴ M. Schur, B. Bems, A. Dassenoy, I. Kassatkine, J. Urban, H. Wilmes, O. Hinrichsen, M. Muhler, and R. Schlögl, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* 42 (2003) 3815–3817.

⁵ S. Köhl, M. Friedrich, M. Armbrüster, and M. Behrens, *Journal of Materials Chemistry* 22 (2012) 9632–9638.

⁶ H. Song, D. L. Chen, and R. F. Ismagilov, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* 45 (2006) 7336–7356.

⁷ K. I. Sotowa, K. Irie, T. Fukumori, K. Kusakabe, and S. Sugiyama, *Chemical Engineering & Technology* 30 (2007) 383–388.

⁸ S.-Y. Teh, R. Lin, L.-H. Hung, and A. P. Lee, *Lab on a chip* 8 (2008) 198–220.

IV.2.1. Coprécipitation batch à pH constant

La coprécipitation batch à pH constant (Figure 1) est basée sur la synthèse par coprécipitation présentée au Chapitre II (II.2.2.) mais est réalisée dans une solution d'eau distillée de pH contrôlé pour avoir un pH constant de 6-6,5 tout au long de la synthèse.

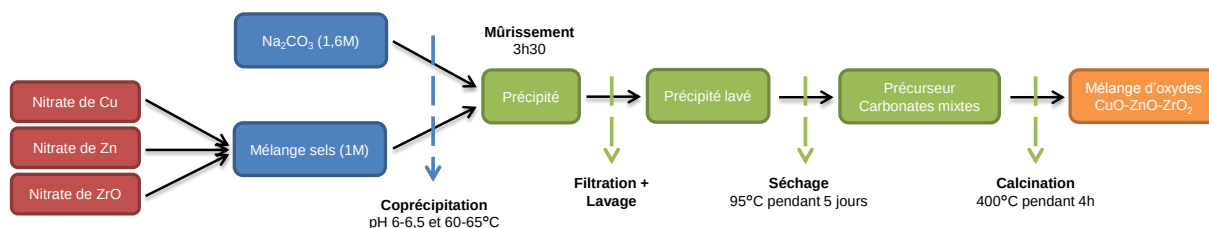


Figure 1 - Schématisation de la méthode de coprécipitation à pH constant pour le catalyseur CuO-ZnO-ZrO₂

Afin de préparer 4g de catalyseur, de l'eau distillée (100mL) est agitée et chauffée à 60-65°C au bain marie. Une fois la température atteinte le pH est ajusté à l'aide d'acide nitrique et d'une solution de carbonate de sodium (1,6M) jusqu'à un pH de 6-6,5. Une solution de nitrate (mélange de nitrate de cuivre, nitrate de zinc et nitrate de zirconium ; 1M) est ensuite ajoutée au goutte à goutte en parallèle de la solution de carbonate de sodium (1,6M) permettant la régulation du pH à 6-6,5. Le pH et la température sont contrôlés tout au long de la synthèse à l'aide d'un testeur de pH et de température étanche HANNA instrument HI-207. A la fin de la réaction 45mL de solution de nitrate et 32mL de solution de carbonate de sodium ont été utilisés conduisant à un rapport molaire carbonates/cations métalliques de 1,13. Le précipité ainsi formé est laissé dans les eaux mères et est mûri dans le bain marie sans agitation et sans chauffage pendant 3h30. Le précipité est ensuite filtré et lavé avec 1,5L d'eau distillée à l'aide d'une pompe à vide, puis séché à l'étuve à 95°C pendant 5 jours. Le solide ainsi obtenu est calciné à 400°C pendant 4h sous air avec une rampe de montée en température de 2°C/min.

IV.2.2. Coprécipitation en continu

La coprécipitation en continu est réalisée à l'aide d'un système microfluidique (Figure 2) mis en place par l'équipe du Pr. Christophe Serra⁹ au sein de l'ICPEES.

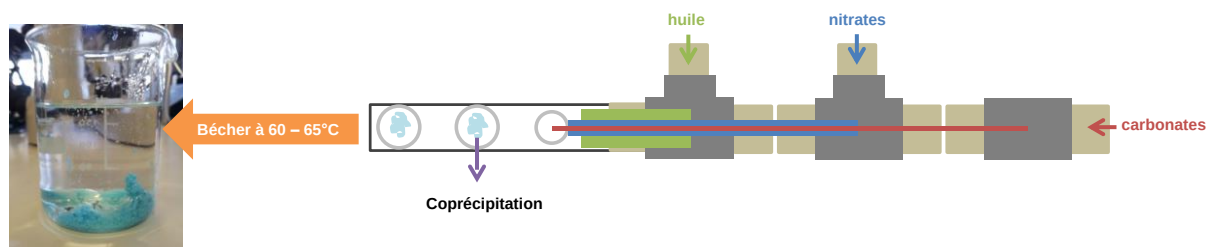


Figure 2 - Schématisation de la méthode de coprécipitation en continu

Ce système est constitué d'un capillaire central (d_{int} 50 μm et d_{ext} 150 μm) contenant une solution de carbonate de sodium (1,6M) entouré d'un capillaire de plus grand diamètre (d_{int} 250 μm et d_{ext} 365 μm) contenant une solution de nitrate (mélange de nitrate de cuivre, nitrate de zinc et nitrate de zirconium ; 1M). Les solutions sont délivrées à débits constants (débit de la solution de nitrate fixée à 20 $\mu\text{L}.\text{min}^{-1}$ permettant la synthèse de 100mg de catalyseur par heure) à travers les capillaires à l'aide de micropompes. Un flux d'huile de silicone (0,9 $\text{mL}.\text{min}^{-1}$) de viscosité contrôlée (500 cSt) est ajouté pour permettre, par cisaillement, la formation dans le tube externe (d_{int} 1,7mm) de la gouttelette générée par la fusion d'une gouttelette de solution de nitrates avec une gouttelette d'agent précipitant. La coprécipitation a donc lieu dans cette gouttelette est le pH est identique pour chaque gouttelette. Afin de maintenir le pH dans la même gamme que pour les autres méthodes de coprécipitation, le pH des solutions de nitrates et de Na_2CO_3 est ajusté à chaque début de synthèse afin d'obtenir un pH compris entre 6 et 6,5 lors de la fusion de ces deux solutions dans les proportions appropriées. L'observation de la formation des gouttelettes est effectuée à l'aide d'un microscope optique Motic SMZ-171 et la mesure des tailles de gouttelettes est déterminée par le logiciel Motic Image Plus 2.0. Les gouttelettes ainsi formées tombent alors dans un béccher chauffé à 60-65°C à l'aide d'un bain marie. Après réaction, le précipité ainsi formé est mûri dans le bain marie sans chauffage pendant la nuit. La phase aqueuse contenant le précipité est ensuite séparée de l'huile de silicone par extraction à l'éther de pétrole puis le précipité est filtré et lavé avec 1,5L d'eau distillée à l'aide d'une pompe à vide, puis séché à l'étuve à 95°C

⁹ C. Serra, N. Berton, M. Bouquey, L. Prat, and G. Hadziioannou, *Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids* 23 (2007) 7745–50.

pendant 5 jours. Le solide ainsi obtenu est calciné à 400°C pendant 4h sous air avec une rampe de montée en température de 2°C/min.

IV.3. Etude de la modification des paramètres de préparation

IV.3.1. Effet de la méthode de synthèse

Le catalyseur 30CuZn-Z a été synthétisé par coprécipitation batch à pH constant et par coprécipitation en continu puis a été comparé au catalyseur correspondant discuté au chapitre précédent. Afin d'avoir une meilleure comparaison de ces trois techniques de synthèse les conditions de pH (6-6,5) et de température (60-65°C) sont identiques ainsi que le rapport molaire carbonates/cations métalliques final (1,13).

Les catalyseurs seront désignés comme suit : 30CuZn-Z_A où A représente la méthode de synthèse utilisée (C pour la coprécipitation utilisée au Chapitre III, pH pour la coprécipitation batch à pH constant et G pour la coprécipitation en continu sous forme de gouttelette).

IV.3.1.1. Caractérisation des catalyseurs

IV.3.1.1.1. Densité apparente

Les densités apparentes obtenues pour le catalyseur 30CuZn-Z préparé par trois méthodes de synthèse différentes sont exposées dans Tableau 1. Les catalyseurs 30CuZn-Z_C et 30CuZn-Z_{pH} présentent des densités apparentes similaires (environ 0,5) mais plus élevées que celle de 30CuZn-Z_G. Cette densité apparente de 0,35 est cohérente avec la méthode de coprécipitation en continu qui induit la formation de gouttelette de petite taille (environ 1 mm).

Tableau 1 - Densité apparente des catalyseurs 30CuZn-Z préparés par différentes méthodes de synthèse

Synthèse	Densité apparente
30CuZn-Z _C coprécipitation	0,54
30CuZn-Z _{pH} pH constant	0,51
30CuZn-Z _G gouttelette	0,35

IV.3.1.1.2. Diffraction des rayons X

Les structures cristallines des catalyseurs 30CuZn-Z préparés par trois méthodes de synthèse différentes sont présentées Figure 3. Les raies de diffraction correspondant aux oxydes de cuivre et de zinc (II.3.3.) sont observées pour chacun de ces trois diffractogrammes. Les raies de diffraction de l'oxyde de zirconium ne sont pas distinguées, comme déjà évoqué précédemment (III.3.5.). La raie large située à un 2θ compris entre 15° et 30° est due au verre du porte-échantillon, comme déjà évoqué précédemment (cf Chapitre II).

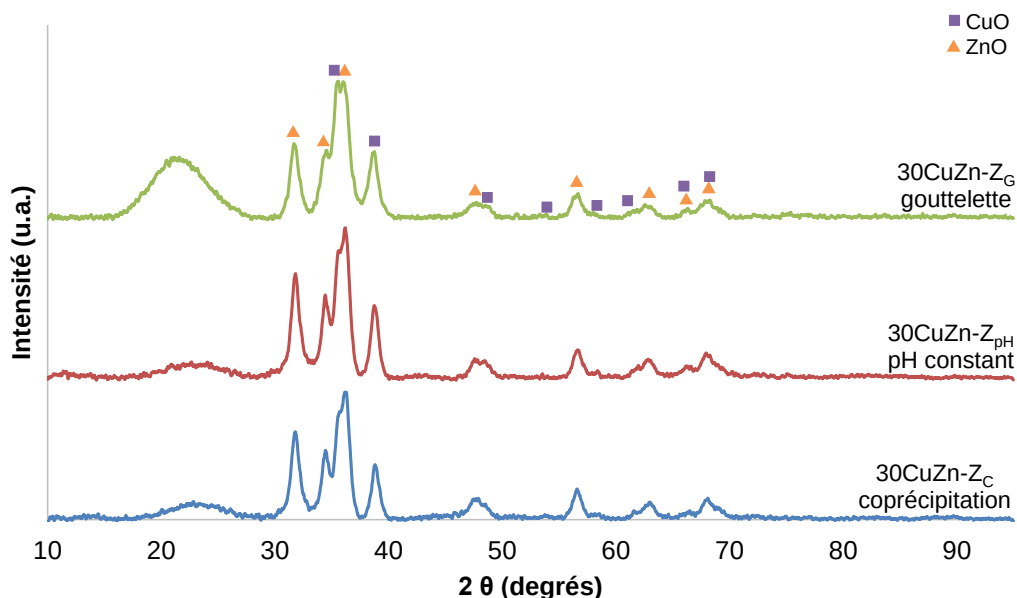


Figure 3 - Diffractogrammes des catalyseurs 30CuZn-Z préparés par différentes méthodes de synthèse

Les trois méthodes de synthèse conduisent à des diffractogrammes similaires. De plus, la taille des cristallites (Tableau 2) des oxydes de cuivre et de zinc sont du même ordre de grandeur, environ 10 nm, suggérant que la méthode de synthèse utilisée n'a pas d'effet sur la diffraction des rayons X.

Tableau 2 - Taille des cristallites de CuO et ZnO des catalyseurs 30CuZn-Z préparés par différentes méthodes de synthèse

Synthèse	Taille des cristallites (nm)	
	CuO	ZnO
30CuZn-Z _C coprécipitation	10,2	9,7
30CuZn-Z _{pH} pH constant	10,0	10,4
30CuZn-Z _G gouttelette	9,7	8,8

IV.3.1.1.3. Méthode Brunauer-Emmet-Teller

Les surfaces spécifiques et les caractéristiques des pores des catalyseurs 30CuZn-Z sont détaillées dans le Tableau 3. Les trois catalyseurs 30CuZn-Z_C, 30CuZn-Z_{pH} et 30CuZn-Z_G présentent des surfaces BET différentes selon la méthode de synthèse utilisée. Ces surfaces spécifiques diminuent cependant de manière régulière selon l'ordre suivant : 30CuZn-Z_{pH} ($79 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) > 30CuZn-Z_C ($61 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) > 30CuZn-Z_G ($40 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). La coprécipitation à pH constant (30CuZn-Z_{pH}) conduit donc à la meilleure surface BET tandis que la coprécipitation en continu conduit à la plus faible.

Tableau 3 - Résultats BET des catalyseurs 30CuZn-Z préparés par différentes méthodes de synthèse
(^asurface spécifique, ^bdiamètre moyen des pores, ^cvolume poreux)

Synthèse	S _{BET} ^a (m ² .g ⁻¹)	D _{pore} ^b (nm)	V _{pore} ^c (cm ³ .g ⁻¹)
30CuZn-Z _C coprécipitation	61	22	0,22
30CuZn-Z _{pH} pH constant	79	17	0,38
30CuZn-Z _G gouttelette	40	20	0,37

Cependant aucune corrélation de ces surfaces BET avec les caractéristiques des pores n'a été observée. Les diamètres moyens des pores sont similaires quelle que soit la méthode de synthèse utilisée (environ 20 nm), pourtant, 30CuZn-Z_{pH} et 30CuZn-Z_G, qui présentent des surfaces spécifiques différentes, montrent des volumes poreux identiques (0,37 et 0,38 cm³.g⁻¹).

IV.3.1.1.4. Réduction à température programmée

Contrairement aux TPR précédemment présentées, les profils de consommation en hydrogène en fonction de la température (Figure 4) ont été obtenus lors du prétraitement réducteur (II.3.6.) effectué avant la chimisorption de N₂O. Ainsi les températures de réduction du CuO obtenues sont plus faibles que celle observée précédemment et s'expliquent par une rampe beaucoup plus faible lors de cette réduction (1°C.min⁻¹) que lors des autres TPR (10°C.min⁻¹).

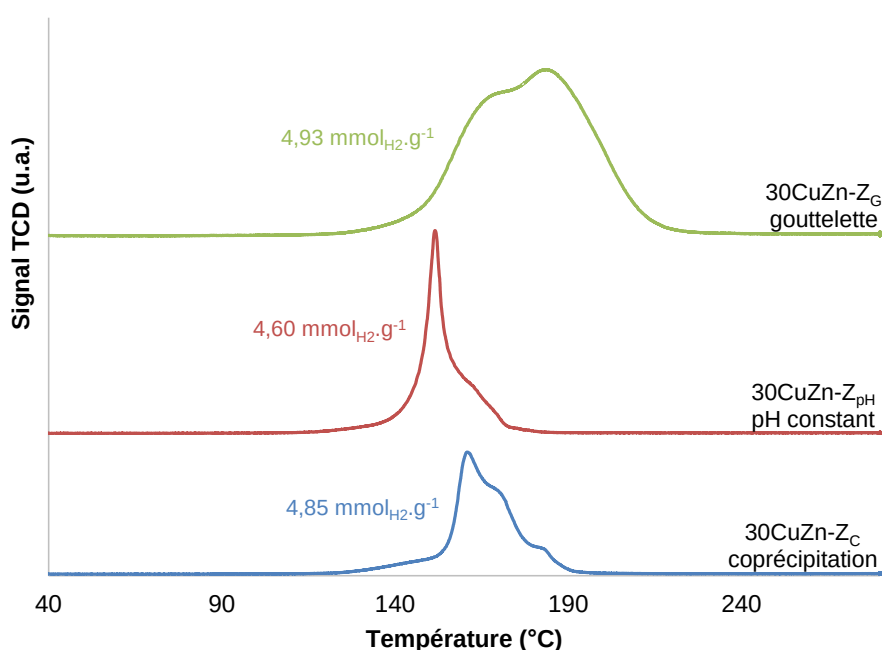


Figure 4 - Profils de réduction des catalyseurs 30CuZn-Z préparés par différentes méthodes de synthèse

Les profils de la réduction de l'oxyde de cuivre diffèrent selon la méthode de synthèse utilisée. Le catalyseur 30CuZn-Z_C présente un pic de réduction principal à 162°C suivi par deux épaulements à 171°C puis 185°C. Le catalyseur 30CuZn-Z_{pH} montre un profil similaire mais à

des températures légèrement plus faibles (premier pic à 150°C) et avec uniquement un épaulement à 165°C. Le catalyseur 30CuZn-Z_G semble cependant présenter un profil très différent avec la présence de deux pics mais qui s'étendent sur une gamme de température plus large et plus élevée (140°C à 210°C). La consommation en hydrogène théorique (4,72 mmol_{H₂}.g⁻¹) a été comparée aux valeurs obtenues pour ces catalyseurs et les pourcentages de réduction de CuO en Cu⁰ varient selon l'ordre suivant : 30CuZn-Z_G (105%) > 30CuZn-Z_C (103%) > 30CuZn-Z_{pH} (98%). Ces trois catalyseurs présentent finalement des réductibilités similaires.

IV.3.1.1.5. Chimisorption de N₂O

Les surfaces de cuivre calculées à partir des mesures de chimisorption de N₂O sont données dans le Tableau 4. La meilleure surface de cuivre métallique est obtenue pour 30CuZn-Z_G avec 14,5 m²_{Cu⁰}.g_{cata}⁻¹ qui présentait la plus faible surface BET. Les surfaces de Cu⁰ varient donc dans le sens inverse des surfaces BET présentées précédemment mais dans le même sens que la consommation en hydrogène : 30CuZn-Z_G (14,5 m².g⁻¹) > 30CuZn-Z_C (12,7 m².g⁻¹) > 30CuZn-Z_{pH} (10,5 m².g⁻¹). Ainsi la meilleure homogénéité supposée du catalyseur 30CuZn-Z_G semble conduire à une meilleure surface de cuivre métallique.

Tableau 4 - Surface de cuivre métallique des catalyseurs 30CuZn-Z préparés par différentes méthodes de synthèse

Synthèse	Surface de Cu (m ² _{Cu⁰} .g _{cata} ⁻¹)
30CuZn-Z _C coprécipitation	12,7
30CuZn-Z _{pH} pH constant	10,5
30CuZn-Z _G gouttelette	14,5

IV.3.1.1.6. Microscopie électronique en transmission

Afin de comprendre les différences morphologiques, structurales et chimiques entre les deux méthodes de synthèse à pH constant (30CuZn-Z_{pH} et 30CuZn-Z_G), des analyses en microscopie électronique en transmission (MET) ont été réalisées sur ces deux catalyseurs. L'utilisation de cette technique dans ses différents modes de fonctionnement se révèle être un outil idéal dans l'analyse de ces systèmes aussi bien pour obtenir des informations sur la morphologie du support que pour caractériser la phase active, notamment en terme de taille, distribution et interaction avec le support.

Cette étude a été menée en collaboration avec l'équipe du Pr. Ovidiu Ersen au sein du Département Surfaces et Interfaces de l'IPCMS et les analyses ont été réalisées par le Dr. Maria Girleanu (post-doctorante).

Le microscope utilisé est un microscope électronique en transmission Jeol 2100F équipé d'un canon à émission de champ fonctionnant à des tensions entre 100 et 200 kV, d'un correcteur d'aberration sphérique au niveau de la sonde électronique, ainsi que d'un détecteur de rayons X émis (spectroscopie EDX).

Les images obtenues par analyse MET conventionnelle étant des projections à deux dimensions, il est difficile de caractériser la porosité du matériau ou la localisation de la phase active en son sein. La tomographie électronique offre la possibilité de reconstruire un matériau en trois dimensions à partir de l'acquisition de séries d'images tout autour du même objet d'étude (fragment de catalyseur, par exemple). Cela permet de caractériser localement les agrégats poreux sous deux aspects: i) la taille et la distribution en taille des pores ainsi que leur morphologie ; ii) les distributions en taille et spatiale de nanoparticules dans le support de catalyseurs.

Du point de vue expérimental, la préparation des grilles pour les analyses par microscopie électronique a consisté en la dispersion dans l'éthanol de l'échantillon suivie par un broyage, un passage pendant 2 minutes dans un bain à ultrasons et finalement le dépôt d'une goutte de la solution finale sur la membrane en argent ou en cuivre de la grille MET.

Le catalyseur 30CuZn-Z_{pH} présente deux types de morphologies différentes (Figure 5). Une première zone (zone A) composée de grosses particules et une seconde zone (zone B) composée de plus petites particules. Ces images montrent clairement que l'échantillon analysé n'est pas homogène.

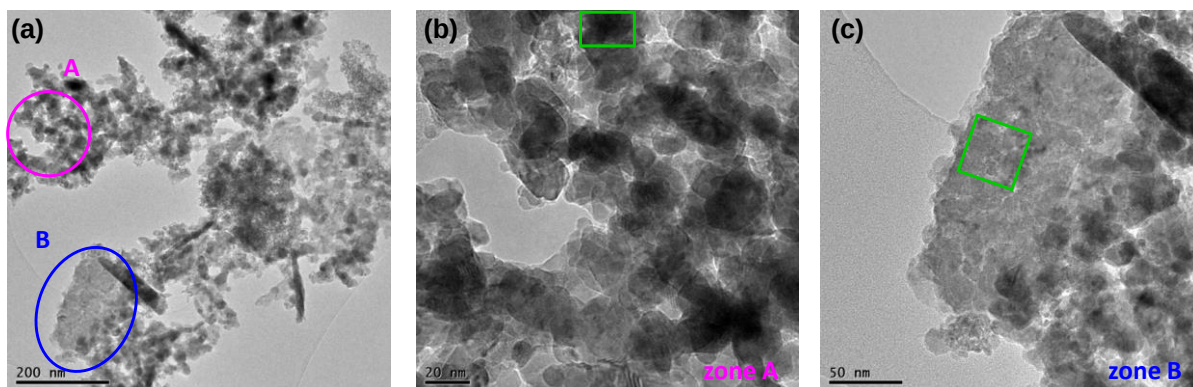


Figure 5 – Images MET en champ clair (a) de la zone 1 du catalyseur 30CuZn-Z_{pH}, (b) grandissement de la zone A et (c) grandissement de la zone B

En analysant plus spécifiquement ces deux zones en EDX (Figure 6) il est apparu que la zone A est très riche en zinc et montre également une forte teneur en cuivre mais seulement des traces de zirconium. Dans la zone B, le zirconium est présent en quantité légèrement plus grande.

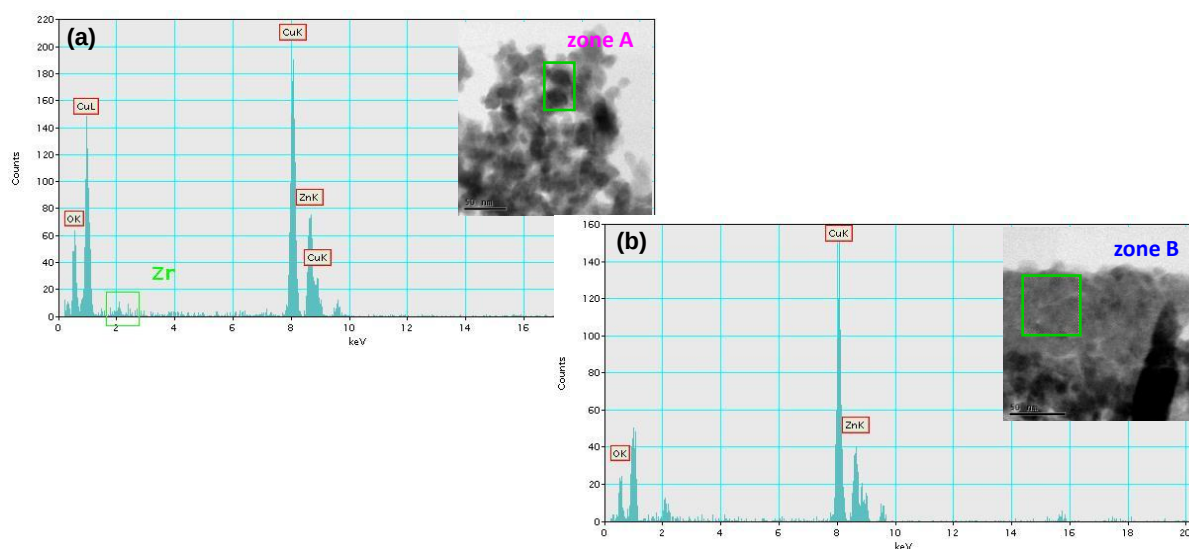


Figure 6 - Analyse EDX de la zone 1 du catalyseur 30CuZn-Z_{pH} dans deux régions marquées de carré vert sur les images STEM* champ clair (insertion) : (a) zone A riche en Zn et (b) zone B plus riche en Zr.

* microscopie électronique en transmission en mode balayage

L'analyse d'autres zones, comme la zone 2 (Figure 7), de l'échantillon montre que la zone A est majoritairement composée de zinc et de cuivre tandis que la zone B ne présente plus de zinc mais uniquement du zirconium en grande quantité et du cuivre en plus faible quantité. Ainsi il semble que la zone A soit riche en ZnO et CuO et la zone B riche en ZrO₂ et CuO mais avec toujours la présence de ZnO. La forte teneur en cuivre révélée par les spectres EDX est faussée par l'utilisation d'une grille MET en cuivre.

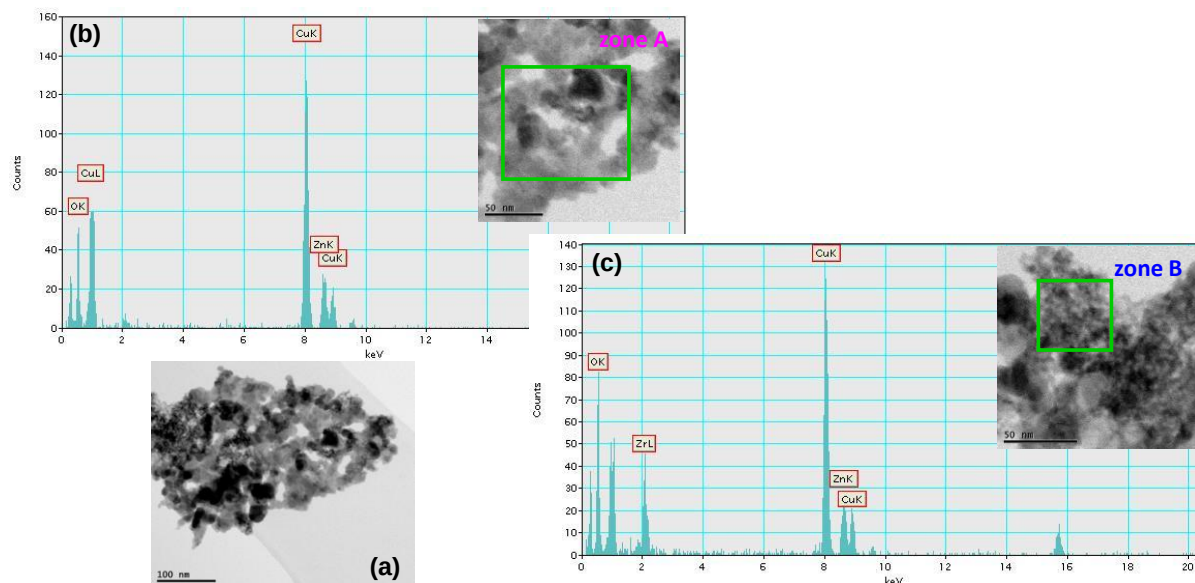


Figure 7 – (a) Image STEM champ clair et analyse EDX de la zone 2 du catalyseur 30CuZn-Zr_{PH}. Les spectres EDX ont été enregistrés dans les zones marquées de carré vert sur les images STEM champ clair (insertion) :

(b) zone A riche en Zn et (c) zone B riche en Zr

L'oxyde de cuivre est donc présent sur les deux types d'oxydes mais afin de mieux comprendre la distribution de cette phase de CuO sur les deux régions, la tomographie a été utilisée et l'analyse des coupes du volume reconstruit d'une troisième zone (Figure 8) de l'échantillon a permis de mettre en évidence une différence de distribution de CuO en fonction de la nature de la zone. Dans la zone A riche en ZnO le cuivre est plutôt localisé en surface et dans la zone B riche en ZrO₂ le cuivre est présent sous forme de plus petites particules. La taille des particules de CuO sur ces deux zones est : zone A $\approx$ 5,5 nm et zone B $\approx$ 2,4 nm.

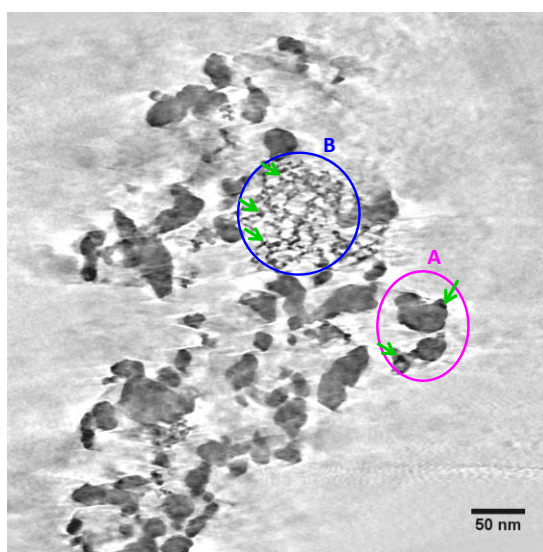


Figure 8 - Section dans le volume reconstruit de la zone 3 du catalyseur 30CuZn-Z_{pH}

Le catalyseur 30CuZn-Z_G contrairement à 30CuZn-Z_{pH} ne présente pas deux régions distinctes et semble donc plus homogène (Figure 9). En effet, la localisation des trois oxydes (CuO, ZnO et ZrO₂) les uns par rapport aux autres est nettement moins évidente que précédemment.

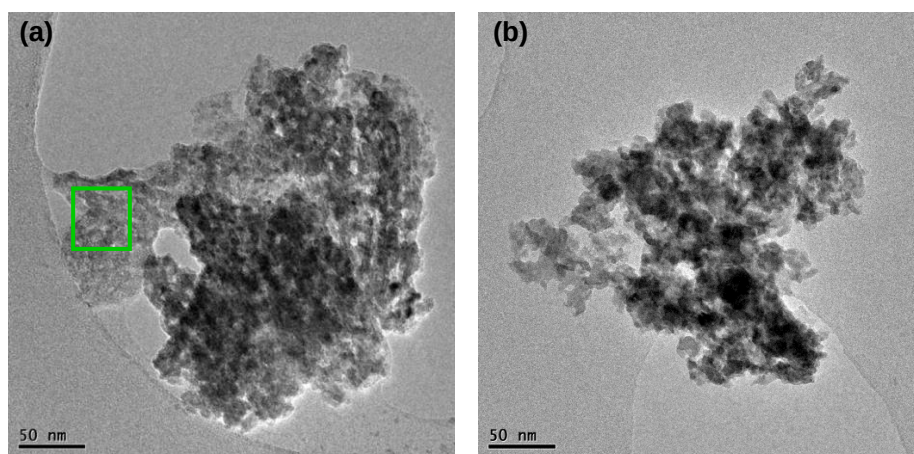


Figure 9 - Image MET en champ clair du catalyseur 30CuZn-Z_G (a) zone 1 et (b) zone 2

De plus, en analyse EDX de la zone 1 (Figure 10), il s'avère que la présence du cuivre, du zinc et du zirconium est observée quelle que soit la zone étudiée, confirmant ainsi la meilleure homogénéité du catalyseur préparé par coprécipitation en continu. La présence d'argent révélée par les spectres EDX est liée à l'utilisation d'une grille MET en argent.

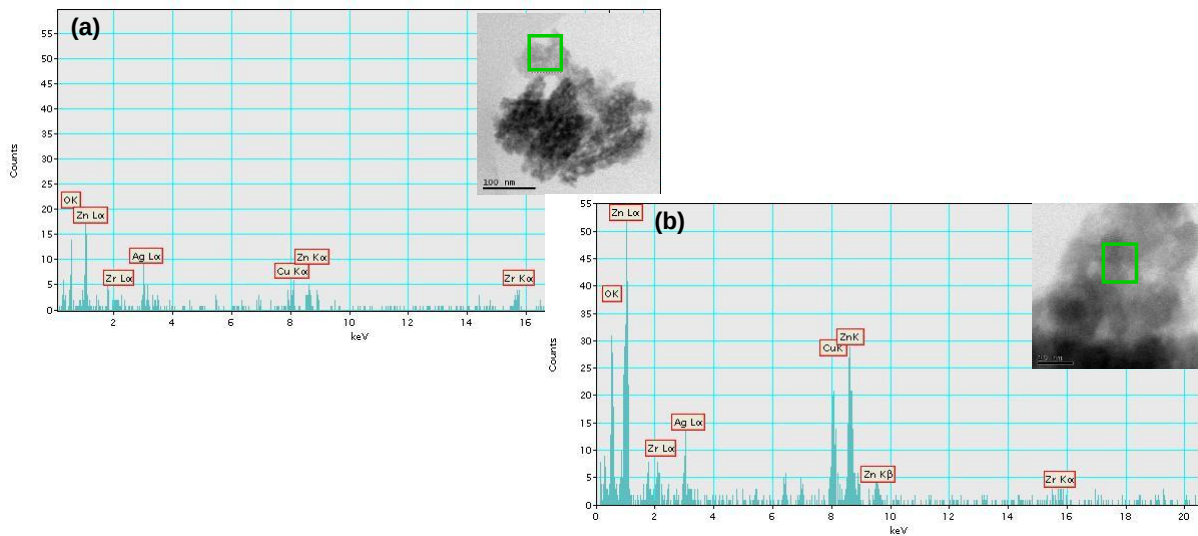


Figure 10 - Analyse EDX de la zone 1 du catalyseur 30CuZn-Z_G dans deux régions (a) et (b) marquées de carré vert sur les images STEM champ clair (insertion)

L'analyse tomographique (Figure 11) a cependant permis de mettre en évidence la présence de deux tailles de particules de CuO : environ 5,3 nm (rond rose) et 2 nm (flèche rouge), qui correspondent respectivement aux tailles précédemment observées pour la zone riche en ZnO et la zone riche en ZrO₂. Il semble donc y avoir la présence de deux morphologies différentes mais qui ne sont pas évidentes à distinguer. Il est ainsi difficile à dire si l'oxyde de zinc et la zircone sont mélangés ou si par exemple une couche de ZnO recouvre une couche de zircone.

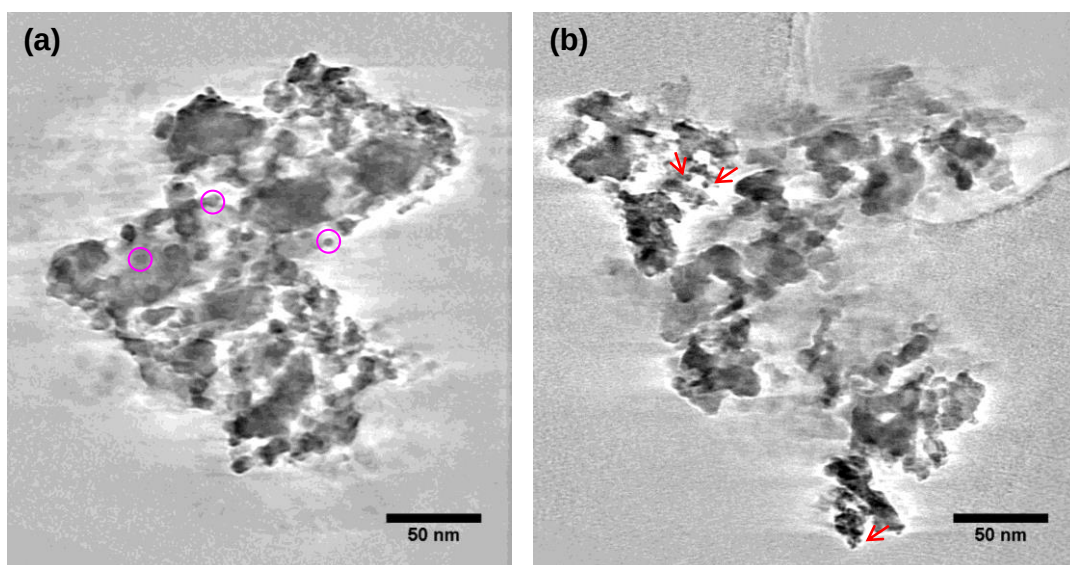


Figure 11 – Sections (a) et (b) dans le volume reconstruit de la zone 2 du catalyseur 30CuZn-Z_G

Le catalyseur 30CuZn-Z_{pH} a également été analysé après réduction. L'échantillon a tout d'abord été réduit dans les conditions définies en II.4.1.3. et a ensuite été transporté, préparé et déposé sur la grille TEM et introduit dans le microscope sous atmosphère inerte. Les zones de l'échantillon analysées présentent la même morphologie en deux régions (Figure 13) que le catalyseur 30CuZn-Z_{pH} avant réduction.

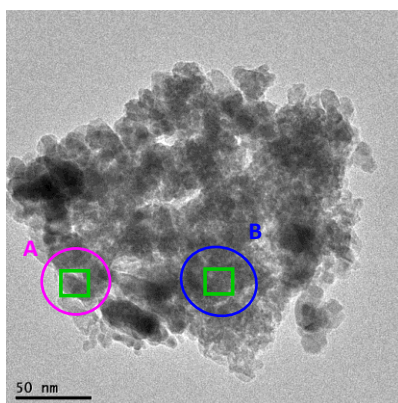


Figure 12 – Image MET en champ clair du catalyseur 30CuZn-Z_{pH} réduit

Les analyses EDX (Figure 13) ont également mis en évidence une région riche en zinc et une autre riche en zircon.

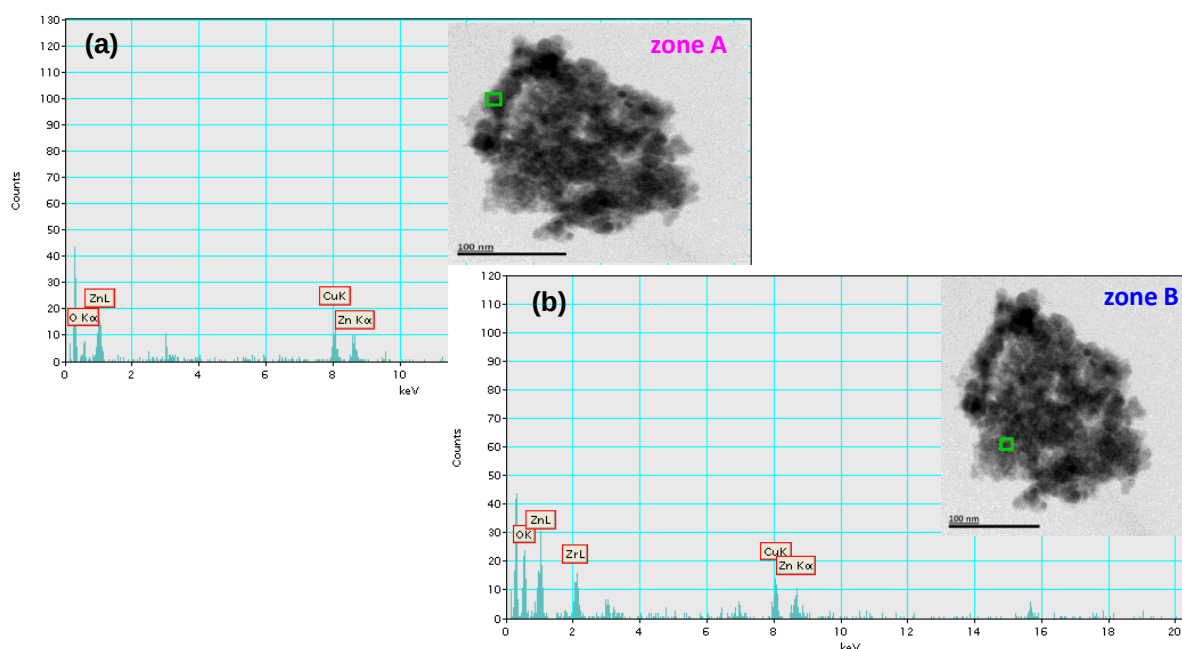


Figure 13 - Analyse EDX du catalyseur 30CuZn-Z_{pH} réduit dans deux régions marquées de carré vert sur les images STEM champ clair (insertion) : (a) zone A riche en Zn et (b) zone B riche en Zr

L'analyse tomographique (Figure 14) a permis de mesurer le diamètre des particules de cuivre dans la zone A riche en ZnO (3,1 nm) et dans la zone B riche en ZrO₂ (1,5 nm). Cette diminution des tailles du cuivre entre le catalyseur 30CuZn-Z_{pH} avant et après réduction est en accord avec la réduction de CuO en Cu⁰ qui présente par nature des tailles plus petites. Cet échantillon présente notamment une porosité plus marquée que pour 30CuZn-Z_{pH} avant réduction. La Figure 14 présente deux types de porosité, une porosité en canaux (flèche jaune) et une mésoporosité d'environ 3,2 nm attribuée à la zircone (flèche verte).

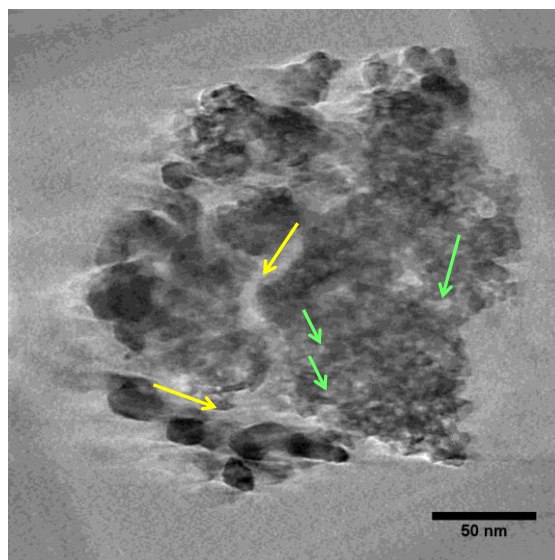


Figure 14 - Section dans le volume reconstruit du catalyseur 30CuZn-Z_{pH} réduit

En résumé le catalyseur 30CuZn-Z_{pH} présente une différenciation entre une zone riche en ZnO et une autre riche en ZrO₂. Tandis que le catalyseur 30CuZn-Z_G présente également ces deux zones mais avec une différenciation bien moins évidente et donc une meilleure homogénéité. La méthode de synthèse semble donc avoir un impact direct sur la morphologie du catalyseur expliquant ainsi les différences de caractéristiques observées et plus particulièrement la meilleure surface de cuivre métallique obtenue pour le catalyseur 30CuZn-Z_G. De plus pour cet échantillon les zones riches en zircone montrent toujours la présence de ZnO ce qui devrait conduire à une bonne interface Cu/Zn/Zr.

IV.3.1.2. Tests catalytiques

L'activité des catalyseurs 30CuZn-Z préparés par trois méthodes de synthèse différentes (30CuZn-Z_C, 30CuZn-Z_{pH} et 30CuZn-Z_G) a été testée lors de l'hydrogénation du dioxyde de carbone en méthanol. Les conditions réactionnelles utilisées pour ces tests sont identiques à celles utilisées aux chapitres précédents et sont exposées au II.4.1.3.. Les détails des résultats catalytiques obtenus pour différentes températures (entre 220°C et 320°C) sous 50bar et à une VVH de 10000h⁻¹ sont présentés dans le Tableau 5.

Les catalyseurs 30CuZn-Z_C, 30CuZn-Z_{pH} et 30CuZn-Z_G présentent des conversions d'H₂ et de CO₂ qui augmentent progressivement avec la température de réaction jusqu'à 280°C où les conversions d'H₂ se stabilisent aux alentours de 9% tandis que celles de CO₂ continuent à augmenter de 22% à 280°C à 26% à 320°C. Ces résultats sont directement corrélés à une diminution progressive de la sélectivité en méthanol (à 240°C $S_{CH_3OH} \approx 50\%$ et à 320°C $S_{CH_3OH} \approx 14\%$) au profit de la sélectivité en CO (à 240°C $S_{CO} \approx 50\%$ et à 320°C $S_{CO} \approx 86\%$). Lors de la synthèse de méthanol par hydrogénation de CO₂, la stœchiométrie H₂/CO₂ est de 3 puis avec l'augmentation de la température, c'est la réaction de Reverse Water Gas Shift d'une stœchiométrie H₂:CO₂ de 1 qui est favorisée. Cette stabilisation de la conversion d'H₂ est directement reliée au changement de sélectivité des deux réactions compétitives. Concernant les productivités en méthanol par masse de catalyseur, elles augmentent jusqu'à un optimum, situé entre 260 et 280°C, puis diminuent.

Tableau 5 - Résultats catalytiques à 50bar et 10000h⁻¹ des catalyseurs 30CuZn-Z préparés par différentes méthodes de synthèse

Catalyseur	Température de réaction (°C)	Conversions (%)		Sélectivités (%)		Productivité en CH ₃ OH (g _{MeOH} .kg _{cata} ⁻¹ .h ⁻¹)
		H ₂	CO ₂	CH ₃ OH	CO	
30CuZn-Z _C coprécipitation	220	2,0	5,5	41	59	99
	240	6,8	14,3	45	55	283
	260	6,8	17,5	35	65	260
	280	9,8	23,2	33	67	331
	300	10,4	27,8	27	73	322
	320	9,4	26,7	16	84	193
30CuZn-Z _{pH} pH constant	220	3,9	7,2	57	43	189
	240	7,2	13,7	50	50	314
	260	9,4	19,6	50	50	453
	280	10,0	22,2	34	66	346
	300	9,6	24,0	22	78	248
	320	9,1	25,7	14	86	165
30CuZn-Z _G gouttelette	240	4,5	9,3	47	53	298
	260	7,1	15,1	42	58	429
	280	9,2	21,0	34	66	486
	300	9,0	23,9	22	78	366
	320	9,4	26,8	14	86	262

Les catalyseurs 30CuZn-Z montrent des conversions d'H₂ et de CO₂ similaires quelle que soit la méthode de synthèse utilisée. Les conversions de 30CuZn-Z_G à 260°C présentent des valeurs identiques à celles de 30CuZn-Z_C et 30CuZn-Z_{pH} à 240°C : $X_{H_2} \approx 7\%$ et $X_{CO_2} \approx 14\%$. Les conversions du catalyseur 30CuZn-Z_G correspondent ainsi, à faible température, à celles des catalyseurs 30CuZn-Z_C et 30CuZn-Z_{pH} mais pour des températures supérieures de 20°C. Ce décalage n'est cependant pas observé au niveau des sélectivités qui sont similaires à iso température, à 280°C par exemple $S_{CH_3OH} = 34\%$ pour les trois méthodes de synthèse. Les meilleures productivités en méthanol par masse de catalyseur sont obtenues pour les catalyseurs 30CuZn-Z_G et 30CuZn-Z_{pH} avec respectivement un maximum de 486 g_{MeOH}.kg_{cata}⁻¹.h⁻¹ à 280°C et 453 g_{MeOH}.kg_{cata}⁻¹.h⁻¹ à 260°C. Le catalyseur 30CuZn-Z_C présente donc les moins bonnes productivités en méthanol. Cependant, afin de mieux comparer les catalyseurs 30CuZn-Z_{pH} et 30CuZn-Z_G, les productivités en méthanol sont présentées à iso conversions d'H₂ et de CO₂ (Figure 15). Le catalyseur 30CuZn-Z_G montre les meilleures productivités en méthanol par masse de catalyseur mais des productivités en méthanol par surface de cuivre métallique

similaires. Ces résultats s'expliquent par une densité plus faible (0,35) et une surface de Cu^0 supérieure ($14,5 \text{ m}^2_{\text{Cu}^0} \cdot \text{g}_{\text{cata}}^{-1}$) pour ce catalyseur synthétisé par coprécipitation en continu.

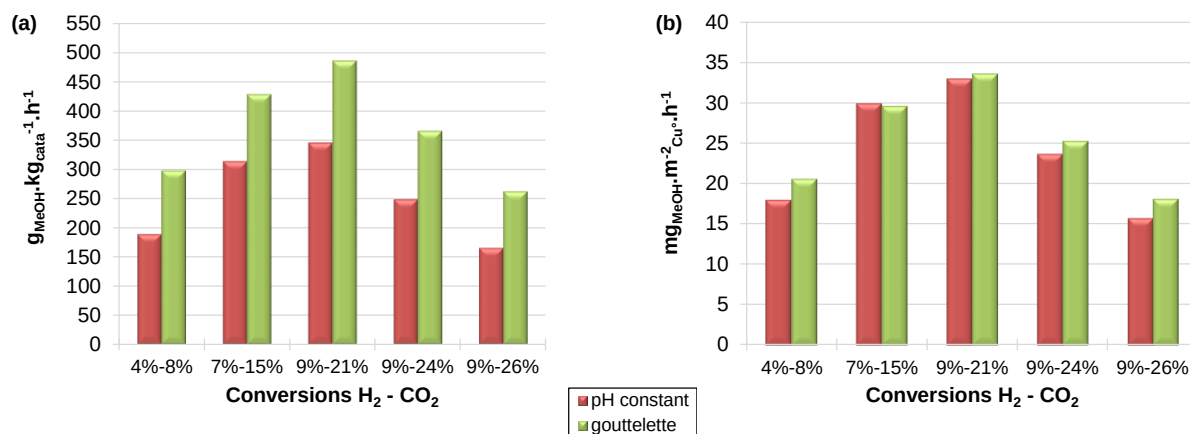


Figure 15 - Productivités en méthanol à iso conversions, 50bar et 10000h⁻¹ des catalyseurs 30CuZn-Z_{pH} et 30CuZn-Z_G (a) par masse de catalyseur et (b) par surface de cuivre

En résumé, ces résultats mettent en avant un effet clairement bénéfique de la coprécipitation à pH constant (30CuZn-Z_{pH} et 30CuZn-Z_G) sur la réactivité comparé à la méthode de coprécipitation à pH non constant (30CuZn-Z_C). Il semble également que la méthode de coprécipitation en continu permette d'augmenter la surface de cuivre métallique mais ne conduise finalement pas à un meilleur catalyseur que la coprécipitation à pH constant.

IV.3.2. Effet du rapport cérine/zircone

Au vu des résultats précédents, la coprécipitation à pH constant ou en continu a permis la synthèse des catalyseurs les plus performants. Les catalyseurs présentés au Chapitre III ont donc été synthétisés par la méthode de coprécipitation à pH constant, qui est la plus simple à réaliser, afin d'étudier l'effet de cette synthèse sur les catalyseurs contenant de la cérine : 30CuZn-CZ et 30CuZn-C.

Les catalyseurs seront désignés de la même manière que dans le chapitre précédent : 30CuZn-M(X/Y)_A où M représente le support utilisé (M = Zr, Ce, CeZr), X/Y le rapport des pourcentages massiques pour la cérine et la zircone et A la méthode de synthèse utilisée (C pour la coprécipitation utilisée au Chapitre III, pH pour la coprécipitation à pH constant).

IV.3.2.1. Caractérisation des catalyseurs

IV.3.2.1.1. Densité apparente

Les densités apparentes obtenues pour les différents catalyseurs sont présentées dans le Tableau 6. Les catalyseurs 30CuZn-Z_{pH} et 30CuZn-CZ(20/80)_{pH}, à forte teneur en zircone, présentent une densité apparente d'environ 0,5. Lorsque la teneur en zircone varie de 80% à 20% massique, la densité apparente varie également de 0,53 à 0,66 en passant par un minimum de 0,41 pour une teneur massique en zircone de 40%. Cette augmentation de densité apparente est corrélée à une plus haute teneur en cérine. En effet, 30CuZn-C_{pH} présente la densité apparente la plus élevée (0,74).

Tableau 6 – Densité apparente des catalyseurs 30CuZn-M_{pH} (M = Zr, Ce, Ce/Zr)

Catalyseur	Densité apparente
30CuZn-Z _{pH}	0,51
30CuZn-CZ(20/80) _{pH}	0,53
30CuZn-CZ(60/40) _{pH}	0,41
30CuZn-CZ(80/20) _{pH}	0,66
30CuZn-C _{pH}	0,74

Contrairement aux catalyseurs du Chapitre III (III.3.1.) qui présentaient des densités apparentes similaires (environ 0,5), ces nouveaux catalyseurs montrent des densités apparentes différentes en fonction de la composition du support. Ces différences de densité apparente en fonction de la méthode de coprécipitation sont d'autant plus marquées pour les catalyseurs à haute teneur en cérine suggérant que l'impact du pH lors de la coprécipitation est donc plus important pour les catalyseurs à base de cérine que pour ceux à base de zircone.

IV.3.2.1.2. Diffraction des rayons X

La structure cristalline des catalyseurs frais est présentée Figure 16. Les raies de diffraction correspondant aux oxydes de cuivre et de zinc (II.3.3.) sont observées pour chacun des diffractogrammes. La raie de diffraction caractéristique de l'oxyde de cérium (III.3.5.)

correspondant au plan cristallin (111) est observée pour tous les catalyseurs contenant de la cérine hormis 30CuZn-CZ(20/80)_{pH}. Les raies de diffraction de l'oxyde de zirconium ne sont pas distinguées.

L'intensité des raies de diffraction de l'oxyde de cuivre et de l'oxyde de zinc sont similaires pour tous les catalyseurs. Il ne semble pas y avoir de différence au niveau de la dispersion des oxydes contrairement aux catalyseurs présentés au Chapitre III.

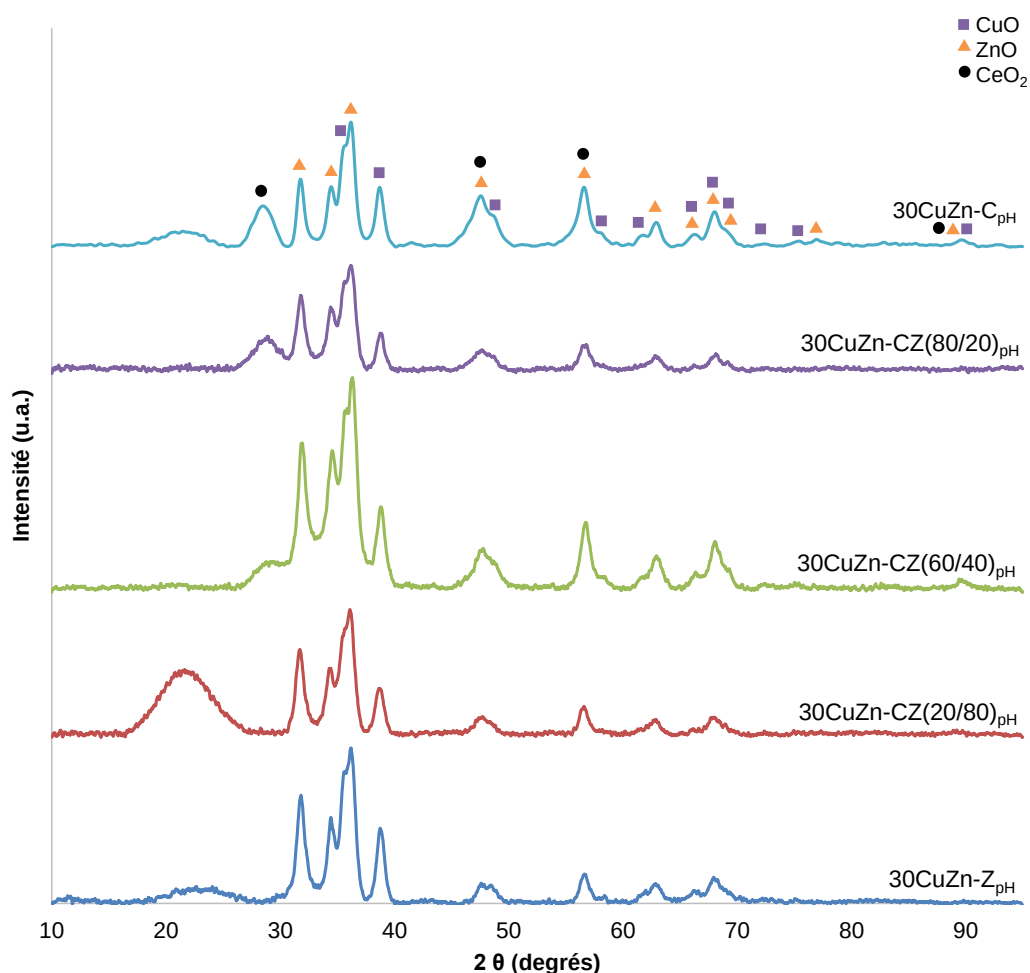


Figure 16 - Diffractogrammes des catalyseurs 30CuZn-M_{pH}

La taille des cristallites (Tableau 7) des oxydes de cuivre et de zinc sont du même ordre de grandeur pour tous les catalyseurs (environ 10 nm pour CuO et ZnO). Ces tailles sont nettement inférieures à celles obtenues au Chapitre III (III.3.5.) et plus particulièrement pour les catalyseurs à haute teneur en cérine qui présentaient des tailles de cristallite de 15 nm pour CuO et 23 nm pour ZnO. Cette diminution traduit une meilleure dispersion de ces oxydes lors de la synthèse par coprécipitation à pH constant.

Tableau 7 – Taille des cristallites et paramètre de maille (a) des catalyseurs 30CuZn-M_{pH}

Catalyseur	Taille des cristallites (nm)			a (Å)
	CuO	ZnO	CeO ₂	CeO ₂
30CuZn-Z _{pH}	10	10,4	/	/
30CuZn-CZ(20/80) _{pH}	8,8	9,8	/	/
30CuZn-CZ(60/40) _{pH}	10,3	10,9	3,9	5,27
30CuZn-CZ(80/20) _{pH}	10,6	10,7	3,9	5,35
30CuZn-C _{pH}	11,0	12,3	3,8	5,42

Les catalyseurs présentant la raie de CeO₂ aux environs de 2 θ de 28,6° montrent des tailles de cristallite semblables (3,9 nm) et plus petites que les mêmes catalyseurs synthétisés précédemment (III.3.5.), suggérant également une meilleure dispersion de l'oxyde de cérium. Le paramètre de maille de la cérine du catalyseur 30CuZn-C_{pH} est de 5,42Å et correspond donc à celui d'une cérine pure, comme pour le catalyseur 30CuZn-C_C (III.3.5.). Les catalyseurs 30CuZn-CZ(60/40)_{pH} et 30CuZn-CZ(80/20)_{pH} présentent respectivement un paramètre de maille pseudo-cubique de 5,27Å et 5,35Å, ce qui correspond à des catalyseurs contenant un rapport cérine-zircone de 60/40 et 85/15 (cf III.3.5.). Les valeurs obtenues sont donc proches des teneurs attendues pour des solutions solides contrairement aux catalyseurs à base de cérine-zircone du chapitre précédent. Ces résultats indiquent donc clairement que la coprécipitation à pH constant conduit à la formation d'une solution solide de cérine-zircone.

IV.3.2.1.3. Méthode Brunauer-Emmet-Teller

Les surfaces spécifiques et les caractéristiques des pores des différents catalyseurs sont présentés dans le Tableau 8. La meilleure surface spécifique est obtenue pour le catalyseur 30CuZn-CZ(20/80)_{pH} avec 87 m².g⁻¹. Les autres surfaces spécifiques sont du même ordre de grandeur hormis pour le catalyseur 30CuZn-C_{pH} qui présente la plus faible surface spécifique avec 46 m².g⁻¹. Une haute surface BET semble donc être corrélée à la présence de zircone, l'effet bénéfique de la zircone sur la surface spécifique est donc une nouvelle fois confirmé. Tous les catalyseurs synthétisés par coprécipitation à pH constant présentent des surfaces spécifiques nettement supérieures à celles des catalyseurs du Chapitre III et plus particulièrement pour les systèmes à base de cérine-zircone tels que 30CuZn-CZ(60/40) dont la surface passe de 32 m².g⁻¹ à 73 m².g⁻¹. L'effet positif de la coprécipitation à pH constant est

donc à nouveau observé. Ainsi, les surfaces spécifiques de ces catalyseurs synthétisés par coprécipitation à pH constant sont plus proches de celles obtenues dans la littérature notamment par Zhang et al.¹⁰ qui ont obtenu respectivement $50,6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et $90,8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour CuO-ZnO-CeO₂ et CuO-ZnO-CeO₂-ZrO₂.

Tableau 8 – Résultats BET des catalyseurs 30CuZn-M_{pH}
(^asurface spécifique, ^bdiamètre moyen des pores, ^cvolume poreux)

Catalyseur	S _{BET} ^a (m ² .g ⁻¹)	D _{pore} ^b (nm)	V _{pore} ^c (cm ³ .g ⁻¹)
30CuZn-Z _{pH}	79	17	0,38
30CuZn-CZ(20/80) _{pH}	87	13	0,33
30CuZn-CZ(60/40) _{pH}	73	17	0,34
30CuZn-CZ(80/20) _{pH}	80	12	0,29
30CuZn-C _{pH}	46	14	0,19

Aucun effet de la teneur en zircone n'est observé sur les diamètres des pores qui sont plutôt similaires. Seul un effet de la méthode de synthèse est obtenu avec une nette diminution de ces diamètres avec la coprécipitation à pH constant (entre 12 et 17 nm) en comparaison avec la coprécipitation du Chapitre III (entre 22 et 42 nm). Cette différence est d'autant plus importante pour les catalyseurs à base de cérine. L'effet inverse est observé sur le volume poreux pour le catalyseur 30CuZn-C qui voit son volume poreux augmenté de $0,13 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ pour 30CuZn-C_C à $0,19 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ pour 30CuZn-C_{pH}. Les volumes poreux diminuent avec la diminution de la teneur en zircone de $0,38 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ pour le catalyseur à base de zircone pure à $0,19 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ pour le catalyseur à base de cérine pure, supposant que ces variations de volume poreux sont directement reliées à la teneur en zircone du catalyseur.

IV.3.2.1.4. Réduction à température programmée

La température de réduction de l'oxyde de cuivre déterminée à partir des profils de consommation en hydrogène est présentée Figure 17.

Tous les catalyseurs présentent des températures de réduction de l'oxyde de cuivre plus faibles d'environ 20°C que les catalyseurs synthétisés par coprécipitation classique, ainsi que

¹⁰ L. Zhang, L. Pan, C. Ni, T. Sun, S. Zhao, S. Wang, A. Wang, and Y. Hu, *International Journal of Hydrogen Energy* 38 (2013) 4397–4406.

des pics de réduction mieux définis, suggérant ainsi que la coprécipitation à pH constant améliore la réductibilité de l'oxyde de cuivre, probablement dû à la formation de catalyseurs présentant une meilleure dispersion de CuO.

Le catalyseur 30CuZn-Z_{pH} présente la température de réduction de l'oxyde de cuivre la plus faible avec un maximum de consommation d'H₂ à 213°C. La diminution de la teneur en zircone au profit de la teneur en cérine conduit progressivement à une augmentation de cette température de réduction jusqu'à 243°C pour 30CuZn-C_{pH}. Le même effet bénéfique de la teneur en zircone sur la réductibilité de CuO est donc à nouveau observé (III.3.3.).

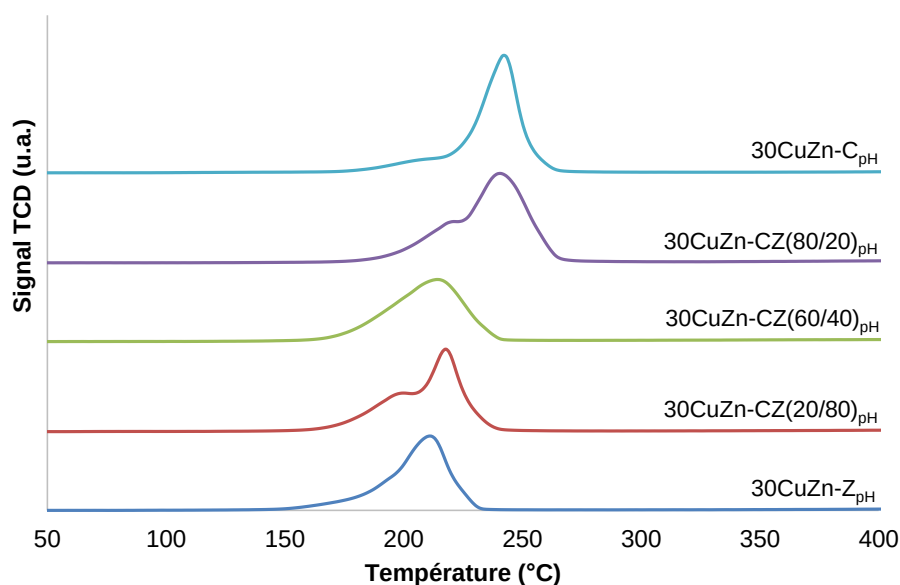


Figure 17 - Profils TPR des catalyseurs frais 30CuZn-M_{pH}

IV.3.2.1.5. Chimisorption de N₂O

Les surfaces de cuivre calculées à partir des mesures de chimisorption de N₂O sont données à la Figure 18. Les surfaces de cuivre augmentent selon l'ordre suivant : 30CuZn-Z_{pH} < 30CuZn-C_{pH} < 30CuZn-CZ(20/80)_{pH} = 30CuZn-CZ(60/40)_{pH} < 30CuZn-CZ(80/20)_{pH}. Le catalyseur 30CuZn-Z_C qui présentait la plus haute surface de cuivre au chapitre III, présente maintenant la plus faible des surfaces de cuivre métallique avec 10,5 m²_{Cu°}.g_{cata}⁻¹. La méthode de synthèse à pH constant permet d'obtenir une surface de cuivre trois fois plus grande pour le catalyseur 30CuZn-C (passant de 4,2 m²_{Cu°}.g_{cata}⁻¹ pour 30CuZn-C_C à 13,1 m²_{Cu°}.g_{cata}⁻¹ pour 30CuZn-C_{pH}). Le même effet est observé pour les

catalyseurs à base de cérine-zircone pour lesquels la meilleure surface de cuivre est obtenue avec $19,7 \text{ m}^2_{\text{Cu}^\circ} \cdot \text{g}_{\text{cata}}^{-1}$ pour $30\text{CuZn-CZ}(80/20)_{\text{pH}}$.

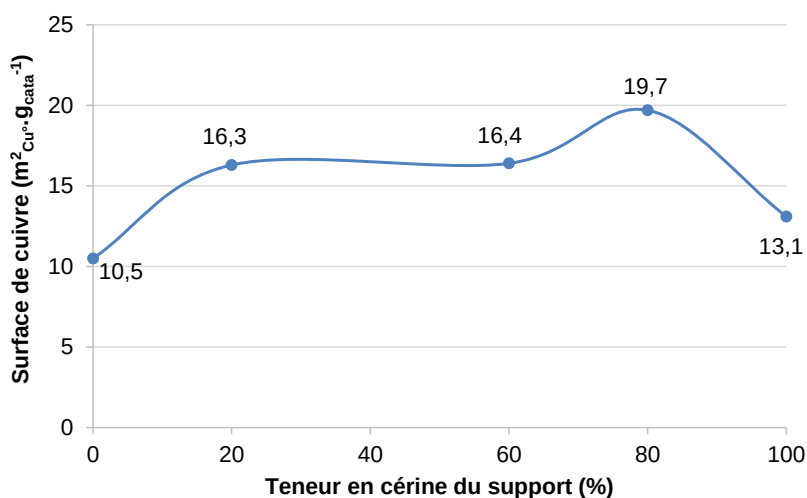


Figure 18 - Surface de cuivre métallique des catalyseurs $30\text{CuZn-M}_{\text{pH}}$

Ces résultats montrent clairement qu'avec la coprécipitation à pH constant c'est maintenant les catalyseurs à base de cérine et plus particulièrement de cérine-zircone qui présentent les meilleures surfaces de cuivre, ce qui confirme la meilleure dispersion observée en DRX (IV.3.2.1.2.). Ceci est cohérent avec les résultats d'Arena et al.¹¹ où de bien meilleures surfaces de cuivre ont été obtenues pour des catalyseurs à base de cérine-zircone en comparaison avec des catalyseurs à base de zircone ou de cérine seule.

IV.3.2.2. Tests catalytiques

L'activité des catalyseurs $30\text{CuZn-CZ}(60/40)_{\text{pH}}$ et $30\text{CuZn-C}_{\text{pH}}$ a été testée lors de l'hydrogénation du dioxyde de carbone en méthanol et ses résultats ont été comparés à ceux du catalyseur $30\text{CuZn-Z}_{\text{pH}}$ et à ceux des mêmes catalyseurs synthétisés au chapitre précédent. Les conditions réactionnelles utilisées pour ces tests sont identiques à celles utilisées aux chapitres précédents et sont exposées au II.4.1.3.. Les détails des résultats catalytiques obtenus pour différentes températures (entre 220°C et 320°C) sous 50bar et à une VVH de 10000h^{-1} sont présentés dans le Tableau 9.

¹¹ G. Bonura, F. Arena, G. Mezzatesta, C. Cannilla, L. Spadaro, and F. Frusteri, *Catalysis Today* 171 (2011) 251–256.

Tableau 9 – Résultats catalytiques à 50 bar et 10000h⁻¹ des catalyseurs 30CuZn-Z_{pH}, 30CuZn-CZ(60/40)_{pH} et 30CuZn-C_{pH}

Catalyseur	Température de réaction (°C)	Conversions (%)		Sélectivités (%)		Productivité en CH ₃ OH (g _{MeOH} .kg _{cata} ⁻¹ .h ⁻¹)
		H ₂	CO ₂	CH ₃ OH	CO	
30CuZn-Z _{pH}	220	3,9	7,2	57	43	189
	240	7,2	13,7	50	50	314
	260	9,4	19,6	50	50	453
	280	10,0	22,2	34	66	346
	300	9,6	24,0	22	78	248
	320	9,1	25,7	14	86	165
30CuZn-CZ(60/40) _{pH}	220	2,8	4,6	66	34	180
	240	4,5	8,6	53	47	265
	260	6,5	13,4	40	60	318
	280	8,3	20,3	30	70	352
	300	9,2	24,3	21	79	303
	320	9,5	27,1	14	86	220
30CuZn-C _{pH}	240	1,6	3,5	55	45	62
	260	3,6	7,2	49	51	114
	280	5,5	12,2	35	65	139

Le catalyseur 30CuZn-CZ(60/40)_{pH} comparé au catalyseur 30CuZn-Z_{pH} conduit à une diminution des conversions de H₂ et de CO₂ pour les températures de réaction comprises entre 220 et 280°C (à 240°C par exemple, X_{H2} = 4,5% et X_{CO2} = 8,6 pour 30CuZn-CZ(60/40)_{pH} et X_{H2} = 7,2% et X_{CO2} = 13,7% pour 30CuZn-Z_{pH}). Cette tendance s'inverse cependant à plus haute température. Les conversions sont d'abord similaires à 300°C (X_{H2} ≈ 9% et X_{CO2} ≈ 24%) puis celles de 30CuZn-CZ(60/40)_{pH} s'améliorent légèrement (X_{H2} ≈ 9,5% et X_{CO2} ≈ 27,1%) en comparaison à celles de 30CuZn-Z_{pH} (X_{H2} ≈ 9,1% et X_{CO2} ≈ 25,7%). Concernant la sélectivité en méthanol c'est maintenant le catalyseur à base de cérine-zircone qui présente des valeurs légèrement plus élevées et ce particulièrement à basse température (à 220°C S_{CH3OH} = 66% pour 30CuZn-CZ(60/40)_{pH} et S_{CH3OH} = 57% pour 30CuZn-Z_{pH}). Les productivités en méthanol par masse de catalyseur suivent donc la même tendance que les conversions d'H₂ et de CO₂. Ainsi le catalyseur 30CuZn-CZ(60/40)_{pH} conduit à de moins bonnes productivités à basse température (265 contre 314 g_{MeOH}.kg_{cata}⁻¹.h⁻¹ à 240°C) mais à de meilleures productivités à plus haute température (220 contre 165 g_{MeOH}.kg_{cata}⁻¹.h⁻¹ à 320°C) que le catalyseur 30CuZn-Z_{pH}. La meilleure productivité pour 30CuZn-CZ(60/40)_{pH} est obtenue à 280°C avec

352 $\text{g}_{\text{MeOH}}.\text{kg}_{\text{cata}}^{-1}.\text{h}^{-1}$ mais reste néanmoins inférieure aux 453 $\text{g}_{\text{MeOH}}.\text{kg}_{\text{cata}}^{-1}.\text{h}^{-1}$ formés à 260°C avec le catalyseur 30CuZn-Z_{pH}.

Ces résultats pour 30CuZn-CZ(60/40)_{pH} comparés à ceux de 30CuZn-CZ(60/40)_C (III.4.3.) montrent de meilleures conversions à iso température. Ainsi à 240°C, $X_{\text{H}_2} = 4,5\%$ et $X_{\text{CO}_2} = 8,6\%$ pour 30CuZn-CZ(60/40)_{pH} et $X_{\text{H}_2} = 2,4\%$ et $X_{\text{CO}_2} = 4,8\%$ pour 30CuZn-CZ(60/40)_C. De plus le catalyseur 30CuZn-CZ(60/40)_{pH} présente également de meilleures sélectivités en méthanol et plus particulièrement à basse température, conduisant ainsi à de bien meilleures productivités en méthanol. L'effet bénéfique attendu de la formation de la solution solide de cérine-zircone est donc clairement observé au niveau de l'activité catalytique et pourrait s'expliquer par une amélioration de la surface de cuivre métallique et de la surface spécifique, discuté précédemment, avec la coprécipitation à pH constant.

Le catalyseur 30CuZn-C_{pH} présente quant à lui des conversions et des sélectivités en méthanol plus faibles que celles de 30CuZn-CZ(60/40)_{pH} et donc d'autant plus faibles que celles de 30CuZn-Z_{pH}, conduisant ainsi à de moins bonnes productivités en méthanol. La meilleure productivité du catalyseur 30CuZn-C_{pH} (139 $\text{g}_{\text{MeOH}}.\text{kg}_{\text{cata}}^{-1}.\text{h}^{-1}$ à 280°C) est ainsi inférieure aux moins bonnes productivités des deux autres catalyseurs (165 $\text{g}_{\text{MeOH}}.\text{kg}_{\text{cata}}^{-1}.\text{h}^{-1}$ à 320°C pour 30CuZn-Z_{pH} et 180 $\text{g}_{\text{MeOH}}.\text{kg}_{\text{cata}}^{-1}.\text{h}^{-1}$ à 220°C pour 30CuZn-CZ(60/40)_{pH}). Ces résultats laissent donc supposer que l'absence de zircone conduit, comme au chapitre précédent, à de moins bons résultats. Cependant, contrairement aux catalyseurs du chapitre précédent, les productivités en méthanol par surface de cuivre métallique suivent la même tendance que les productivités en méthanol par masse de catalyseur pour les catalyseurs synthétisés par coprécipitation à pH constant.

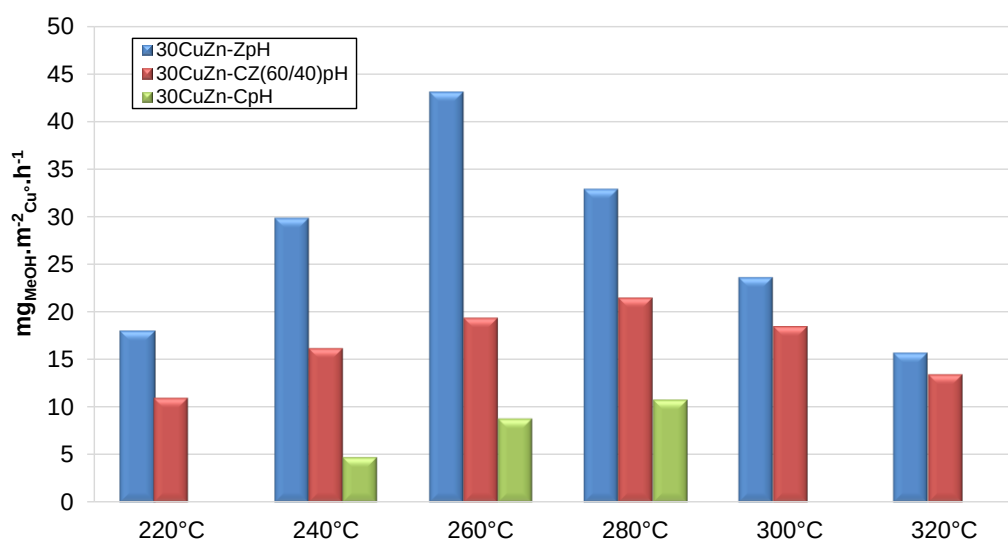


Figure 19 - Productivités en méthanol par surface de cuivre métallique à différentes températures, 50 bar et 10000h⁻¹

De plus, les catalyseurs 30CuZn-C_{pH} et 30CuZn-C_C qui présentent des surfaces de cuivre différentes (respectivement 13,1 m²_{Cu°}.g_{cata}⁻¹ et 4,2 m²_{Cu°}.g_{cata}⁻¹) montrent finalement (hormis à 240°C) des conversions et des sélectivités similaires, avec par exemple à 280°C : X_{H2} ≈ 5%, X_{CO2} ≈ 12% et S_{CH3OH} ≈ 36%, conduisant ainsi à des productivités en méthanol par masse de catalyseur similaires.

Au vu de ces différents résultats, il apparaît que la coprécipitation à pH constant a un effet bénéfique pour le catalyseur CuZn-Z_{pH} et plus particulièrement pour le catalyseur 30CuZn-CZ(60/40)_{pH} suggérant une promotion de l'activité avec la formation de la solution solide de cérine-zircone mais qui n'est pas uniquement due à une meilleure surface de cuivre pour celui coprécipité à pH constant puisque les catalyseurs 30CuZn-C_C et 30CuZn-C_{pH} présentent une activité catalytique similaire pour des surfaces de cuivre nettement différentes.

IV.3.3. Modifications de paramètres de la coprécipitation en continu

Afin d'étudier l'influence de différents paramètres de synthèse, la méthode de synthèse de coprécipitation en continu a été choisie puisqu'elle permet d'obtenir les mêmes conditions et une très bonne homogénéité pour chaque zone de coprécipitation (gouttelette) permettant

ainsi un bien meilleur contrôle des différents paramètres de synthèse que la coprécipitation en batch.

Ainsi, en vue d'améliorer les caractéristiques et la réactivité catalytique des catalyseurs, différents paramètres de synthèse ont été étudiés : l'influence du pH lors de la coprécipitation et l'influence de la taille de la zone de coprécipitation gérée par la taille des gouttelettes. La taille de la zone de coprécipitation pourra ainsi être diminuée, pour aller à l'opposé de la coprécipitation batch, conduisant ainsi à un meilleur contrôle et à une meilleure homogénéité de la synthèse. Le catalyseur choisi pour cette étude est 30CuZn-Z_G qui a montré jusqu'à présent la meilleure réactivité catalytique.

Afin de savoir comment faire varier cette taille de gouttelette, différents paramètres de synthèse ont tout d'abord été étudiés :

- Le débit total des solutions de nitrates et de carbonates (40 et 34 $\mu\text{L}.\text{min}^{-1}$)
- Le débit de l'huile de silicone (0,9 et 1,7 $\text{mL}.\text{min}^{-1}$)
- La viscosité de l'huile de silicone (500 cSt et 2000 cSt)

Pour isoler l'influence de la variation du pH de coprécipitation il a été vérifié que ce paramètre n'a pas d'impact sur la taille des gouttelettes. Le rapport molaire carbonates/cations métalliques a également été étudié. Le Tableau 10 présente les tailles de gouttelettes obtenues en fonction des paramètres variés.

Tableau 10 - Taille des gouttelettes en fonction de différents paramètres de synthèse

pH de coprécipitation	Rapport molaire carbonates/cations métalliques	Débit total (nitrates+carbonates)	Débit huile	Viscosité huile	Taille (μm)
7,5	1,60	40 $\mu\text{L}.\text{min}^{-1}$	0,9 $\text{mL}.\text{min}^{-1}$	500 cSt	1100
8,5					1088
8,5	1,60				1088
	1,13				1054
	1,13	40 $\mu\text{L}.\text{min}^{-1}$	0,9 $\text{mL}.\text{min}^{-1}$	500 cSt	1054
		34 $\mu\text{L}.\text{min}^{-1}$			1113
		40 $\mu\text{L}.\text{min}^{-1}$	0,9 $\text{mL}.\text{min}^{-1}$		1113
			1,7 $\text{mL}.\text{min}^{-1}$		670
	1,13	40 $\mu\text{L}.\text{min}^{-1}$	0,9 $\text{mL}.\text{min}^{-1}$	500 cSt	1113
				2000 cSt	873

La modification du pH et du rapport molaire carbonates/cations métalliques ne modifie pas la taille des gouttelettes qui reste aux alentours de 1100 μm de diamètre. La même tendance est observée avec la modification du débit total des solutions de nitrates. La taille des gouttes a cependant pu être diminuée en jouant sur les caractéristiques du fluide vecteur et donc sur le cisaillement. Ainsi l'augmentation du débit d'huile de 0,9 mL à 1,7 mL conduit à une diminution de la taille des gouttelettes de 1113 μm à 670 μm et l'augmentation de la viscosité de 500 cSt à 2000 cSt permet d'obtenir des gouttes de 873 μm . Ces diminutions sont directement corrélées à une augmentation de la vitesse de cisaillement des gouttelettes entraînant ainsi une diminution de leur taille.

IV.3.3.1. Effet du pH de coprécipitation

Le pH utilisé lors de la coprécipitation tient un rôle important dans la synthèse de catalyseur performant. Le catalyseur 30CuZn-Z_G a ainsi été synthétisé avec deux pH différents (7,2 et 5,8) et avec un rapport molaire carbonates/cations métalliques de 1,6. Le pH ainsi que le rapport molaire carbonates/cations métalliques n'affectant pas la taille de la zone de coprécipitation, les différences au niveau des caractéristiques physico-chimiques seront donc directement reliées à l'effet de pH.

Les catalyseurs seront notés comme suit : 30CuZn-Z_{G-Y} où G représente comme précédemment la méthode de synthèse utilisée (coprécipitation en continu sous forme de gouttelette) et Y le pH lors de la coprécipitation (7,2 et 5,8). Les synthèses et les caractérisations de ces catalyseurs ont été réalisées par Sarah Bena au cours de son apprentissage au sein de notre laboratoire. Dans cette partie, seules les caractéristiques de ces catalyseurs sont présentées.

IV.3.3.1.1. Densité apparente

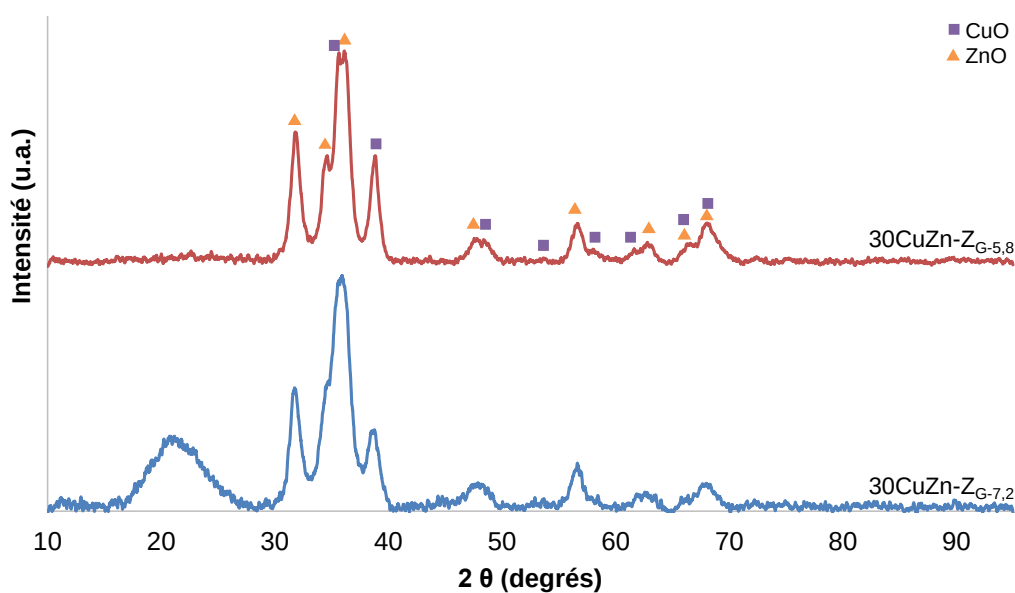
Les densités apparentes déterminées pour le catalyseur 30CuZn-Z_G synthétisé à différents pH sont exposées dans le Tableau 11. Le catalyseur 30CuZn-Z_{G-7,2} présente une densité apparente plus faible (0,26) que le catalyseur 30CuZn-Z_{G-5,8} (0,42) montrant ainsi que la densité apparente diminue avec l'augmentation du pH de coprécipitation.

Tableau 11 - Densité apparente des catalyseurs 30CuZn-Z_G synthétisés à différents pH

Catalyseur	Densité apparente
30CuZn-Z _{G-7,2}	0,26
30CuZn-Z _{G-5,8}	0,42

IV.3.3.1.2. Diffraction des rayons X

La structure cristalline des catalyseurs 30CuZn-Z_{G-7,2} et 30CuZn-Z_{G-5,8} après calcination est présentée Figure 20. Les raies de diffraction correspondant aux oxydes de cuivre et de zinc (II.3.3.) sont observées pour chacun des diffractogrammes.

Figure 20 - Diffractogrammes des catalyseurs 30CuZn-Z_G synthétisés à différents pH

L'intensité des raies de diffraction de l'oxyde de cuivre semblent diminuer légèrement pour le catalyseur 30CuZn-Z_{G-7,2}. Cette diminution d'intensité s'accompagne d'une diminution de la taille des cristallites (Tableau 12) de CuO de 10 nm 30CuZn-Z_{G-5,8} pour à 7,5 nm pour 30CuZn-Z_{G-7,2}, traduisant ainsi d'une meilleure dispersion de l'oxyde de cuivre avec l'augmentation du pH de la coprécipitation. Les tailles des cristallites de ZnO restent cependant inchangées (environ 9 nm).

Tableau 12 - Taille des cristallites de CuO et ZnO des catalyseurs 30CuZn-Z_G synthétisés à différents pH mesurée par DRX

Catalyseur	Taille des cristallites (nm)	
	CuO	ZnO
30CuZn-Z _{G-7,2}	7,5	8,7
30CuZn-Z _{G-5,8}	10	9,3

IV.3.3.1.3. Méthode Brunauer-Emmet-Teller

Les surfaces spécifiques et les caractéristiques des pores du catalyseur 30CuZn-Z_G synthétisé à différents pH sont détaillés dans le Tableau 13. La surface spécifique augmente de 28 m².g⁻¹ pour 30CuZn-Z_{G-5,8} à 38 m².g⁻¹ pour 30CuZn-Z_{G-7,2}. Cette augmentation est corrélée à la diminution du diamètre moyen des pores de 13 nm à 10 nm pour des volumes poreux identiques (0,27 cm³.g⁻¹).

Tableau 13 - Résultats BET des catalyseurs 30CuZn-Z_G synthétisés à différents pH
(^a surface spécifique, ^b diamètre moyen des pores, ^c volume poreux)

Catalyseur	S _{BET} ^a (m ² .g ⁻¹)	D _{pore} ^b (nm)	V _{pore} ^c (cm ³ .g ⁻¹)
30CuZn-Z _{G-7,2}	38	10	0,27
30CuZn-Z _{G-5,8}	28	13	0,27

IV.3.3.1.4. Réduction à température programmée

Les profils de consommation en hydrogène en fonction de la température (Figure 21) ont été obtenus lors du prétraitement réducteur effectué avant la chimisorption de N₂O.

Les catalyseurs 30CuZn-Z_{G-7,2} et 30CuZn-Z_{G-5,8} présentent deux pics de réduction : un premier à 160°C et un deuxième situé à 175°C pour 30CuZn-Z_{G-5,8} et à 180°C pour 30CuZn-Z_{G-7,2}. La présence de ces deux pics de réduction a déjà été commentée au Chapitre II (II.3.5.).

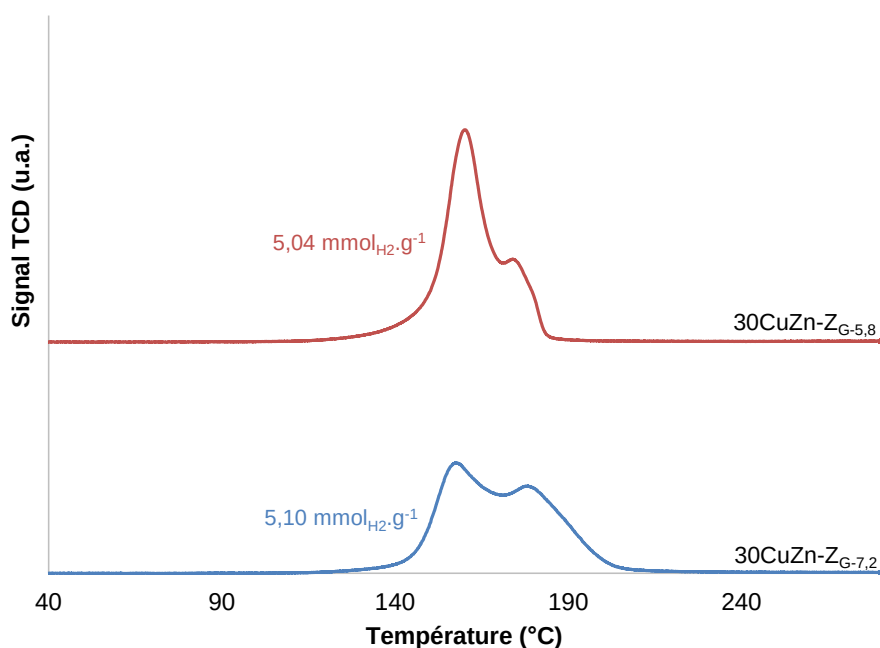


Figure 21 - Profils de réduction du catalyseur 30CuZn-Z_G synthétisé à différents pH

Le catalyseur 30CuZn-Z_{G-5,8} montre une intensité du premier pic de réduction plus importante que celle du catalyseur 30CuZn-Z_{G-7,2}. Ces deux catalyseurs présentent tout de même des consommations en hydrogène similaires respectivement 5,10 et 5,04 mmol_{H₂}.g⁻¹ pour 30CuZn-Z_{G-7,2} et 30CuZn-Z_{G-5,8}. Ces résultats sont légèrement supérieurs à la valeur théorique conduisant ainsi à des pourcentages de réduction de l'oxyde de cuivre de 107% et 108%. Aucune réelle différence dans le profil de réduction du CuO n'est donc observée lors de la modification du pH de coprécipitation.

IV.3.3.1.5. Chimisorption de N₂O

Les surfaces de cuivre calculées à partir des mesures de chimisorption de N₂O sont données dans le Tableau 14. La meilleure surface de cuivre métallique est obtenue pour 30CuZn-Z_{G-7,2} avec 16,3 m²_{Cu°}.g_{cata}⁻¹. L'augmentation du pH améliore donc également la surface de cuivre.

Tableau 14 - Surface de cuivre des catalyseurs 30CuZn-Z_G synthétisés à différents pH

Catalyseur	Surface de Cu (m ² _{Cu⁰} ·g _{cata} ⁻¹)
30CuZn-Z _{G-7,2}	16,3
30CuZn-Z _{G-5,8}	13,7

Cette amélioration de la surface de Cu⁰ pour 30CuZn-Z_{G-7,2} confirme donc la meilleure dispersion de l'oxyde de cuivre observée en DRX. Cet effet bénéfique est d'ailleurs également observé sur la surface BET, montrant que l'augmentation du pH lors de la coprécipitation améliore toutes les caractéristiques physico-chimiques du catalyseur 30CuZn-Z_G.

IV.3.3.2. Effet de la taille de la zone de coprécipitation

Le catalyseur 30CuZn-Z_G a été synthétisé par coprécipitation en continu avec un débit d'huile de silicone de 1,7 mL.min⁻¹ au lieu de 0,9 mL.min⁻¹ permettant ainsi d'obtenir des tailles de gouttelette différentes et donc de la zone de coprécipitation, de 0,7 mm (670 μm) au lieu de 1,1 mm (1113 μm). Les autres paramètres restent inchangés et identiques au catalyseur 30CuZn-Z_G discuté en IV.3.1. : un pH de 6,4, un rapport molaire carbonates/cations métalliques de 1,13, un débit total des solutions de nitrates et de carbonates de 34 mL.min⁻¹ et une huile de silicone de viscosité 500 cSt.

Afin de différencier ces deux catalyseurs, ils seront désignés de la manière suivante : 30CuZn-Z_{G-B} où G représente la méthode de synthèse par coprécipitation en continu et B la taille des gouttelettes (1,1mm et 0,7mm). Le catalyseur 30CuZn-Z_G caractérisé et testé en IV.3.1. est maintenant noté 30CuZn-Z_{G-1,1mm} pour permettre une meilleure lecture de la différence de taille de gouttelette.

IV.3.3.2.1. Caractérisation des catalyseurs

IV.3.3.2.1.1. Densité apparente

Les densités apparentes obtenues pour le catalyseur 30CuZn-Z_G synthétisé avec différentes tailles de la zone de coprécipitation sont exposées dans le Tableau 15. Le catalyseur 30CuZn-Z_{G-0,7mm} présente une densité apparente plus faible (0,19) que le catalyseur 30CuZn-Z_{G-1,1mm} (0,35).

Tableau 15 - Densité apparente des catalyseurs 30CuZn-Z_G synthétisés avec différentes tailles de gouttelette

Catalyseur	Densité apparente
30CuZn-Z _{G-1,1mm}	0,35
30CuZn-Z _{G-0,7mm}	0,19

IV.3.3.2.1.2. Diffraction des rayons X

La structure cristalline du catalyseur 30CuZn-Z_G synthétisé avec différentes tailles de gouttelette est exposée Figure 22. Les raies de diffraction correspondant aux oxydes de cuivre et de zinc (II.3.3.) sont observées pour chacun des diffractogrammes. La raie large située à un 2θ compris entre 15° et 30° est due au verre du porte échantillon.

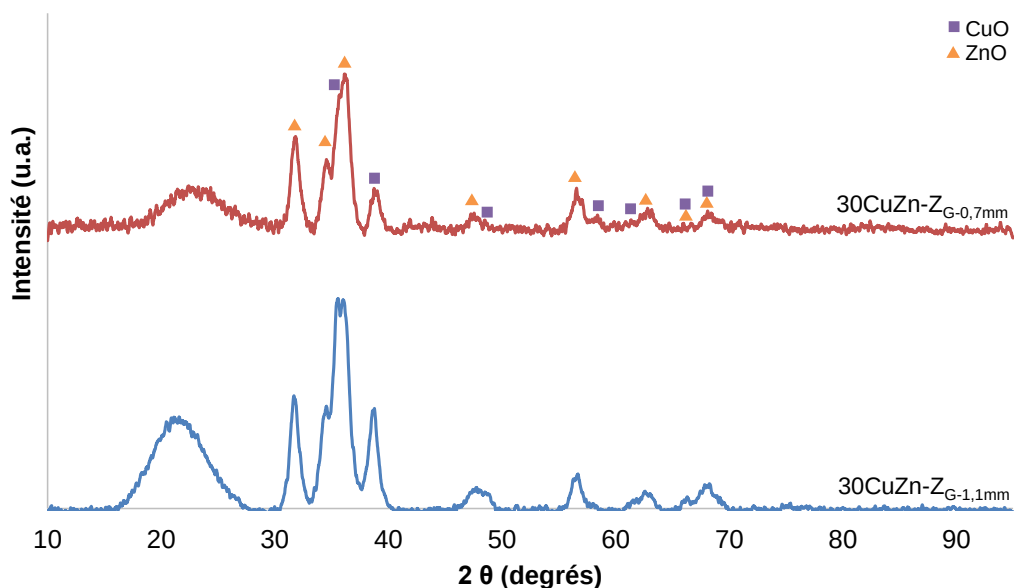


Figure 22 - Diffractogrammes des catalyseurs 30CuZn-Z_G synthétisés avec différentes tailles de gouttelette

L'intensité des raies de diffraction de l'oxyde de cuivre diminuent pour le catalyseur 30CuZn-Z_{G-0,7mm} par rapport au catalyseur 30CuZn-Z_{G-1,1mm}. Cette diminution d'intensité traduit une meilleure dispersion de l'oxyde de cuivre avec la diminution de la taille de la zone de coprécipitation, confirmant ainsi l'effet bénéfique espéré. Cependant les tailles des cristallites (Tableau 16) de CuO et ZnO restent similaires, d'environ 9 nm.

Tableau 16 - Taille des cristallites des catalyseurs 30CuZn-Z_G synthétisés avec différentes tailles de gouttelette

Catalyseur	Taille des cristallites (nm)	
	CuO	ZnO
30CuZn-Z _{G-1,1mm}	9,7	8,8
30CuZn-Z _{G-0,7mm}	8,6	9,1

IV.3.3.2.1.3. Méthode Brunauer-Emmet-Teller

Les différents résultats BET du catalyseur 30CuZn-Z_G synthétisé avec différentes tailles de gouttelette sont présentés dans le Tableau 17. La surface spécifique augmente de 40 m².g⁻¹ pour 30CuZn-Z_{G-1,1mm} à 74 m².g⁻¹ pour 30CuZn-Z_{G-0,7mm} avec la diminution de la taille de la zone de coprécipitation. Cependant les diamètres moyens des pores et les volumes poreux

restent similaires avec respectivement 20 nm et $0,37 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ pour $30\text{CuZn-Z}_{\text{G-1,1mm}}$ et 17 nm et $0,34 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ pour $30\text{CuZn-Z}_{\text{G-0,7mm}}$.

Tableau 17 - Résultats BET des catalyseurs $30\text{CuZn-Z}_{\text{G}}$ synthétisés avec différentes tailles de gouttelette
(^a surface spécifique, ^b diamètre moyen des pores, ^c volume poreux)

Catalyseur	$S_{\text{BET}}^{\text{a}} (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$D_{\text{pore}}^{\text{b}} (\text{nm})$	$V_{\text{pore}}^{\text{c}} (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
$30\text{CuZn-Z}_{\text{G-1,1mm}}$	40	20	0,37
$30\text{CuZn-Z}_{\text{G-0,7mm}}$	74	17	0,34

IV.3.3.2.1.4. Réduction à température programmée

Les profils de consommation en hydrogène en fonction de la température (Figure 23) ont été obtenus lors du prétraitement réducteur effectué avant la chimisorption de N_2O . Le catalyseur $30\text{CuZn-Z}_{\text{G-1,1mm}}$ présente deux pics de réduction, comme déjà évoqué précédemment, contrairement au catalyseur $30\text{CuZn-Z}_{\text{G-0,7mm}}$ qui présente trois pics de réduction : un premier à 155°C , un deuxième à 170°C et un troisième situé à 190°C . La présence de différents pics de réduction a déjà été commentée au Chapitre II (II.3.5.).

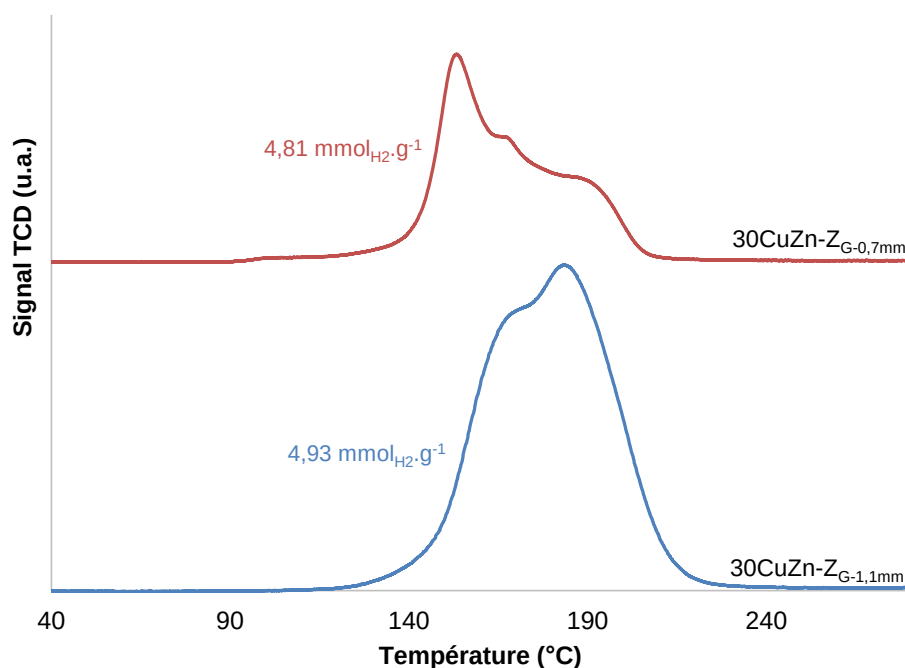


Figure 23 - Profils de réduction du catalyseur $30\text{CuZn-Z}_{\text{G}}$ synthétisé avec différentes tailles de gouttelette

Les gammes de température de ces deux catalyseurs sont cependant similaires et c'est finalement le catalyseur 30CuZn-Z_{G-0,7mm} qui présentait une meilleure dispersion du CuO qui montre la plus faible consommation en hydrogène avec 4,81 mmol_{H₂}.g⁻¹ contrairement aux 4,93 mmol_{H₂}.g⁻¹ du catalyseur 30CuZn-Z_{G-1,1mm}. Cette différence reste cependant négligeable et au vu des pourcentages de réduction du CuO (102% pour 30CuZn-Z_{G-0,7mm} et 104% pour 30CuZn-Z_{G-1,1mm}), tout l'oxyde de cuivre semble avoir été réduit en cuivre métallique.

IV.3.3.2.1.5. Chimisorption de N₂O

Les surfaces de cuivre calculées à partir des mesures de chimisorption de N₂O sont données dans le Tableau 18. La diminution de la taille des gouttelettes conduit à l'augmentation de la surface de cuivre, de 14,5 m²_{Cu°}.g_{cata}⁻¹ à 17,0 m²_{Cu°}.g_{cata}⁻¹.

Tableau 18 - Surface de cuivre métallique des catalyseurs 30CuZn-Z_G synthétisés avec différentes tailles de gouttelette

Catalyseur	Surface de Cu (m ² _{Cu°} .g _{cata} ⁻¹)
30CuZn-Z _{G-1,1mm}	14,5
30CuZn-Z _{G-0,7mm}	17,0

La diminution de la taille des gouttelettes lors de la coprécipitation en continu a donc permis d'améliorer visiblement les caractéristiques physico-chimiques du catalyseur 30CuZn-Z_G et en particulier la surface BET, la dispersion du cuivre et la surface de cuivre métallique. Le catalyseur 30CuZn-Z_{G-0,7mm} présente de plus, la meilleure surface de cuivre métallique de tous les catalyseurs présentés jusqu'ici.

IV.3.3.2.2. Tests catalytiques

L'activité du catalyseur 30CuZn-Z_G préparé par coprécipitation en continu avec deux tailles différentes de gouttelette a été testée lors de l'hydrogénation du dioxyde de carbone en méthanol. Les conditions réactionnelles utilisées pour ces tests sont identiques à celles utilisées aux chapitres précédents. Les détails des résultats catalytiques obtenus pour différentes

températures (entre 240°C et 320°C) sous 50bar et à une VVH de 10000h⁻¹ sont présentés dans le Tableau 19.

Le catalyseur 30CuZn-Z_{G-0,7mm} présente des conversions d'H₂ et de CO₂ plus faibles par rapport au catalyseur 30CuZn-Z_{G-1,1mm} avec par exemple à 240°C, une diminution des conversions d'H₂ de 4,5% à 3,8% et une diminution de celles de CO₂ de 9,3% à 6,9%. Les sélectivités en méthanol sont cependant légèrement plus élevées pour 30CuZn-Z_{G-0,7mm} (S_{CH₃OH} = 51% à 240°C) que pour 30CuZn-Z_{G-1,1mm} (S_{CH₃OH} = 47% à 240°C).

Tableau 19 - Résultats catalytiques à 50 bar et 10000 h⁻¹ des catalyseurs 30CuZn-Z_G synthétisés avec différentes tailles de gouttelette

Taille des gouttelettes	Température de réaction (°C)	Conversions (%)		Sélectivités (%)		Productivité en CH ₃ OH (g _{MeOH} .kg _{cata} ⁻¹ .h ⁻¹)
		H ₂	CO ₂	CH ₃ OH	CO	
1,1mm	240	4,5	9,3	47	53	298
	260	7,1	15,1	42	58	429
	280	9,2	21,0	34	66	486
	300	9,0	23,9	22	78	366
	320	9,4	26,8	14	86	262
0,7mm	240	3,8	6,9	51	46	443
	260	5,7	11,9	44	56	654
	280	7,9	17,9	35	65	787
	300	8,8	22,4	24	76	689
	320	8,3	25,7	16	84	509

Les différences de productivités en méthanol entre ces deux catalyseurs sont beaucoup plus marquées avec des productivités par masse de catalyseur (Figure 24a) clairement plus élevées pour le catalyseur 30CuZn-Z_{G-0,7mm} avec à 280°C une productivité maximale de 787 g_{MeOH}.kg_{cata}⁻¹.h⁻¹, contre 486 g_{MeOH}.kg_{cata}⁻¹.h⁻¹ produits par le catalyseur 30CuZn-Z_{G-1,1mm}. Le même constat est fait pour les productivités par surface de cuivre métallique où les meilleures productivités sont obtenues pour le catalyseur 30CuZn-Z_{G-0,7mm} avec par exemple à 280°C 46 mg_{MeOH}.m⁻²_{Cu}.h⁻¹. Ainsi la meilleure productivité observée pour 30CuZn-Z_{G-0,7mm} n'est pas uniquement due à la meilleure surface de Cu⁰ et peut s'expliquer par une meilleure homogénéité conduisant probablement à de meilleures interfaces Cu/ZnO/ZrO₂.

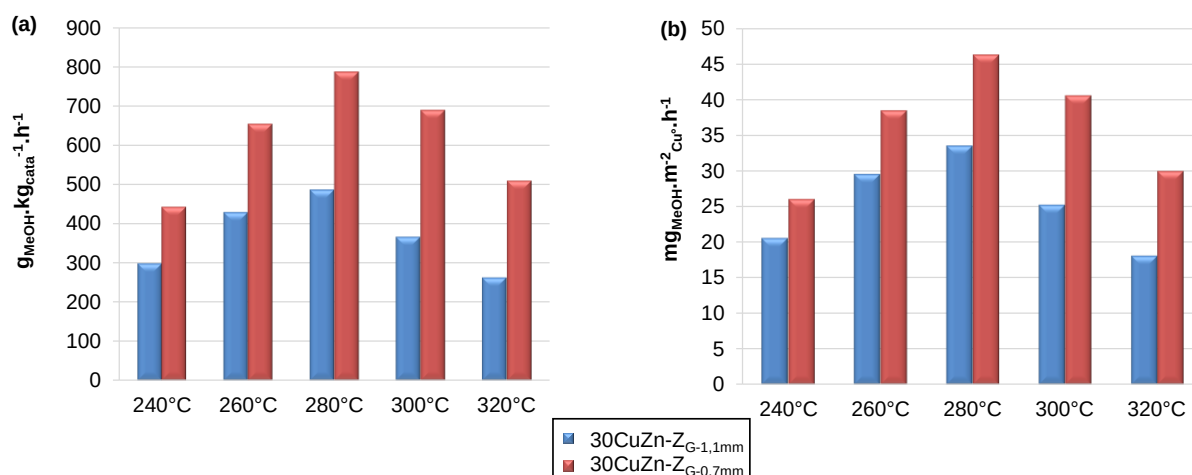


Figure 24 - Productivité en méthanol à 50 bar et 10000 h⁻¹ des catalyseurs 30CuZn-Z_G synthétisés avec différentes tailles de gouttelette (a) par masse de catalyseur et (b) par surface de cuivre

Cet effet bénéfique de la diminution de la taille des gouttelettes lors de la coprécipitation sur l'activité catalytique est corrélé à l'augmentation de la surface de cuivre et à la diminution de la densité du catalyseur, ainsi qu'à une meilleure interface Cu/ZnO/ZrO₂, confirmant les effets bénéfiques observés au niveau des caractéristiques.

IV.4. Conclusions

L'effet de la méthode de synthèse sur l'optimisation du catalyseur 30CuZn-Z a été étudié et il s'est avéré que les deux méthodes de coprécipitation à pH constant testées en mode batch et en continu, permettent d'obtenir les meilleures réactivités catalytiques pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone en méthanol avec une productivité maximale obtenue pour le catalyseur 30CuZn-Z_G avec 486 g_{MeOH}·kg_{cata}⁻¹·h⁻¹ à 280°C sous 50bar et 10000h⁻¹.

L'étude complémentaire des catalyseurs 30CuZn-Z_{pH} et 30CuZn-Z_G en microscopie électronique en transmission a permis de mettre en évidence deux morphologies différentes selon la méthode de synthèse utilisée. Le catalyseur 30CuZn-Z_G préparé par coprécipitation à pH constant en continu s'est avéré être bien plus homogène expliquant ainsi la meilleure surface de cuivre métallique obtenue.

Cet effet bénéfique de la coprécipitation à pH constant a plus particulièrement été observé sur les caractéristiques physico-chimiques des catalyseurs 30CuZn-CZ_{pH} en conduisant à la formation de la solution solide de cérine-zircone ainsi qu'à l'augmentation des surfaces

BET et des surfaces de cuivre métallique. Ces améliorations ont directement conduit à une nette augmentation de l'activité catalytique. Cependant, le catalyseur 30CuZn-C_{pH} qui présente pourtant les mêmes améliorations au niveau de ces caractéristiques n'a pas vu de modification de sa réactivité. Une haute teneur en cérine conduit donc toujours à des catalyseurs moins performants malgré une bonne surface de cuivre métallique.

L'augmentation du pH de coprécipitation a finalement conduit à de meilleures caractéristiques et réactivité laissant supposer que le pH de 6-6,5 qui avait été développé pour un catalyseur de type CuZn-A¹² n'est finalement pas optimum pour un catalyseur CuZn-Z. Cependant, un pH trop élevé peut, au même titre qu'un pH trop bas, conduire à de mauvaises performances¹³, cette étude devra donc être poursuivie afin de déterminer le pH idéal pour la synthèse de ce type de catalyseur.

La diminution de la zone de coprécipitation générée par la diminution de la taille des gouttelettes lors de la coprécipitation à pH constant en continu du catalyseur 30CuZn-Z_G a permis d'augmenter encore la surface de cuivre métallique et d'améliorer l'homogénéité et l'interface Cu/ZnO/ZrO₂ du catalyseur. Ainsi la productivité en méthanol a presque été doublée par rapport au catalyseur 30CuZn-Z_{G-1,1mm} conduisant ainsi à la meilleure productivité de 787 g_{MeOH}.kg_{cata}⁻¹.h⁻¹ à 280°C sous 50bar et 10000h⁻¹.

¹² M. Behrens, D. Brennecke, F. Girgsdies, S. Kißner, A. Trunschke, N. Nasrudin, S. Zakaria, N. F. Idris, S. B. A. Hamid, B. Knier, R. Fischer, W. Busser, M. Muhler, and R. Schlögl, *Applied Catalysis A: General* 392 (2011) 93–102.

¹³ C. Baltes et al., *Journal of Catalysis* 258 (2008) 334–344.

Chapitre V

Etude du couple Cu/ZnO

V.1. Introduction

Les résultats obtenus par microscopie électronique en transmission au chapitre précédent ont permis de mettre en évidence la présence de deux morphologies différentes. Une première composée de particules de cuivre en surface de l'oxyde de zinc et une deuxième présentant des particules de cuivre plus petites en surface de la zircone et présentant une structure globale plus compacte. Afin de déterminer si ces deux régions sont bien respectivement spécifiques à l'oxyde de zinc et à la zircone, des catalyseurs de type Cu-ZnO et Cu-ZrO₂ avec des teneurs en Cu⁰ identiques (30% massique) ont été synthétisés par coprécipitation batch à pH constant (30Cu-Zn_{pH} et 30Cu-Zr_{pH}) et les analyses effectuées sur ces deux catalyseurs seront présentées dans cette partie.

Le catalyseur 30CuZn-CZ(60/40)_{pH} sera également analysé afin de déterminer l'influence de la présence de la cérine sur la morphologie d'un catalyseur de type CuZn-Z.

L'analyse bibliographique a mis en évidence l'importance de l'interface Cu/ZnO pour les catalyseurs d'hydrogénation du dioxyde de carbone en méthanol mais a également permis de voir l'émergence de nouveaux supports tels que la zircone, la cérine et la cérine-zircone. Ainsi, afin de mieux comprendre l'effet de l'oxyde de zinc sur ce type de catalyseur, une étude sera menée en synthétisant par coprécipitation à pH constant de nouveaux catalyseurs.

Des catalyseurs sans oxyde de zinc seront synthétisés, caractérisés et testés lors de la synthèse de méthanol puis comparés aux catalyseurs du chapitre précédent de composition similaire mais contenant de l'oxyde de zinc afin de comprendre l'influence de cet oxyde sur ce type de catalyseur.

Enfin, les catalyseurs de type CuO-ZnO-ZrO₂ qui ont montré tout au long de ce manuscrit les meilleures performances, seront synthétisés avec différents rapport de ZnO/ZrO₂ puis caractérisés afin de déterminer le rapport optimal entre l'oxyde de zinc et la zircone.

V.2. MET-3D

Le catalyseur 30Cu-Zn_{pH} (Figure 1) présente une morphologie composée de grosses particules où il est difficile de différencier l'oxyde de cuivre de l'oxyde de zinc. Cependant, cette morphologie est la même que celle observée dans la zone A du catalyseur 30CuZn-Z_{pH} (IV.3.1.1.6.) qui correspondait à une zone riche en zinc.

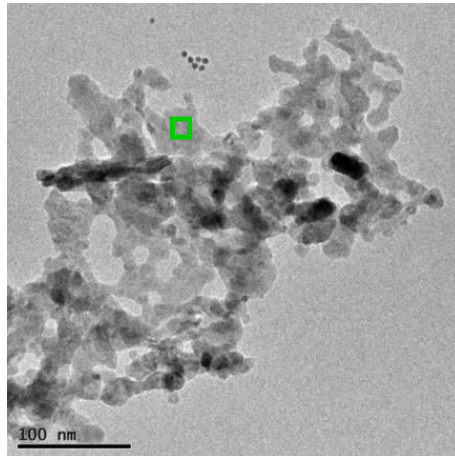


Figure 1 - Image MET en champ clair du catalyseur 30Cu-Zn_{pH}

L'analyse EDX (Figure 2) montre bien la présence de zinc et de cuivre quelle que soit la zone de l'échantillon analysée, suggérant une dispersion homogène de ces deux oxydes dans le catalyseur.

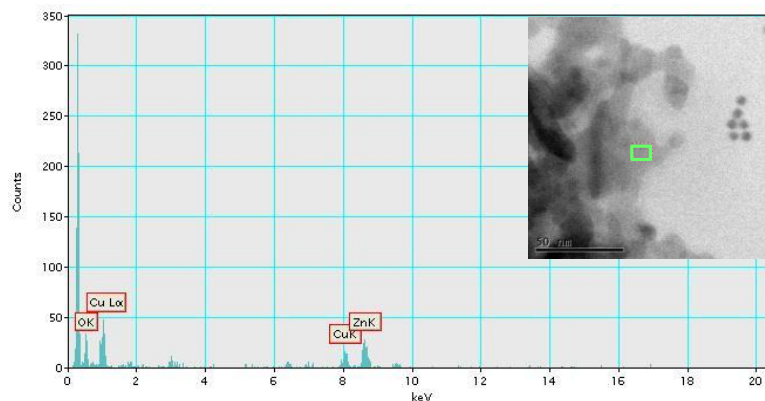


Figure 2 - Analyse EDX du catalyseur 30Cu-Zn_{pH} dans la région marquée d'un carré vert sur l'image STEM champ clair, voir l'insertion

L'analyse tomographique (Figure 3) a permis de mettre en évidence de petites particules de diamètre compris entre 5 et 6 nm en surface de plus grosses particules. Ces petites particules ont été attribuées à du cuivre déposé sur de l'oxyde de zinc, comme cela avait déjà été observé précédemment.

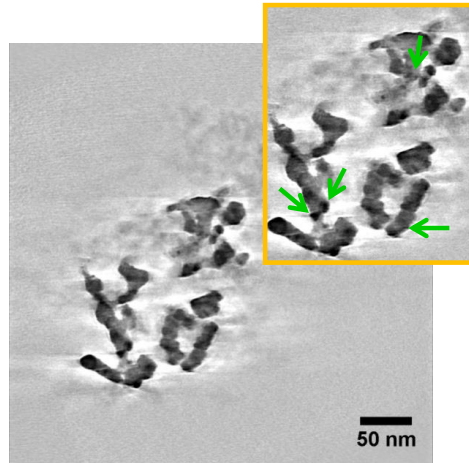


Figure 3 - Section dans le volume reconstruit du catalyseur 30Cu-Zn_{pH}

Le catalyseur Cu-Zr_{pH} (Figure 4a) présente quant à lui une structure beaucoup plus compacte que le catalyseur 30Cu-Zn_{pH}, ce qui correspond bien à la morphologie observée dans la zone B du catalyseur 30CuZn-Zr_{pH} (IV.3.1.1.6.) qui correspondait à une zone riche en zirconium. Cette structure compacte est présente sur toutes les régions analysées, comme la zone B de la Figure 4b par exemple. Cependant, cet échantillon présente également une morphologie supplémentaire composée de grosses particules comme observée dans la zone C (Figure 4b).

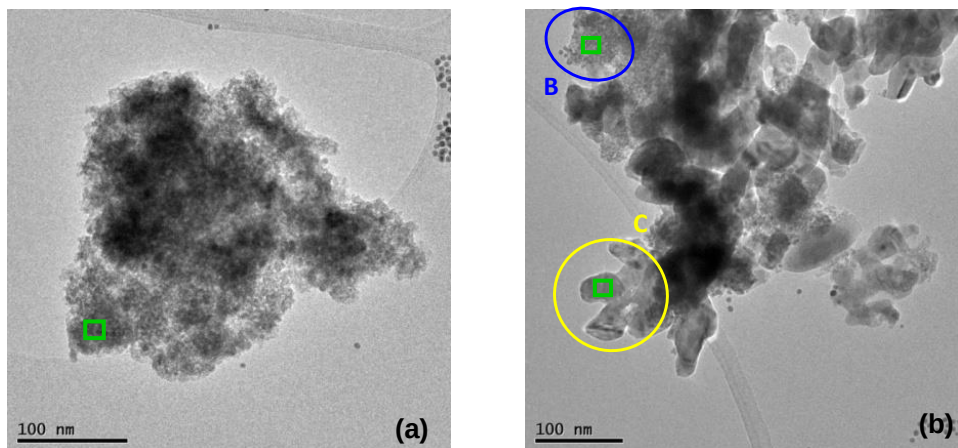


Figure 4 - Image MET en champ clair du catalyseur 30Cu-Zr_{pH} (a) zone 1 et (b) zone 2

En analysant en EDX les zones 1 et 2-B (Figure 5 et Figure 6), la présence de cuivre et de zirconium est détectée, ainsi une composition similaire à la zone B du catalyseur 30CuZn-Zr_{pH} est à nouveau retrouvée, mais cette fois-ci sans ZnO. En analysant plus spécifiquement la zone C (Figure 6), il s'avère que cette région ne présente que du cuivre.

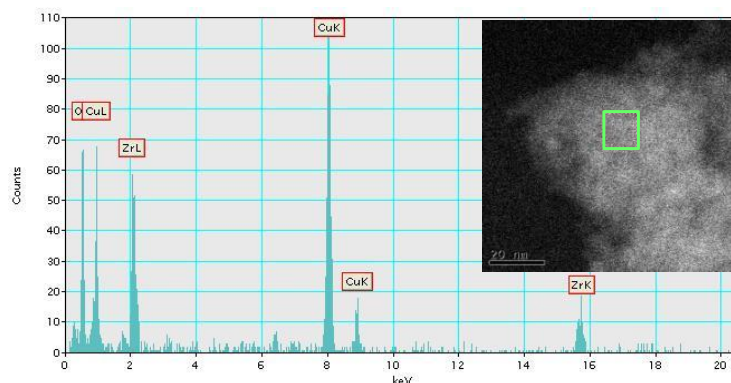


Figure 5 - Analyse EDX de la zone 1 du catalyseur 30Cu-Zr_{pH} dans la région marquée d'un carré vert sur l'image STEM-HAADF* (insertion)
* champs sombre annulaire à grands angles

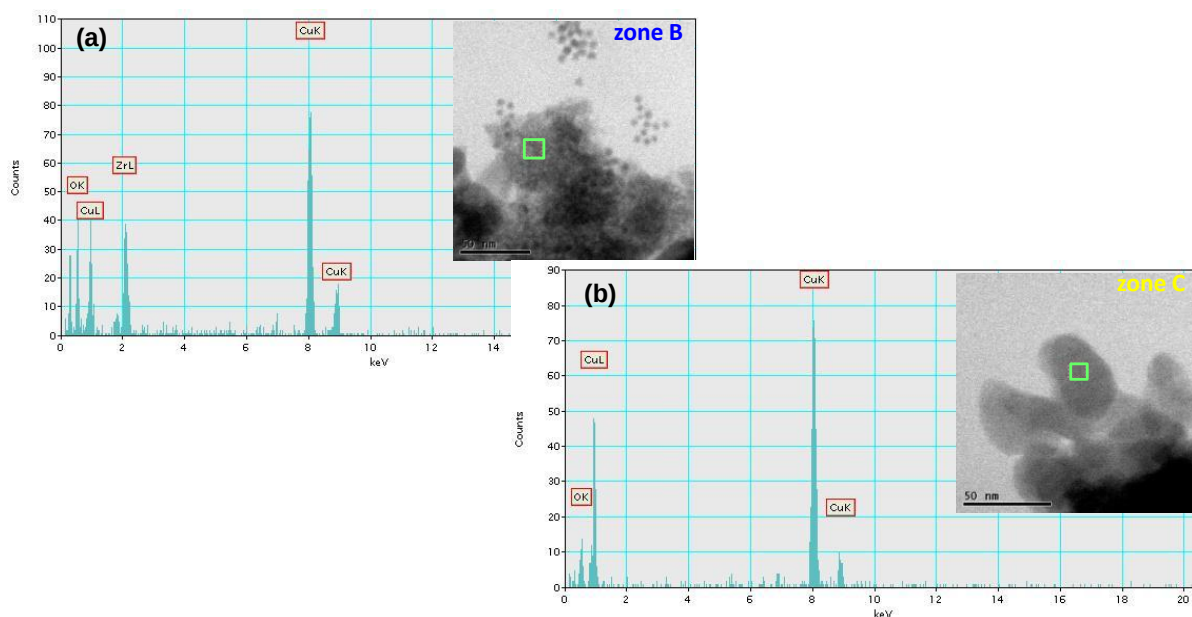


Figure 6 - Analyse EDX de la zone 2 du catalyseur 30Cu-Zr_{pH} dans deux régions marquées de carré vert sur les images STEM champ clair (insertion) : (a) zone B riche en Zr et (b) zone C uniquement Cu

L'analyse tomographique a de plus permis de voir que cette zone riche en cuivre (Figure 7b) n'est pas en contact du reste de la région de l'échantillon. Ce domaine supplémentaire composé de cuivre n'est cependant pas représentatif de l'échantillon et pourrait être expliqué par du cuivre résiduel de la synthèse.

La tomographie (Figure 7) a également permis de mesurer le diamètre des petites particules de CuO (flèche verte) observée à la surface de la zircone qui s'est avéré homogène sur tout l'échantillon avec une taille de 1,8 nm rappelant ainsi les tailles déjà observées pour les zones riches en zirconium des catalyseurs 30CuZn-Z_{pH} et 30CuZn-Z_G.

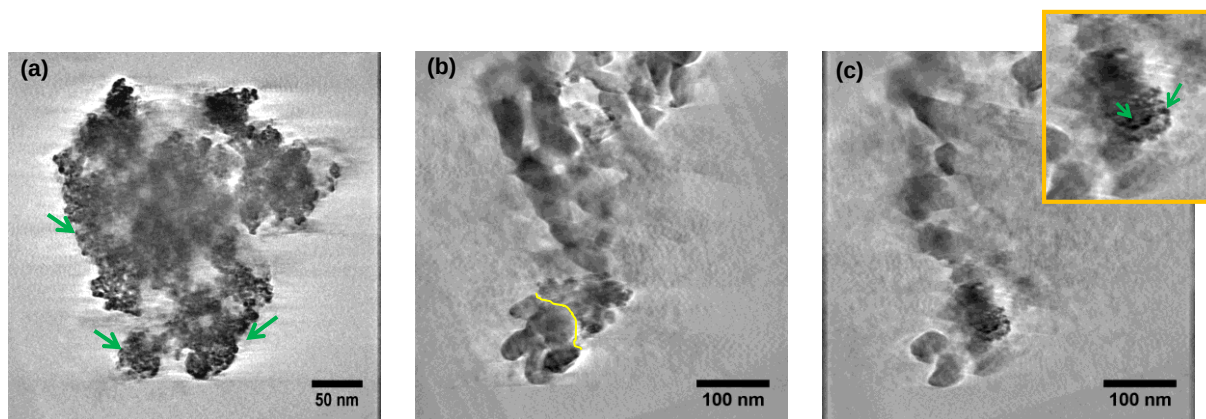


Figure 7 - Section dans le volume reconstruit du catalyseur 30Cu-Zr_{pH} (a) zone 1 ; (b) et (c) zone 2

Les deux morphologies précédemment observées sur les catalyseurs 30CuZn-Z_{pH} et 30CuZn-Z_G ont donc été à nouveau observées confirmant ainsi que ces catalyseurs sont bien un mélange des structures caractéristiques des catalyseurs 30Cu-Zn_{pH} et 30Cu-Zr_{pH}. La différenciation des tailles des particules de cuivre sur ces deux domaines est également observée, laissant supposer que le catalyseur 30Cu-Zn_{pH} contenant de plus grosses particules de cuivre (5 nm) devrait présenter une plus faible surface de cuivre métallique que le catalyseur 30Cu-Zr_{pH} contenant de plus petites particules de cuivre (2 nm).

Le catalyseur 30CuZn-CZ(60/40)_{pH} a été analysé afin de comprendre l'influence de la présence de la cérine sur la morphologie d'un catalyseur de type CuZn-Z. Le catalyseur présente une morphologie légèrement différente des catalyseurs précédemment observés. Cette morphologie est plutôt similaire à celle du catalyseur 30Cu-Zr_{pH} mais montre l'apparition d'une région en nuage (zone E Figure 8).

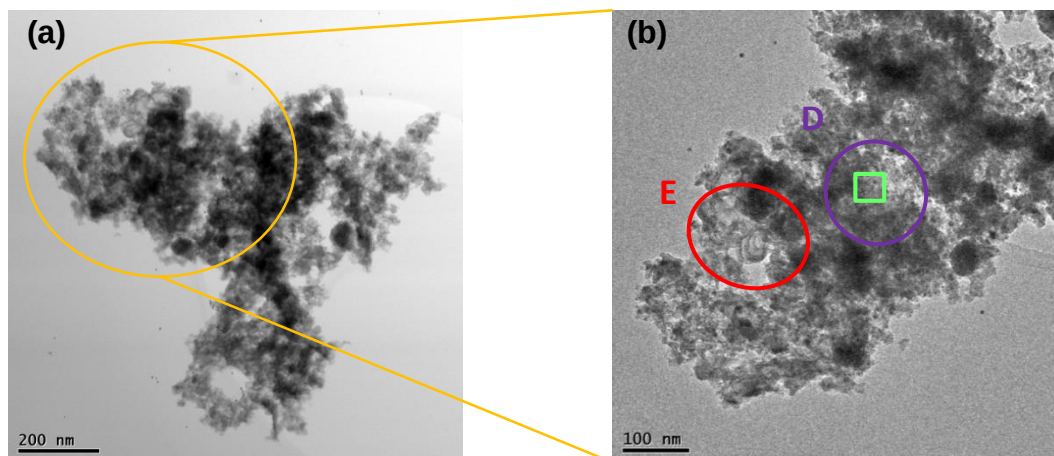


Figure 8 – (a) Image STEM et (b) image MET en champ clair de la zone 1 du catalyseur 30CuZn-CZ(60/40)_{pH}

L'analyse EDX (Figure 9) de la zone D montre la présence de cuivre, de zinc, de zirconium et de cérium. Tandis que la zone E est composée de cuivre, de zinc et de cérium. De plus, quelle que soit la zone de cette région du catalyseur analysée, le cérium est toujours présent, attestant d'une bonne dispersion de la cérine.

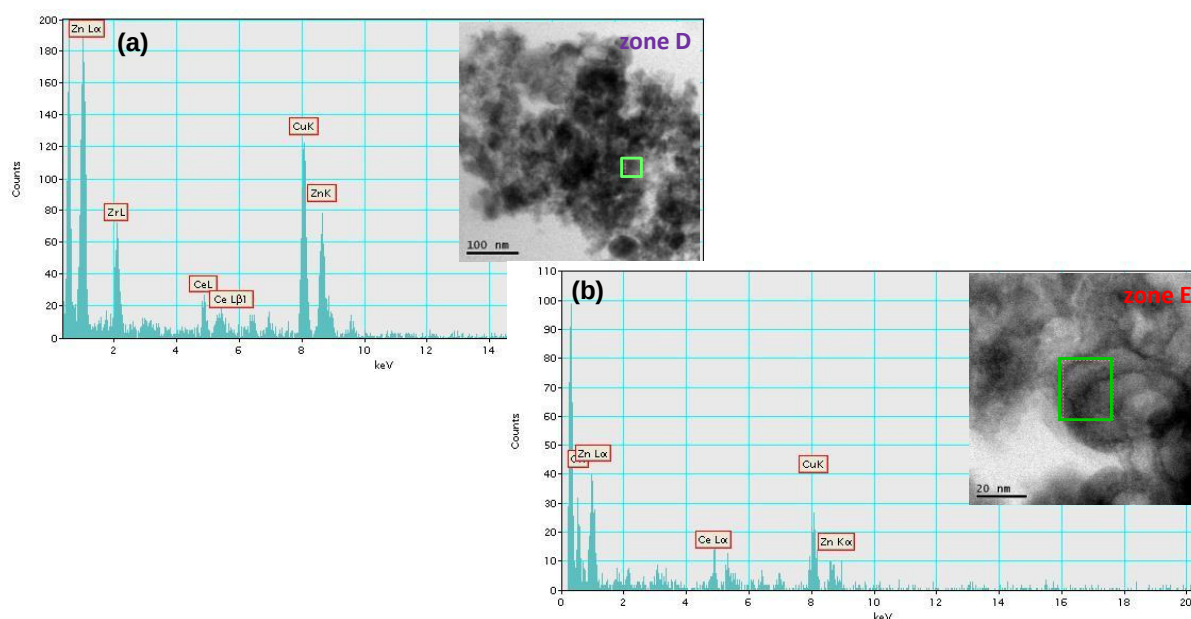


Figure 9 - Analyse EDX de la zone 1 du catalyseur 30CuZn-CZ(60/40)_{pH} dans deux régions marquées de carré vert sur les images STEM champ clair (insertion) : (a) zone D présence de Cu, Zn, Zr, Ce et (b) zone E présence de Cu, Zn, Ce

Cependant, en analysant une autre région de l'échantillon (zone 2 Figure 10), aucune trace de cérium n'est observée (Figure 11). Les deux morphologies observées sur les catalyseurs CuZn-Z sont néanmoins obtenues, une zone A riche en Zn composée de cuivre et de zinc et une zone B riche en Zr composée de cuivre, de zinc et de zirconium. Ainsi, comme pour la zone 1

du catalyseur et la zone B des catalyseurs du chapitre précédent, le zirconium n'est jamais observé sans zinc.

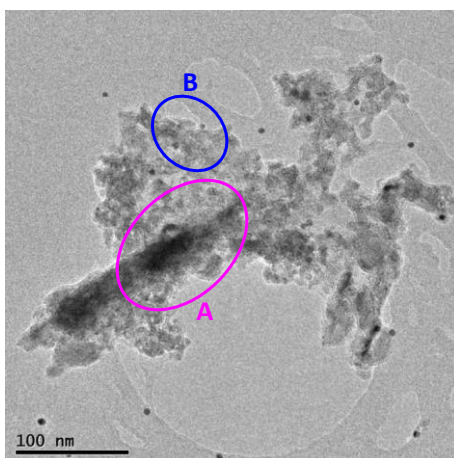


Figure 10 - Image MET en champ clair de la zone 2 du catalyseur 30CuZn-CZ(60/40)_{pH}

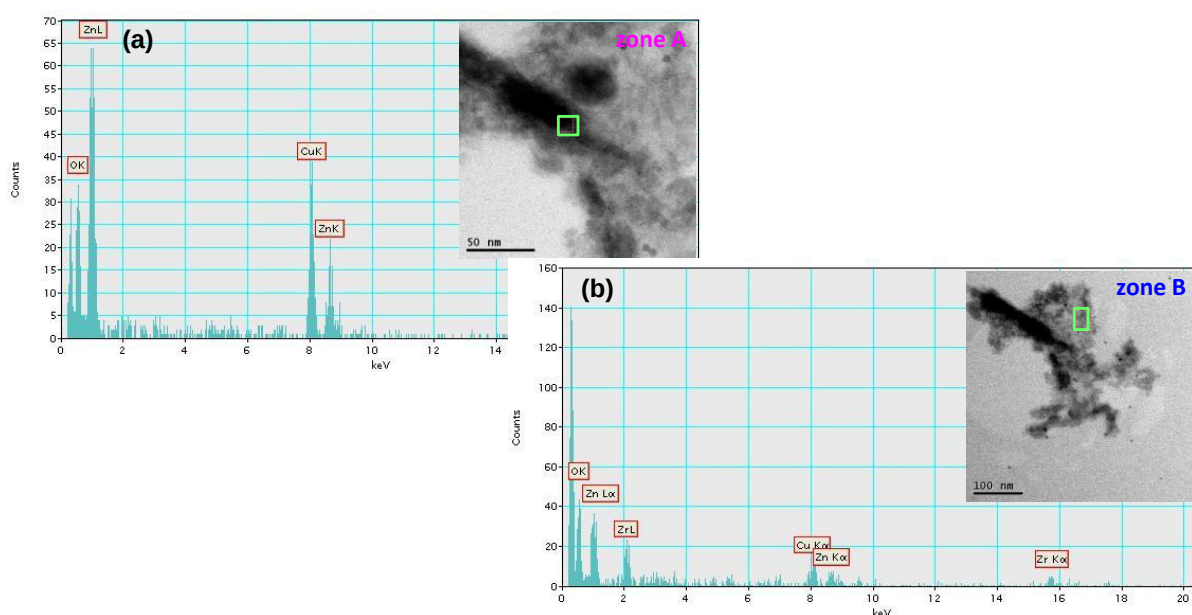


Figure 11 - Analyse EDX de la zone 2 du catalyseur 30CuZn-CZ(60/40)_{pH} dans deux régions marquées de carré vert sur les images STEM champ clair (insertion) : zone A riche en Zn et zone B riche en Zr

La tomographie des zones 1 et 2 (Figure 12) a permis de déterminer la taille des particules de cuivre. La zone 1 présente des tailles comprises entre 2 et 6 nm selon la partie de la zone étudiée et la zone 2 présente des tailles d'environ 1,9 nm quelle que soit la zone étudiée. Ainsi, la zone 1 contenant du cérium montre les tailles caractéristiques du catalyseur 30Cu-Zn_{pH} d'une part et du catalyseur 30Cu-Zr_{pH} d'autre part. Tandis que la zone 2 présente des particules de cuivre correspondant au catalyseur 30Cu-Zr_{pH} même sur les régions ne contenant pas de zirconium, ce qui semble indiquer une meilleure homogénéité de taille du CuO sur ce

type de région et expliquerait ainsi la meilleure surface de cuivre métallique obtenue (IV.3.2.1.5.). Cette observation de petites particules de cuivre sur ZnO n'a cependant été faite que pour ce catalyseur 30CuZn-CZ(60/40)_{pH} et doit donc être corrélée à la présence de la cérine dans l'échantillon. Néanmoins, cette diminution de taille n'ayant été constatée que dans les zones sans cérine, cela est difficilement explicable.

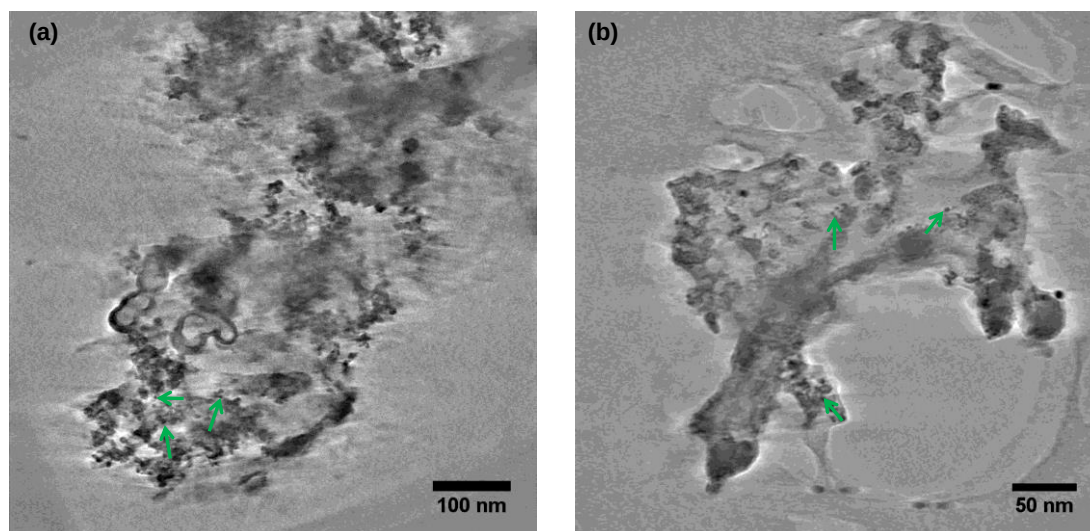


Figure 12 - Section dans le volume reconstruit du catalyseur 30CuZn-CZ(60/40)_{pH} (a) zone 1 et (b) zone 2

V.3. Effet de l'oxyde de zinc

L'effet de l'oxyde de zinc sur les catalyseurs d'hydrogénation du dioxyde de carbone en méthanol a été étudié en comparant tout d'abord des catalyseurs de composition similaire avec et sans oxyde de zinc (CuO-ZnO, CuO-ZrO₂, CuO-ZnO-ZrO₂, CuO-CeO₂-ZrO₂, CuO-ZnO-CeO₂-ZrO₂, CuO-CeO₂ et CuO-ZnO-CeO₂) puis en déterminant le rapport optimal entre l'oxyde de zinc et le support dans un catalyseur de type CuO-ZnO-ZrO₂.

V.3.1. Synthèse

Des catalyseurs de type CuO-M (M = Zn, Zr, Ce, CeZr) ont été préparés par la méthode de coprécipitation à pH constant détaillée au chapitre précédent (IV.2.1.) et seront comparés aux catalyseurs 30CuZn-M_{pH} (M = Zr, Ce, CeZr) afin de déterminer l'influence de la présence d'oxyde de zinc sur les caractéristiques ainsi que sur la réactivité catalytique des matériaux.

Des catalyseurs de type CuO-ZnO-ZrO₂ avec un rapport Zn/Zr variable (66/34, 50/50 et 34/66) ont également été préparés de la même manière afin de mener une étude sur l'influence de ce rapport Zn/Zr.

Tous les catalyseurs ainsi préparés respectent la même composition massique en cuivre (30% massique de Cu soit 37,5% massique de CuO) et sont complétés avec 62,5% massique d'oxyde de zinc, de zircone, d'oxyde de zinc-zircone, de cérine ou de cérine-zircone. La notation des catalyseurs sera simplifiée comme précédemment : 30Cu-M(X/Y)_{pH} où M représente le support du cuivre utilisé (M = Zn, Zr, ZnZr, Ce, CeZr) et pH la méthode de synthèse par coprécipitation à pH constant. Pour les catalyseurs contenant un support constitué d'un mélange de 62,5% massique d'oxydes (ZnZr et CeZr), X représente le pourcentage massique de l'oxyde de zinc ou de la cérine par rapport à celui de la zircone (notée Y).

V.3.2. Effet de la présence de l'oxyde de zinc

Au vu des résultats obtenus par MET-3D, les catalyseurs 30Cu-Zn_{pH} et 30Cu-Zr_{pH} qui présentent des morphologies différentes ont été caractérisés et testés lors de l'hydrogénation du dioxyde de carbone en méthanol puis comparés entre eux ainsi qu'au catalyseur 30CuZn-Z_{pH}. Afin de compléter cette étude et de mieux comprendre l'effet de la présence de l'oxyde de zinc sur les caractéristiques et les résultats catalytiques, les catalyseurs 30Cu-CZ(60/40)_{pH} et 30Cu-C_{pH} ont également été étudiés et comparés aux mêmes catalyseurs contenant de l'oxyde de zinc (IV.3.2.).

V.3.2.1 Caractérisation des catalyseurs

V.3.2.1.1. Densité apparente

Les densités apparentes obtenues pour les différents catalyseurs sont exposées dans le Tableau 1. Le catalyseur 30Cu-Zn_{pH} présente la densité apparente la plus faible avec 0,32 et le catalyseur 30Cu-Zr_{pH} montre quant à lui la densité apparente la plus élevée (1,15). Le catalyseur contenant à la fois de l'oxyde de zinc et de la zircone présente donc logiquement une densité apparente comprise entre 0,32 et 1,15. L'introduction de cérine dans le catalyseur

30Cu-CZ(60/40)_{pH} mène à une densité apparente plus faible (0,91) due à la présence de cérine qui tout comme l'oxyde de zinc conduit à des catalyseurs de densité apparente plus faible (0,67 pour 30Cu-C_{pH}). L'ajout de ZnO dans le catalyseur 30CuZn-CZ(60/40)_{pH} conduit encore à une diminution de la densité apparente. Cependant pour 30CuZn-C_{pH} la densité apparente reste similaire à celle du catalyseur sans oxyde de zinc.

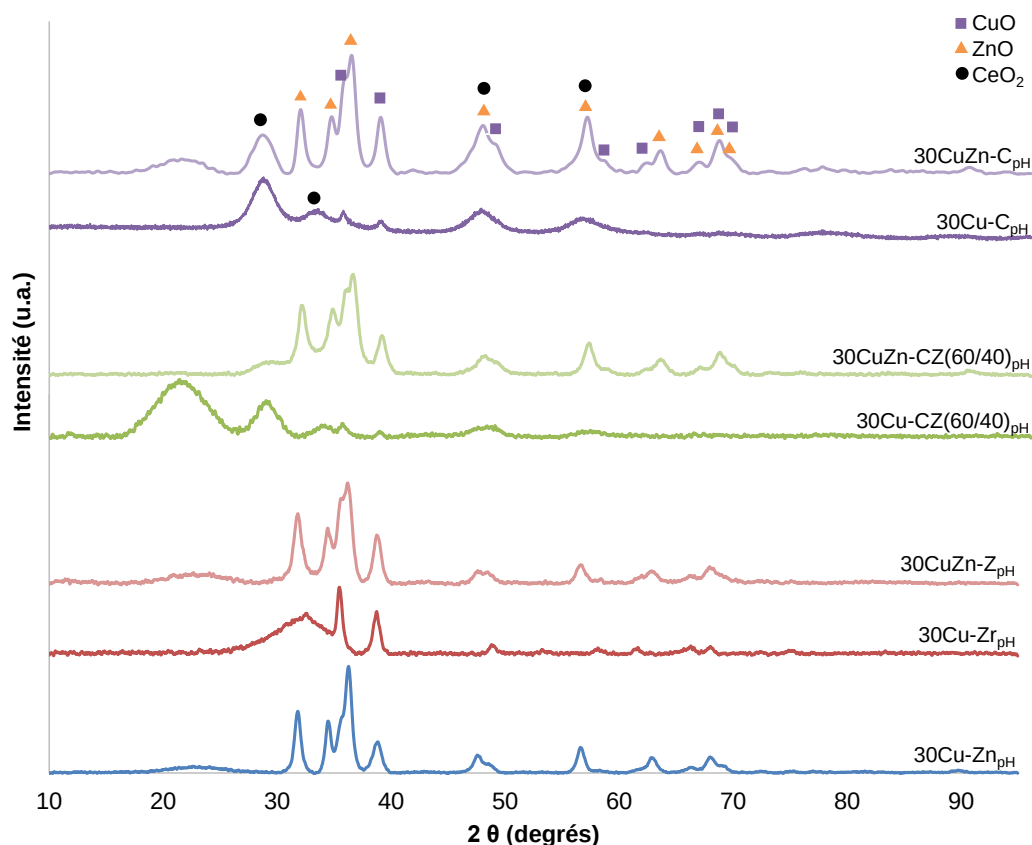
Tableau 1 – Densité apparente des catalyseurs 30Cu-M_{pH} avec ou sans ZnO

Catalyseur	Densité apparente
30Cu-Zn _{pH}	0,32
30Cu-Zr _{pH}	1,15
30CuZn-Z _{pH}	0,51
30Cu-CZ(60/40) _{pH}	0,91
30CuZn-CZ(60/40) _{pH}	0,41
30Cu-C _{pH}	0,67
30CuZn-C _{pH}	0,74

V.3.2.1.2. Diffraction des rayons X

La structure cristalline des catalyseurs après calcination est présentée Figure 13. Les raies de diffraction correspondant à l'oxyde de cuivre sont observées pour chacun des diffractogrammes, et les raies de diffraction de l'oxyde de zinc sont présentes pour tous les catalyseurs en contenant. Le diffractogramme du catalyseur 30Cu-Zr_{pH} présente uniquement les raies de diffraction caractéristiques de l'oxyde de cuivre, les raies de diffraction de l'oxyde de zirconium ne sont pas distinguées.

L'intensité des raies de diffraction de l'oxyde de cuivre augmente entre le catalyseur 30Cu-Zr_{pH} et 30CuZn-Z_{pH}, avec l'introduction de l'oxyde de zinc. Cette augmentation est également observée en comparant les catalyseurs à base de cérine avec ou sans ZnO, mais de manière encore plus marquée, ce qui suggère que la présence d'oxyde de zinc conduit à une nette diminution de la dispersion de l'oxyde de cuivre dans l'échantillon. De plus, les catalyseurs 30Cu-CZ(60/40)_{pH} et 30Cu-C_{pH} présentent les intensités des raies de diffraction de CuO les plus faibles, laissant supposer que la présence de cérine, contrairement à l'oxyde de zinc, augmente grandement la dispersion de l'oxyde de cuivre.

Figure 13 – Diffractogrammes des catalyseurs 30Cu-M_{pH} avec ou sans ZnO

Les tailles des cristallites (Tableau 2) de l'oxyde de cuivre sont du même ordre de grandeur pour tous les catalyseurs (environ 11 nm), hormis les catalyseurs contenant de la cérine sans oxyde de zinc qui présentent des tailles supérieures (12,7 nm pour 30Cu-CZ(60/40)_{pH} et 17,2 nm pour 30Cu-C_{pH}). Cependant, ces plus grandes tailles de cristallite de CuO peuvent être dues au fait que les raies de diffraction du CuO sont mal définies pour ces échantillons entraînant donc une erreur plus importante lors de la détermination de leurs aires. La taille des cristallites de l'oxyde de zinc est du même ordre de grandeur pour tous les catalyseurs en contenant (entre 12,7 et 10,4 nm).

Tableau 2 – Taille des cristallites et paramètre de maille (a) des catalyseurs 30Cu-M_{pH} avec ou sans ZnO

Catalyseur	Taille des cristallites (nm)			a (Å)
	CuO	ZnO	CeO ₂	CeO ₂
30Cu-Zn _{pH}	11,5	12,7	/	/
30Cu-Zr _{pH}	11,1	/	/	/
30CuZn-Z _{pH}	10,0	10,4	/	/
30Cu-CZ(60/40) _{pH}	12,7	/	3,5	5,33
30CuZn-CZ(60/40) _{pH}	10,3	10,9	3,9	5,27
30Cu-C _{pH}	17,2	/	5,1	5,42
30CuZn-C _{pH}	11,0	12,3	3,8	5,42

Les catalyseurs présentant la raie de CeO₂ aux environs de 2 θ de 28,6° montrent des tailles de cristallite semblables (3,9 nm) pour les catalyseurs à base de cérine-zircone. Mais une taille plus grande pour le catalyseur à base de cérine sans oxyde de zinc (5,1 nm), suggérant une moins bonne dispersion de l'oxyde de cérium. Les paramètres de maille de la cérine des catalyseurs 30CuZn-C_{pH} et 30Cu-C_{pH} sont identiques (5,42Å) et correspondent à celui d'une cérine pure, laissant supposer que la présence de l'oxyde de zinc ne modifie pas le paramètre de maille d'une cérine pure mais permet tout de même d'obtenir des tailles de cristallites plus petites. Les catalyseurs 30CuZn-CZ(60/40)_{pH} et 30Cu-CZ(60/40)_{pH} présentent cependant des paramètres de maille pseudo cubique différents, respectivement de 5,27Å et 5,33Å, ce qui correspond à des catalyseurs contenant un rapport cérine-zircone de 60/40 et 80/20. La présence d'oxyde de zinc semble donc favoriser la formation de la solution de cérine-zircone dans les proportions attendues.

Ces résultats semblent donc indiquer que la présence de l'oxyde de zinc a un effet bénéfique sur la taille des cristallites ainsi que sur la composition des cérine-zircone.

V.3.2.1.3. Méthode Brunauer-Emmet-Teller

Les surfaces spécifiques et les caractéristiques des pores des différents catalyseurs sont présentées dans le Tableau 3. Le catalyseur 30Cu-Zn_{pH} présente la surface spécifique la plus faible (41 m².g⁻¹) et le catalyseur 30Cu-Zr_{pH} la surface spécifique la plus élevée (156 m².g⁻¹). Le catalyseur 30CuZn-Z_{pH} présente logiquement une surface spécifique comprise entre ces

deux valeurs ($79 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$). Le catalyseur $30\text{Cu-CZ}(60/40)_{\text{pH}}$ montre une légère diminution de la surface spécifique comparé au catalyseur $30\text{Cu-Zr}_{\text{pH}}$, mais cette valeur reste tout de même élevée ($121 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ pour $30\text{CuZn-CZ}(60/40)_{\text{pH}}$). Cette diminution de la surface spécifique est corrélée à la présence de cérine qui conduit à des catalyseurs présentant une plus faible surface spécifique que ceux à base de zircone ($30\text{Cu-C}_{\text{pH}}$ $100 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$). Le même effet a été observé par Prokrovski et al.¹ où les surfaces BET diminuent avec l'augmentation de la teneur en cérine. Cependant comme pour le catalyseur $30\text{CuZn-Zr}_{\text{pH}}$, l'ajout de ZnO aux catalyseurs contenant de la cérine mène à une nette diminution des surfaces spécifiques, ce qui semble indiquer que l'oxyde de zinc a un effet clairement négatif sur la surface spécifique. Ces faibles surfaces spécifiques pour les catalyseurs contenant de l'oxyde de zinc sont directement reliées à des diamètres moyens de pore plus élevés (entre 14 et 21 nm contre 6 ou 10 nm) pour des volumes poreux similaires.

Tableau 3 – Résultats BET des catalyseurs $30\text{Cu-M}_{\text{pH}}$ avec ou sans ZnO
(^a surface spécifique, ^bdiamètre moyen des pores, ^cvolume poreux)

Catalyseur	$S_{\text{BET}}^{\text{a}}(\text{m}^2.\text{g}^{-1})$	$D_{\text{pore}}^{\text{b}}(\text{nm})$	$V_{\text{pore}}^{\text{c}}(\text{cm}^3.\text{g}^{-1})$
$30\text{Cu-Zn}_{\text{pH}}$	41	21	0,23
$30\text{Cu-Zr}_{\text{pH}}$	156	6	0,23
$30\text{CuZn-Zr}_{\text{pH}}$	79	17	0,38
$30\text{Cu-CZ}(60/40)_{\text{pH}}$	121	10	0,35
$30\text{CuZn-CZ}(60/40)_{\text{pH}}$	73	17	0,34
$30\text{Cu-C}_{\text{pH}}$	100	6	0,14
$30\text{CuZn-C}_{\text{pH}}$	46	14	0,19

V.3.2.1.4. Réduction à température programmée

Les profils de consommation en hydrogène en fonction de la température (Figure 14) ont été obtenus lors du prétraitement réducteur à 300°C effectué avant la chimisorption de N_2O .

La réduction de l'oxyde de cuivre du catalyseur $30\text{Cu-Zn}_{\text{pH}}$ s'effectue en deux temps. Le profil TPR du catalyseur $30\text{Cu-Zr}_{\text{pH}}$ présente trois pics qui s'étendent sur une gamme de

¹ K. Pokrovski and A. Bell, *Journal of Catalysis* 241 (2006) 276–286.

température plus large (100°C à 170°C). L'ajout de ZnO dans ce catalyseur permet de retrouver un profil similaire à celui de 30Cu-Zn_{pH} mais où le deuxième pic est moins marqué.

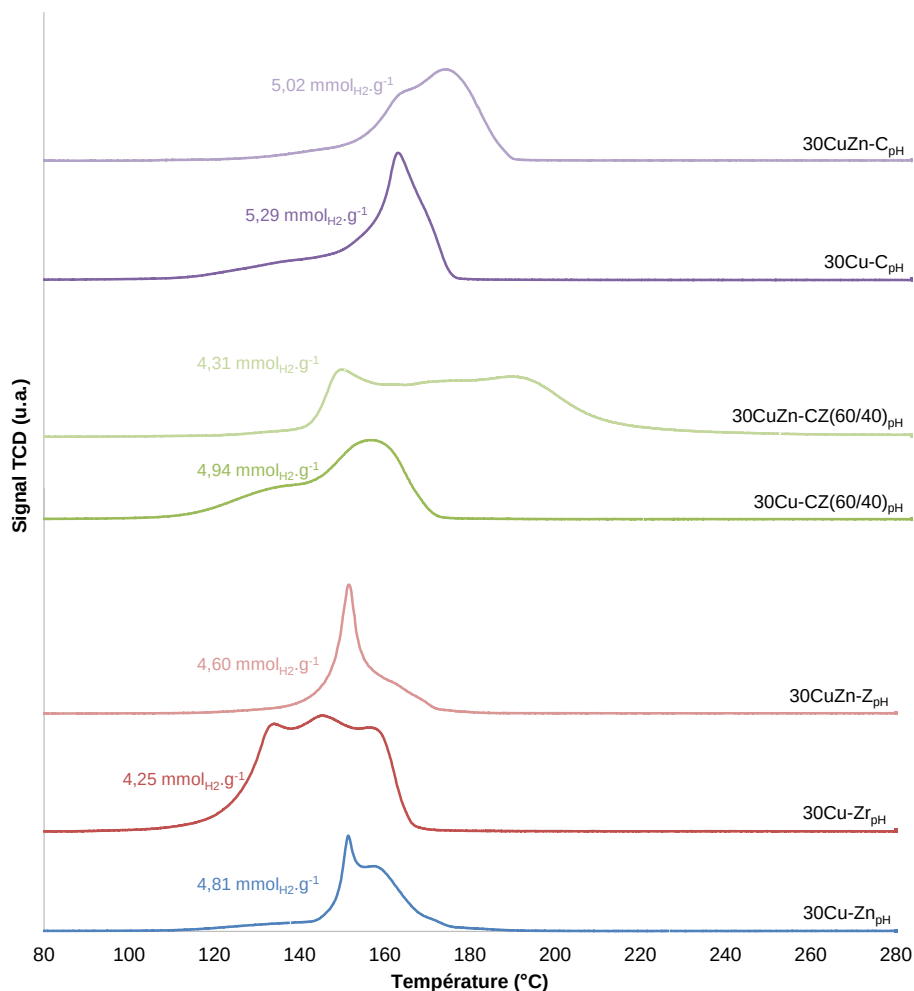


Figure 14 – Profils TPR des catalyseurs 30Cu-M_{pH} avec ou sans ZnO

Le catalyseur contenant la solution solide de cérine-zircone 30Cu-CZ(60/40)_{pH} présente comme pour 30Cu-Zr_{pH} une réduction de l'oxyde de cuivre en plusieurs étapes et sur une gamme de température étalée. L'ajout d'oxyde de zinc dans ce catalyseur ne modifie pas vraiment le profil TPR mais montre cependant une consommation en hydrogène plus faible (4,31 contre 4,94 mmol_{H₂}.g⁻¹) attestant d'une moins bonne réduction de CuO. Le même comportement est observé pour les catalyseurs 30Cu-C_{pH} et 30CuZn-C_{pH} où l'ajout de ZnO conduit également à une diminution de la consommation en hydrogène de 5,29 à 5,02 mmol_{H₂}.g⁻¹ suggérant une moins bonne réductibilité de l'oxyde de cuivre en cuivre métallique en présence de ZnO. Ces valeurs de consommation en hydrogène sont supérieures à

celles des autres catalyseurs, ce qui peut être expliqué par une réductibilité partielle du support pour les catalyseurs à base de cérine.

V.3.2.1.5. Chimisorption de N₂O

Les surfaces de cuivre métallique calculées à partir des mesures de chimisorption de N₂O, après prétraitement réducteur à 300°C, sont données dans le Tableau 4. Les plus basses surfaces de cuivre sont obtenues pour 30Cu-Zn_{pH} (6,4 m²_{Cu°}.g_{cata}⁻¹) et 30Cu-Zr_{pH} (4,4 m²_{Cu°}.g_{cata}⁻¹). Contrairement à ce qui était attendu à partir des résultats de microscopie ayant montrés de plus grosses particules de cuivre en surface de ZnO qu'en surface de ZrO₂, c'est finalement le catalyseur 30Cu-Zn_{pH} qui présente la meilleure surface de cuivre métallique, suggérant que cette surface n'est pas directement corrélée à la taille des particules de cuivre en surface du ZnO ou du ZrO₂. Cependant le catalyseur 30CuZn-Z_{pH} qui montrait une juxtaposition de ces deux domaines (Cu-Zn et Cu-Zr) présente finalement une surface de cuivre bien supérieure avec 10,5 m²_{Cu°}.g_{cata}⁻¹, ce qui semble indiquer que la présence de l'oxyde de zinc et de la zircone, même séparés, est bénéfique pour la surface de cuivre.

Les meilleures surfaces de cuivre sont obtenues pour les catalyseurs contenant de la cérine (25,4 m²_{Cu°}.g_{cata}⁻¹ pour 30Cu-CZ(60/40)_{pH} et 41,7 m²_{Cu°}.g_{cata}⁻¹ pour 30Cu-C_{pH}). Cependant ces surfaces de cuivre diminuent nettement avec l'introduction de l'oxyde de zinc, ce qui suggère que c'est la cérine qui présente un effet bénéfique sur l'augmentation de la surface de cuivre confirmant ainsi la meilleure dispersion du cuivre observé pour ces mêmes catalyseurs en DRX. L'effet négatif de l'oxyde de zinc qui avait été observé sur les surfaces spécifiques (V.3.2.1.3.) pour des catalyseurs à base de cérine est donc à nouveau observé.

Tableau 4 – Surface de cuivre métallique des catalyseurs 30Cu-M_{pH} avec ou sans ZnO

Catalyseur	Surface de Cu (m ² _{Cu°} .g _{cata} ⁻¹)
30Cu-Zn _{pH}	6,4
30Cu-Zr _{pH}	4,4
30CuZn-Z _{pH}	10,5
30Cu-CZ(60/40) _{pH}	25,4
30CuZn-CZ(60/40) _{pH}	16,4
30Cu-C _{pH}	41,7
30CuZn-C _{pH}	13,1

V.3.2.2. Tests catalytiques

Les catalyseurs 30Cu-Zn_{pH}, 30Cu-Zr_{pH}, 30CuZn-Z_{pH}, 30Cu-CZ(60/40)_{pH}, 30CuZn-CZ(60/40)_{pH}, 30Cu-C_{pH} et 30CuZn-C_{pH} précédemment caractérisés ont été testés lors de l'hydrogénation du dioxyde de carbone en méthanol et leurs résultats ont été comparés entre eux afin de déterminer l'influence de l'oxyde de zinc. Les conditions réactionnelles utilisées pour ces tests sont identiques à celles utilisées aux chapitres précédents et sont exposées au II.4.1.3.. Les détails des résultats catalytiques obtenus pour différentes températures (entre 220°C et 320°C) sous 50bar et à une VVH de 10000h⁻¹ sont présentés ci-après.

Les catalyseurs 30Cu-Zn_{pH} et 30Cu-Zr_{pH} (Tableau 5) présentent des conversions d'H₂ similaires mais avec un décalage de -20°C pour 30Cu-Zr_{pH}. Ainsi la conversion d'H₂ de 30Cu-Zn_{pH} à 260°C correspond à celle de 30Cu-Zr_{pH} à 240°C (X_{H2} = 7%). En conservant ce décalage de 20°C, il apparaît que les conversions de CO₂ du catalyseur 30Cu-Zr_{pH} (à 240°C X_{CO2} = 13,2%) sont plus faibles que celles de 30Cu-Zn_{pH} (à 260°C X_{CO2} = 15,4%). Concernant les sélectivités en méthanol, c'est l'effet inverse qui est observé : des sélectivités similaires mais avec un décalage de +20°C pour 30Cu-Zr_{pH}. Ainsi la sélectivité en méthanol de 30Cu-Zn_{pH} à 220°C correspond à celle de 30Cu-Zr_{pH} à 240°C (S_{CH3OH} = 53%). La zircone permet donc d'obtenir de meilleures conversions d'H₂ et de CO₂ à iso température tandis que l'oxyde de zinc améliore la sélectivité à basse température. De ce fait, les productivités en méthanol par masse de catalyseur sont nettement différentes et c'est le catalyseur à base de ZnO qui présente les productivités les plus élevées, avec comme productivité maximale 435 g_{MeOH}.kg_{cata}⁻¹.h⁻¹ à 280°C contrairement à 30Cu-Zr_{pH} avec 167 g_{MeOH}.kg_{cata}⁻¹.h⁻¹ à 260°C.

La combinaison de l'oxyde de zinc avec la zircone conduit aux mêmes conversions et à des sélectivités en méthanol similaires (Tableau 5) que 30Cu-Zr_{pH} à iso température avec par exemple à 260°C X_{H2} ≈ 9%, X_{CO2} ≈ 19% et S_{CH3OH} ≈ 46%. A ces similitudes s'ajoute cependant un effet de masse de catalyseur dans le réacteur puisque 30CuZn-Z_{pH} et 30Cu-Zr_{pH} présentent des densités apparentes très différentes, respectivement de 0,51 et 1,15. Les productivités en méthanol par masse de catalyseur sont donc clairement différentes : à 260°C 30CuZn-Z_{pH} présente une productivité de 453 g_{MeOH}.kg_{cata}⁻¹.h⁻¹ contre 167 g_{MeOH}.kg_{cata}⁻¹.h⁻¹ pour 30Cu-Zr_{pH}. Les productivités en méthanol obtenues pour le catalyseur 30CuZn-Z_{pH} présente finalement des valeurs proches de celles du catalyseur 30Cu-Zn_{pH} mais avec un décalage de 20°C, conservant

ainsi l'effet bénéfique de la zircone sur la diminution de la température de réaction. L'oxyde de zinc serait donc *a priori* nécessaire à l'obtention de bonnes productivités.

Tableau 5 – Résultats catalytiques à 50 bar et 10000h⁻¹ des catalyseurs 30Cu-Zn_{pH}, 30CuZr_{pH} et 30CuZn-Z_{pH}

Catalyseur	Température de réaction (°C)	Conversions (%)		Sélectivités (%)		Productivité en CH ₃ OH (g _{MeOH} .kg _{cata} ⁻¹ .h ⁻¹)
		H ₂	CO ₂	CH ₃ OH	CO	
30Cu-Zn _{pH}	220	2,3	4,4	53	47	169
	240	4,3	9,1	42	58	281
	260	6,8	15,4	33	67	378
	280	8,7	21,2	28	72	435
	300	9,1	24,6	21	79	380
30Cu-Zr _{pH}	220	4,0	6,9	61	39	87
	240	7,0	13,2	53	47	145
	260	9,0	18,6	43	57	167
	280	9,6	23,2	29	71	139
	300	10,1	25,7	22	78	115
30CuZn-Z _{pH}	220	3,9	7,2	57	43	189
	240	7,2	13,7	50	50	314
	260	9,4	19,6	50	50	453
	280	10,0	22,2	34	66	346
	300	9,6	24,0	22	78	248
	320	9,1	25,7	14	86	165

Les résultats obtenus pour les catalyseurs 30Cu-CZ(60/40)_{pH} et 30CuZn-CZ(60/40)_{pH} sont détaillés dans le Tableau 6 et montrent des conversions d'H₂ et de CO₂ similaires avec par exemple X_{H2} = 4% et X_{CO2} = 9% à 240°C. Une nette différence est cependant observée sur les sélectivités en méthanol qui augmentent respectivement de 39% à 53% à 240°C avec l'ajout de l'oxyde de zinc. Par conséquent, les productivités en méthanol par masse de catalyseur augmentent également significativement avec par exemple à 240°C une productivité augmentée de 89 g_{MeOH}.kg_{cata}⁻¹.h⁻¹ pour 30Cu-CZ(60/40)_{pH} à 265 g_{MeOH}.kg_{cata}⁻¹.h⁻¹ 30CuZn-CZ(60/40)_{pH}. Donc malgré une plus haute surface de cuivre métallique du catalyseur 30Cu-CZ(60/40)_{pH} (25,4 m²_{Cu°}.g_{cata}⁻¹ contre 16,4 m²_{Cu°}.g_{cata}⁻¹), c'est à nouveau le catalyseur contenant de l'oxyde de zinc qui présente les meilleurs résultats catalytiques.

Tableau 6 – Résultats catalytiques à 50 bar et 10000h⁻¹ des catalyseurs 30Cu-CZ(60/40)_{pH} et 30CuZn-CZ(60/40)_{pH}

Catalyseur	Température de réaction (°C)	Conversions (%)		Sélectivités (%)		Productivité en CH ₃ OH (g _{MeOH} .kg _{cata} ⁻¹ .h ⁻¹)
		H ₂	CO ₂	CH ₃ OH	CO	
30Cu-CZ(60/40) _{pH}	240	1,8	4,6	39	61	47
	260	4,1	8,9	39	61	89
	280	6,0	14,7	28	72	109
30CuZn-CZ(60/40) _{pH}	220	2,8	4,6	66	34	180
	240	4,5	8,6	53	47	265
	260	6,5	13,4	40	60	318
	280	8,3	20,3	30	70	352
	300	9,2	24,3	21	79	303
	320	9,5	27,1	14	86	220

Cet effet bénéfique de l'oxyde de zinc est encore plus prononcé pour le catalyseur à base de cérine puisque l'ajout de ZnO dans le catalyseur 30Cu-C_{pH} conduit à une augmentation des sélectivités en méthanol mais également des conversions d'H₂ et de CO₂ (Tableau 7). Les productivités en méthanol par masse de catalyseur sont donc à nouveau améliorées par la présence d'oxyde de zinc malgré une bien meilleure surface de cuivre métallique pour 30Cu-C_{pH} (41,7 m²_{Cu°}.g_{cata}⁻¹ et 13,1 m²_{Cu°}.g_{cata}⁻¹).

Tableau 7 – Résultats catalytiques à 50 bar et 10000h⁻¹ des catalyseurs 30Cu-C_{pH} et 30CuZn-C_{pH}

Catalyseur	Température de réaction (°C)	Conversions (%)		Sélectivités (%)		Productivité en CH ₃ OH (g _{MeOH} .kg _{cata} ⁻¹ .h ⁻¹)
		H ₂	CO ₂	CH ₃ OH	CO	
30Cu-C _{pH}	240	0,1	0,6	43	57	9
	260	0,7	1,3	41	56	19
	300	2,0	5,7	24	75	49
30CuZn-C _{pH}	240	1,6	3,5	55	45	62
	260	3,6	7,2	49	51	114
	280	5,5	12,2	35	65	139

V.3.3. Effet du rapport oxyde de zinc-zircone

Au vu des résultats précédents, il est apparu que l'oxyde de zinc est indispensable à une bonne réactivité et que le support à privilégier est la zircone. Le catalyseur 30CuZn-Zr_{pH} présente en effet la meilleure activité pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone en méthanol. Ainsi, afin de déterminer le rapport optimal entre ZnO et ZrO₂, une étude a été menée sur un catalyseur 30CuZn-Zr_{pH} en faisant varier le rapport ZnZr (66/34, 50/50 et 34/66). Les synthèses et les caractérisations de ces catalyseurs ont été réalisées par Valentin L'Hospital au cours de son stage de Master 1 au sein de notre laboratoire. Dans cette partie, seules les caractéristiques de ces catalyseurs sont présentées.

V.3.3.1. Densité apparente

Les densités apparentes obtenues pour les différents catalyseurs en fonction du rapport ZnO/ZrO₂ sont exposées à la Figure 15. Le catalyseur 30Cu-Zn_{pH} présente la densité apparente la plus faible avec 0,32 et 30Cu-Zr_{pH} présente la densité apparente la plus élevée avec 1,15. De plus pour les catalyseurs contenant à la fois de l'oxyde de zinc et de la zircone, la densité apparente augmente de manière presque linéaire avec l'augmentation de la teneur en zircone, ainsi cette augmentation de densité apparente est directement reliée à la teneur en zircone du catalyseur.

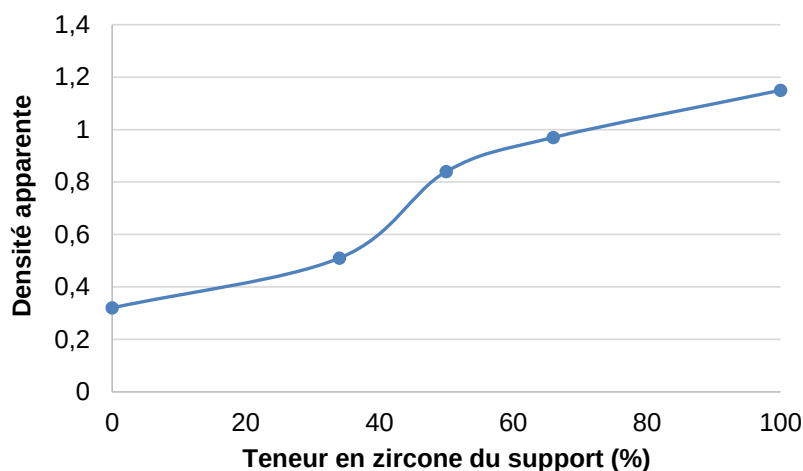


Figure 15 – Densité apparente des catalyseurs en fonction du rapport Zn/Zr

V.3.3.2. Diffraction des rayons X

La structure cristalline des catalyseurs après calcination est présentée Figure 16. Les raies de diffraction correspondant à l'oxyde de cuivre et à l'oxyde de zinc sont observées pour tous les catalyseurs en contenant. Les raies de diffraction correspondant à la zircone ne sont pas observables comme évoqué précédemment.

L'intensité des raies de diffraction de l'oxyde de cuivre augmente avec l'augmentation de la teneur en zircone. Cette augmentation d'intensité semble être directement corrélée à la diminution des raies de diffraction de l'oxyde de zinc, ce qui suggère que cette diminution d'intensité entre les catalyseurs riches en ZnO ou ZrO_2 est reliée à la diminution de la teneur en ZnO de l'échantillon.

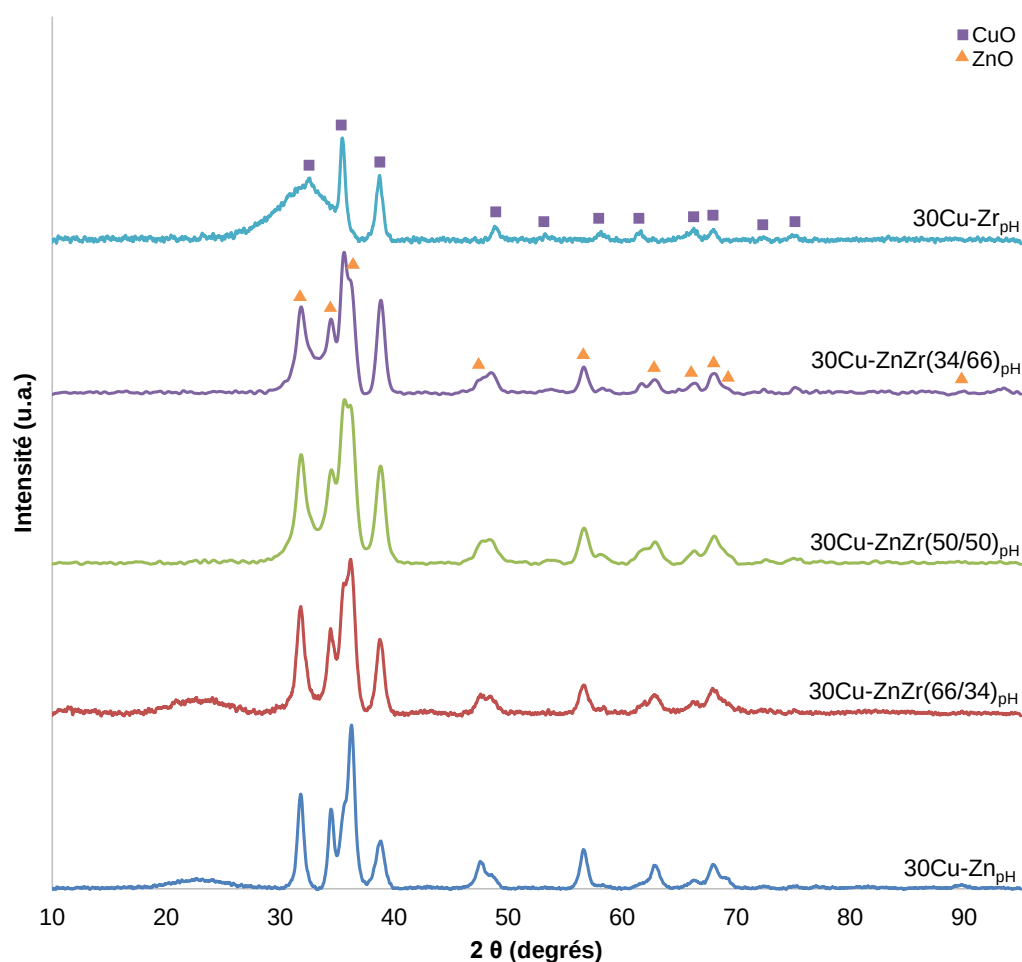


Figure 16 – Diffractogrammes des catalyseurs en fonction du rapport Zn/Zr

En comparant la taille des cristallites de l'oxyde de cuivre présentée dans le Tableau 8, la présence de ZnO ou de ZrO_2 ne modifie pas cette taille (11,5 nm pour 30Cu-Zn_{pH}

et 11,1 nm pour 30Cu-Zr_{pH}). Aucune influence de la teneur en ZnO ou ZrO₂ n'a été observée sur la taille des cristallites de CuO et donc sur la dispersion de l'oxyde de cuivre. Les légères différences de taille peuvent s'expliquer par une approximation lors de la détermination de celle-ci. La même logique peut s'appliquer aux tailles des cristallites de ZnO.

Tableau 8 – Taille des cristallites des oxydes de cuivre et de zinc des catalyseurs en fonction du rapport Zn/Zr

Catalyseur	Taille des cristallites (nm)	
	CuO	ZnO
30Cu-Zn _{pH}	11,5	12,7
30Cu-ZnZr(66/34) _{pH}	10,0	10,4
30Cu-ZnZr(50/50) _{pH}	11,7	9,2
30Cu-ZnZr(34/66) _{pH}	12,6	11,4
30Cu-Zr _{pH}	11,1	/

V.3.3.3. Méthode Brunauer-Emmet-Teller

Les surfaces spécifiques et les caractéristiques des pores des différents catalyseurs en fonction du rapport ZnO/ZrO₂ sont exposées dans le Tableau 9. Comme déjà énoncé précédemment, 30Cu-Zn_{pH} présente la surface spécifique la plus faible (41 m².g⁻¹) et 30Cu-Zr_{pH} la surface spécifique la plus élevée (156 m².g⁻¹). La zircone a donc un effet clairement bénéfique sur l'augmentation de la surface spécifique. De plus en étudiant les surfaces BET des catalyseurs contenant à la fois de l'oxyde de zinc et de l'oxyde de zirconium, il apparaît que l'augmentation de la teneur en zircone est directement corrélée avec l'augmentation de la surface spécifique, ce qui confirme bien cet effet bénéfique de la zircone. Les catalyseurs contenant de forte teneur en zircone présentent donc une plus grande porosité que ceux à forte teneur en oxyde de zinc.

Tableau 9 – Résultats BET des catalyseurs en fonction du rapport Zn/Zr
(^a surface spécifique, ^b diamètre moyen des pores, ^c volume poreux)

Catalyseur	$S_{\text{BET}}^{\text{a}} (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$D_{\text{pore}}^{\text{b}} (\text{nm})$	$V_{\text{pore}}^{\text{c}} (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
30Cu-Zn _{pH}	41	21	0,23
30Cu-ZnZr(66/34) _{pH}	79	17	0,38
30Cu-ZnZr(50/50) _{pH}	75	13	0,39
30Cu-ZnZr(34/66) _{pH}	109	9	0,26
30Cu-Zr _{pH}	156	6	0,23

Le diamètre moyen des pores évolue dans le sens inverse de la surface spécifique, ainsi une haute teneur en zircone est bien corrélée aux diamètres des pores moyens les plus faibles avec 6 nm pour 30Cu-Zr_{pH} contre 21 nm pour 30Cu-Zn_{pH} pour des volumes poreux identiques (0,23 cm³.g⁻¹). Les catalyseurs 30Cu-ZnZr(66/34)_{pH} et 30Cu-ZnZr(50/50)_{pH} qui présentent des volumes poreux identiques (0,38 cm³.g⁻¹) avec des diamètres de pores moyens différents présentent finalement des surfaces spécifiques similaires, ce qui est difficilement explicable.

V.3.3.4. Réduction à température programmée

Les profils de consommation en hydrogène en fonction de la température déterminés par TPR sont exposés Figure 17. La réduction de l'oxyde de cuivre du catalyseur 30Cu-Zn_{pH} s'effectue vers 235°C et montre un seul pic avec une consommation en hydrogène de 4,17 mmol_{H2}.g⁻¹. L'ajout de zircone dans le support permet de diminuer la température de réduction de l'oxyde de cuivre jusqu'à 213°C et d'augmenter la consommation en hydrogène (4,49 mmol_{H2}.g⁻¹) pour 30Cu-ZnZr(66/34)_{pH}. La consommation en hydrogène la plus élevée est notamment observée pour 30Cu-Zr_{pH} avec 4,69 mmol_{H2}.g⁻¹. En augmentant la teneur en zircone de 34% massique à 50% massique, l'apparition d'un épaulement à gauche du pic de réduction est observée. Cet épaulement se transforme progressivement en un deuxième pic de réduction pour les catalyseurs 30Cu-ZnZr(50/50)_{pH} et 30Cu-ZnZr(34/66)_{pH} à haute teneur en zircone. Ces différents pics de réduction traduisent différentes étapes de réduction de l'oxyde de cuivre comme déjà évoqué précédemment pour les catalyseurs 30CuZn-A (II.3.5.) et 30CuZn-C (III.3.3.). Les pourcentages de réduction de CuO déterminés à partir de la consommation en hydrogène théorique (4,72 mmol_{H2}.g⁻¹) varient selon l'ordre suivant 30Cu-Zn_{pH} (88%) <

$30\text{Cu-ZnZr}(66/34)_{\text{pH}}$ (95%) $\approx$ $30\text{Cu-ZnZr}(50/50)_{\text{pH}}$ (94%) $\approx$ $30\text{Cu-ZnZr}(34/66)_{\text{pH}}$ (93%) $<$ $30\text{Cu-Zr}_{\text{pH}}$ (99%). L'augmentation de la teneur en zircone améliore donc la réductibilité du cuivre.

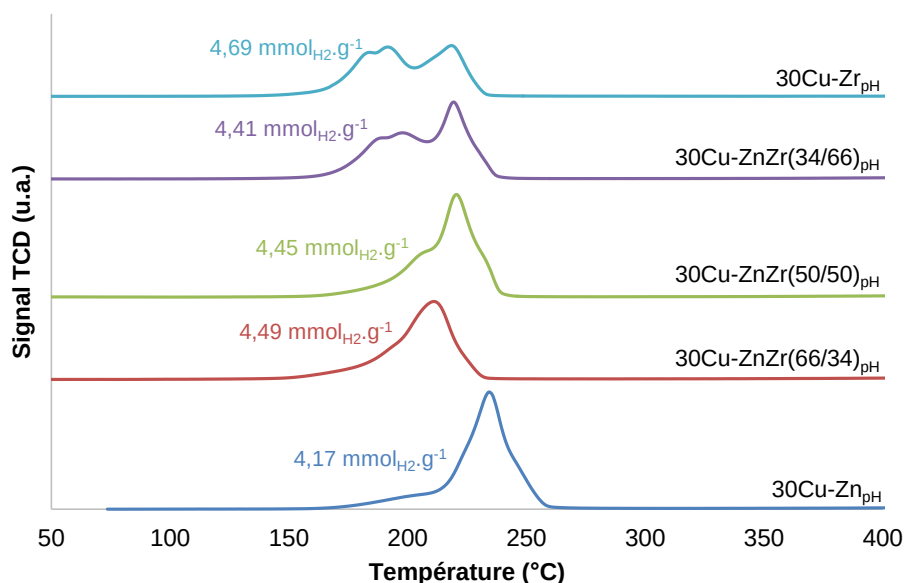


Figure 17 – Profils TPR des catalyseurs en fonction du rapport Zn/Zr

V.3.3.5. Chimisorption de N_2O

Les surfaces de cuivre métallique calculées à partir des mesures de chimisorption de N_2O , après réduction à 300°C , sont données dans la Figure 18. Les plus basses surfaces de cuivre sont obtenues pour $30\text{Cu-Zn}_{\text{pH}}$ ($6,4 \text{ m}^2_{\text{Cu}} \cdot \text{g}_{\text{cata}}^{-1}$) et $30\text{Cu-Zr}_{\text{pH}}$ ($4,4 \text{ m}^2_{\text{Cu}} \cdot \text{g}_{\text{cata}}^{-1}$) qui présentaient pourtant des surfaces spécifiques clairement différentes, ce qui confirme à nouveau que la surface de cuivre n'est pas directement reliée à la surface spécifique. Cependant ces faibles surfaces de cuivre augmentent nettement pour les catalyseurs contenant à la fois de l'oxyde de zinc et de la zircone. L'augmentation de la teneur en zircone jusqu'à 34% massique conduit ainsi à $10,5 \text{ m}^2_{\text{Cu}} \cdot \text{g}_{\text{cata}}^{-1}$. La meilleure surface de cuivre est quant à elle obtenue pour le catalyseur ayant la même teneur en ZnO et ZrO_2 avec $12,4 \text{ m}^2_{\text{Cu}} \cdot \text{g}_{\text{cata}}^{-1}$. En augmentant encore la teneur en zircone de 50% massique à 66% massique, la surface de cuivre diminue jusqu'à $10,0 \text{ m}^2_{\text{Cu}} \cdot \text{g}_{\text{cata}}^{-1}$ retrouvant ainsi une valeur similaire à celle du catalyseur présentant 34% massique de zircone. Ce couple ZnO/ ZrO_2 semble donc indispensable pour obtenir de meilleures surfaces de cuivre et le rapport idéal semble être 50/50.

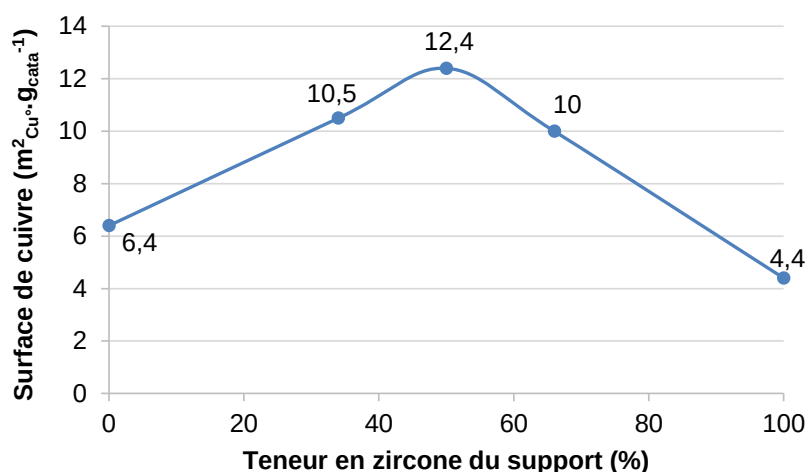
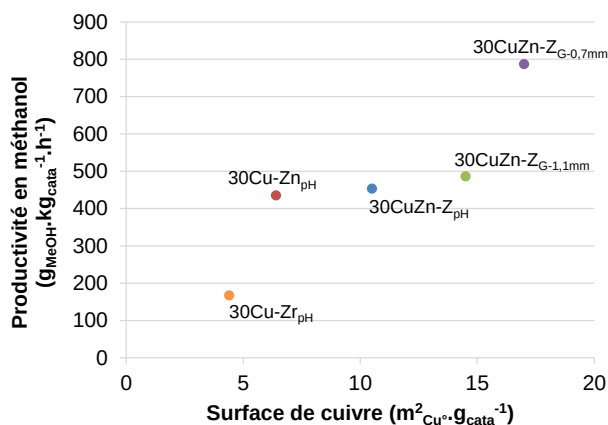


Figure 18 – Surface de cuivre métallique des catalyseurs en fonction du rapport Zn/Zr

V.4. Bilan et comparaison avec la littérature

V.4.1. Bilan

Au sein d'une même famille Cu/Zn/Zr, en s'intéressant aux productivités en méthanol en fonction de la surface de cuivre métallique (Figure 19), il apparaît que la productivité en méthanol augmente selon l'ordre suivant : $30\text{Cu-Zr}_{\text{pH}} < 30\text{Cu-Zn}_{\text{pH}} < 30\text{CuZn-Z}_{\text{pH}} < 30\text{CuZn-Z}_{\text{G-1,1mm}} < 30\text{CuZn-Z}_{\text{G-0,7mm}}$. Cet ordre est directement relié aux valeurs des surfaces de cuivre métallique qui augmentent comme suit : $4,4 \text{ m}^2_{\text{Cu}^0} \cdot \text{g}_{\text{cata}}^{-1} < 6,4 \text{ m}^2_{\text{Cu}^0} \cdot \text{g}_{\text{cata}}^{-1} < 10,5 \text{ m}^2_{\text{Cu}^0} \cdot \text{g}_{\text{cata}}^{-1} < 14,5 \text{ m}^2_{\text{Cu}^0} \cdot \text{g}_{\text{cata}}^{-1} < 17,0 \text{ m}^2_{\text{Cu}^0} \cdot \text{g}_{\text{cata}}^{-1}$. Ainsi, ces surfaces de Cu^0 sont augmentées par la présence conjointe de ZnO et ZrO_2 ainsi que par l'amélioration de la méthode de synthèse.

Figure 19 - Meilleures productivités en méthanol à 50 bar et 10000h^{-1} en fonction de la surface de cuivre

L'effet de l'introduction de la cérine sur des catalyseurs à base de cuivre est présenté (Figure 20) pour des systèmes avec et sans oxyde de zinc.

Les catalyseurs contenant de la cérine et de l'oxyde de zinc (Figure 20a) qui présentent des surfaces de cuivre métallique de $10,4 \text{ m}^2_{\text{Cu}} \cdot \text{g}_{\text{cata}}^{-1}$ pour $30\text{CuZn-Zr}_{\text{pH}}$, $16,4 \text{ m}^2_{\text{Cu}} \cdot \text{g}_{\text{cata}}^{-1}$ pour $30\text{CuZn-CZ}(60/40)_{\text{pH}}$ et $13,1 \text{ m}^2_{\text{Cu}} \cdot \text{g}_{\text{cata}}^{-1}$ pour $30\text{CuZn-C}_{\text{pH}}$ montrent des productivités qui diminuent selon l'ordre qui suit $30\text{CuZn-Zr}_{\text{pH}} > 30\text{CuZn-CZ}(60/40)_{\text{pH}} > 30\text{CuZn-C}_{\text{pH}}$. L'effet de la surface de cuivre sur la productivité en méthanol n'est donc pas observé. Ces différences de productivités sont attribuées à l'effet de support, et plus particulièrement à l'effet négatif de la cérine, déjà discuté précédemment, sur la productivité en méthanol, cet effet étant cependant atténué par la présence de la solution solide de cérine-zircone.

Pour ces mêmes catalyseurs sans oxyde de ZnO (Figure 20b) il apparaît que les productivités en méthanol diminuent avec l'augmentation des surfaces de Cu^0 , suggérant que l'augmentation de la surface de cuivre pour des catalyseurs à base de cérine n'améliore en rien la productivité. De plus, cet effet semble plutôt être dû à l'augmentation de la teneur en cérine qui conduit à une diminution des productivités causée par des conversions d' H_2 et de CO_2 plus faibles. L'effet négatif de la cérine sur les productivités est donc conservé pour les catalyseurs sans ZnO et a également été observé par Pokrovski et al.^{1,2}. Néanmoins, leurs catalyseurs de type Cu-CZ conduisent à de meilleures productivités que pour Cu-Zr ($\text{Cu-CZ} > \text{CuZr} > \text{CuC}$).

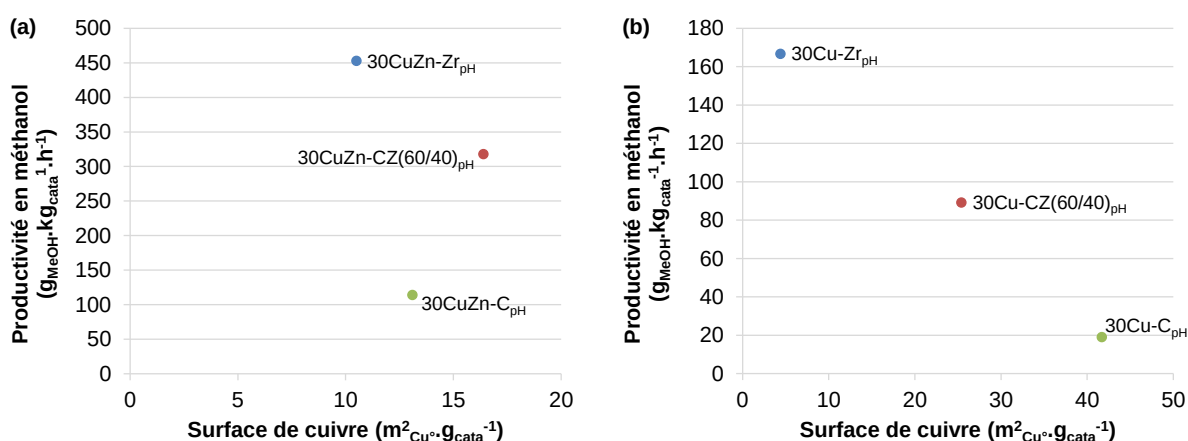


Figure 20 - Productivités en méthanol en fonction de la surface de cuivre à 260°C, 50 bar et 10000h⁻¹

² K. Pokrovski and a Bell, *Journal of Catalysis* 244 (2006) 43–51.

Les productivités en méthanol sont donc reliées à la surface de Cu^0 pour des catalyseurs de type CuO-ZnO-ZrO_2 mais ne sont plus corrélées à cette surface pour des catalyseurs à base de cérine contredisant ainsi l'avis général^{3,4} d'une proportionnalité entre la surface de cuivre métallique et l'activité catalytique.

La présence d'oxyde de zinc s'est avérée cruciale pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone en méthanol et est d'autant plus indispensable pour des catalyseurs contenant de la cérine qui présentaient pourtant les meilleures surfaces de cuivre métallique. Ainsi l'effet bénéfique de l'oxyde de zinc observé ici, rejoint l'importance de la bonne interface Cu/ZnO discuté en introduction de ce manuscrit.

V.4.2. Comparaison avec la littérature

Après avoir testé différents catalyseurs, de compositions et de préparations différentes, il en résulte que c'est le catalyseur $30\text{CuZn-Z}_{\text{G-0,7mm}}$ qui est le plus performant. Afin de comparer cette performance avec celles des catalyseurs relatés dans la littérature, il est utile de rappeler les résultats de notre catalyseur : à 280°C avec un rapport H_2/CO_2 de 3,89 sous 50 bar et à une VVH de 10000 h^{-1} , il affiche des conversions d' H_2 et de CO_2 de 7,9% et 17,9%, une sélectivité en méthanol de 35% et une productivité en méthanol de $787\text{ g}_{\text{MeOH}}.\text{kg}_{\text{cata}}^{-1}.\text{h}^{-1}$.

Seuls les systèmes catalytiques testés lors de l'hydrogénation du dioxyde de carbone seul en méthanol ont été retenus et sont présentés dans le Tableau 10. Pour faciliter la lecture de ces résultats, la productivité en méthanol du catalyseur $30\text{CuZn-Z}_{\text{G-0,7mm}}$ a été exprimée en différentes unités qui ont pu être observées dans la littérature.

³ M. Kurtz, N. Bauer, C. Büscher, H. Wilmer, O. Hinrichsen, R. Becker, S. Rabe, K. Merz, M. Driess, R. a. Fischer, and M. Muhler, *Catalysis Letters* 92 (2004) 49–52.

⁴ H. Jeong, C. H. Cho, and T. H. Kim, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* 106 (2012) 435–443.

Tableau 10 - Récapitulatif des résultats obtenus pour notre catalyseur 30CuZn-Zr_{G-0,7mm} et pour différents catalyseurs observés dans la littérature

Catalyseur	H ₂ /CO ₂	VVH	Température (°)	Pression (bar)	X _{CO2} - S _{MeOH} (%)	Productivité	Référence
30CuZn-Zr _{G-0,7mm}	3,89	10000 h ⁻¹	280	50	17,9 - 35	787 g _{MeOH} .kg _{cata} ⁻¹ .h ⁻¹ 10,6 mg _{MeOH} .m ⁻² _{cata} .h ⁻¹ 0,14 g _{MeOH} .mL _{cata} ⁻¹ .h ⁻¹ 24,6 mmol _{MeOH} .g _{cata} ⁻¹ .h ⁻¹	ICPEES
30Cu-ZnO-ZrO ₂	3	8,8 NL.g _{cat} ⁻¹ .h ⁻¹	240	30	16,4 - 38	1 mg _{MeOH} .m ⁻² _{cata} .h ⁻¹	Arena et al.
60Cu-ZnO-ZrO ₂	3	10000 h ⁻¹	240	30	18 - 51	305 g _{MeOH} .kg _{cata} ⁻¹ .h ⁻¹	Arena et al.
30Cu-ZnO-CeO ₂	3	8,8 NL.g _{cat} ⁻¹ .h ⁻¹	240	30	6,4 - 62	1,9 mg _{MeOH} .m ⁻² _{cata} .h ⁻¹	Arena et al.
30Cu-ZnO-CeO ₂ -ZrO ₂	3	8,8 NL.g _{cat} ⁻¹ .h ⁻¹	240	30	14,7 - 57	1,5 mg _{MeOH} .m ⁻² _{cata} .h ⁻¹	Arena et al.
30Cu-ZnO-Al ₂ O ₃	3	8,8 NL.g _{cat} ⁻¹ .h ⁻¹	200	30	7,2 - 50	52 g _{MeOH} .kg _{cata} ⁻¹ .h ⁻¹	Arena et al.
50Cu-ZnO-ZrO ₂	3	18000 L.kg _{cat} ⁻¹ .h ⁻¹	250	50	/ - /	665 g _{MeOH} .kg _{cata} ⁻¹ .h ⁻¹	Saito et al.
50Cu-ZnO-Al ₂ O ₃	3	18000 L.kg _{cat} ⁻¹ .h ⁻¹	250	50	/ - 47	721 g _{MeOH} .kg _{cata} ⁻¹ .h ⁻¹	Saito et al.
50Cu-ZnO	3	18000 L.kg _{cat} ⁻¹ .h ⁻¹	250	50	/ - 42	516 g _{MeOH} .kg _{cata} ⁻¹ .h ⁻¹	Saito et al.
65Cu-ZnO-ZrO ₂	3	/	220	80	8 - 61	83 g _{MeOH} .kg _{cata} ⁻¹ .h ⁻¹	Lachowska et al.
65Cu-ZnO-CeO ₂ -ZrO ₂	3	/	220	80	15 - 69	202 g _{MeOH} .kg _{cata} ⁻¹ .h ⁻¹	Lachowska et al.
37Cu-ZnO-Al ₂ O ₃ -ZrO ₂	3	4000 h ⁻¹	250	50	21,8 - 51	0,14 g _{MeOH} .mL _{cata} ⁻¹ .h ⁻¹	Gao et al.
50Cu-ZnO-Cr ₂ O ₃	3	18000 L.kg _{cat} ⁻¹ .h ⁻¹	250	50	/ - /	570 g _{MeOH} .kg _{cata} ⁻¹ .h ⁻¹	Saito et al.
50Cu-ZnO-Ga ₂ O ₃	3	18000 L.kg _{cat} ⁻¹ .h ⁻¹	250	50	/ - /	738 g _{MeOH} .kg _{cata} ⁻¹ .h ⁻¹	Saito et al.
17Cu-ZnO-Ga ₂ O ₃	3	3000 h ⁻¹	260	30	12,7 - 36	4,2 mmol _{MeOH} .g _{cata} ⁻¹ .h ⁻¹	Cai et al.
commercial	3,1 + CO	10500 h ⁻¹	250	80	/ - /	0,60 g _{MeOH} .mL _{cata} ⁻¹ .h ⁻¹	Pontzen et al.
commercial	4	8500 h ⁻¹	240	69	/ - /	0,07 g _{MeOH} .mL _{cata} ⁻¹ .h ⁻¹	Pontzen et al.
Cu-ZnO-Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ -SiO ₂	3,7	10000 h ⁻¹	250	50	/ - 99	0,60 g _{MeOH} .mL _{cata} ⁻¹ .h ⁻¹	Toyir et al.
62,5Cu-ZnO-ZrO ₂	3	3300 h ⁻¹	220	80	21 - 68	181 g _{MeOH} .kg _{cata} ⁻¹ .h ⁻¹	Sloczynski et al.
62,5Ag-ZnO-ZrO ₂	3	3300 h ⁻¹	220	80	2 - 97	15 g _{MeOH} .kg _{cata} ⁻¹ .h ⁻¹	Sloczynski et al.
62,5Au-ZnO-ZrO ₂	3	3300 h ⁻¹	220	80	1,5 - 100	13 g _{MeOH} .kg _{cata} ⁻¹ .h ⁻¹	Sloczynski et al.
16Pd-ZnO-CNT	3	1800 mL.g ⁻¹ .h ⁻¹	250	30	6,3 - 99	37,1 mg _{MeOH} .g _{cata} ⁻¹ .h ⁻¹	Liang et al.

Arena et al.^{5,6} ont étudié des systèmes catalytiques similaires aux nôtres, CuZn-Zr, CuZn-Ce et CuZn-CZ. Ils ont obtenu pour un catalyseur 30CuZn-Zr avec la même teneur en cuivre que notre catalyseur, une conversion de CO₂ (16,4%) et une sélectivité en méthanol (38%) similaires mais conduisant cependant à une productivité en méthanol nettement plus faible (1 mg_{MeOH}.m⁻²_{cata}.h⁻¹). En augmentant la teneur en cuivre de 30 à 60% massique, ils ont obtenu de meilleures conversions de CO₂ (18%) et sélectivités en méthanol (51%) avec une productivité de 305 g_{MeOH}.kg_{cata}⁻¹.h⁻¹.

La substitution de la zircone par la cérine a conduit à l'amélioration de la sélectivité en méthanol (62%) et à l'augmentation de la productivité (1,9 mg_{MeOH}.m⁻²_{cata}.h⁻¹) malgré une diminution des surfaces BET et de cuivre métallique. La présence conjointe de la cérine et de la zircone a permis d'augmenter la conversion de CO₂ (14,7%) mais n'a pas amélioré la productivité en méthanol (1,5 mg_{MeOH}.m⁻²_{cata}.h⁻¹) malgré une plus haute surface de cuivre.

⁵ Giuseppe Bonura, F. Arena, G. Mezzatesta, C. Cannilla, L. Spadaro, and F. Frusteri, *Catalysis Today* 171 (2011) 251–256.

⁶ G. Bonura, M. Cordaro, C. Cannilla, F. Arena, and F. Frusteri, *Applied Catalysis B: Environmental* 152-153 (2014) 152–161.

Arena et al.⁷ ont comparé ces systèmes catalytiques avec un catalyseur classique CuZn-A, et ils ont également observé une productivité en méthanol significativement plus faible, confirmant que l'alumine n'est pas le support à privilégier pour la synthèse de méthanol à partir de CO₂/H₂.

Les productivités des catalyseurs développés par Arena et al. restent cependant nettement moins bonnes que celle de notre catalyseur (787 g_{MeOH}.kg_{cata}⁻¹.h⁻¹ et 10,6 mg_{MeOH}.m⁻²_{cata}.h⁻¹). Cette différence pourrait être expliquée par une densité et une surface BET plus faibles pour le catalyseur 30CuZn-Z_{G-0,7mm} induisant donc pour des conversions et des sélectivités similaires de meilleures productivités.

Saito et al.^{8,9} ont évalué leurs catalyseurs à une pression de 50 bar rendant la comparaison avec notre système catalytique aisée. Ils ont également étudié des catalyseurs de type CuZn-Z, CuZn-A et Cu-Zn mais avec une teneur en cuivre plus élevée (50%) et de bien meilleures surfaces de cuivre métallique (environ 45 m²_{Cu°}.g_{cata}⁻¹). Ces catalyseurs présentent de très bonnes productivités avec par exemple 721 g_{MeOH}.kg_{cata}⁻¹.h⁻¹ pour 50CuZn-A à 250°C mais qui restent tout de même inférieures à la productivité du catalyseur 30CuZn-Z_{G-0,7mm} (787 g_{MeOH}.kg_{cata}⁻¹.h⁻¹).

Lachowska et al.¹⁰ ont examiné des systèmes CuZn-Z et CuZn-CZ à une pression de 80 bar. Ils ont cependant montré des productivités en méthanol beaucoup plus faibles, avec respectivement 83 et 202 g_{MeOH}.kg_{cata}⁻¹.h⁻¹ pour 65CuZn-Z et 65CuZn-CZ. Ainsi malgré une pression plus faible (50 bar) et une teneur en cuivre deux fois plus faible (30% massique), le catalyseur 30CuZn-Z_{G-0,7mm} présente une bien meilleure réactivité. Afin de pouvoir conclure judicieusement il faudrait connaître la VVH utilisée lors de ces tests, mais ces résultats doivent certainement être expliqués par des surfaces BET (20 m².g_{cata}⁻¹) et des surfaces de cuivre métallique (7 m²_{Cu°}.g_{cata}⁻¹) notablement plus faibles que celles de notre catalyseur (74 m².g_{cata}⁻¹ et 17 m²_{Cu°}.g_{cata}⁻¹).

⁷ F. Arena, K. Barbera, G. Italiano, G. Bonura, L. Spadaro, and F. Frusteri, *Journal of Catalysis* 249 (2007) 185–194.

⁸ M Saito, T. Fujitani, M. Takeuchi, and T. Watanabe, *Applied Catalysis A : General* 138 (1996) 311–318.

⁹ Masahiro Saito, *Catalysis Surveys From Japan* 2 (1998) 175–184.

¹⁰ M. Lachowska, H. Moroz, A. Kasprzyl-Mrzyk, A. Lachowski, and H. Wyzgol, *Chemik* 68 (2014) 65–68.

Gao et al.¹¹ ont également travaillé à une pression de 50 bar mais à une VVH plus faible (4000 h⁻¹). Le catalyseur 37Cu-ZnO-Al₂O₃-ZrO₂ présente ainsi une meilleure conversion de CO₂ (21,8%) pour une teneur en cuivre similaire à notre catalyseur. Mais montre cependant une productivité en méthanol identique (0,14 g_{MeOH}.mL_{cata}⁻¹.h⁻¹) qui ne peut être expliquée par cette VVH. Cette différence est certainement liée à la densité très faible de notre système catalytique (0,18) conduisant ainsi à de faible productivité en méthanol par mL de catalyseur.

D'autres types d'oxydes tels que les oxydes de chrome et de gallium ont été étudiés pour la synthèse de méthanol à partir de CO₂/H₂. Saito et al.¹² ont montré que ces catalyseurs sont aussi efficaces que ceux à base de zircone et d'alumine. A 250°C sous 50 bar et à une VVH de 18000 L.kg_{cat}⁻¹.h⁻¹, le catalyseur Cu-ZnO-Cr₂O₃ présente une productivité de 570 g_{MeOH}.kg_{cata}⁻¹.h⁻¹ et le catalyseur Cu-ZnO-Ga₂O₃ une productivité de 738 g_{MeOH}.kg_{cata}⁻¹.h⁻¹. Ainsi malgré une teneur en cuivre plus élevée (50% massique) et une surface de cuivre plus élevée (environ 35 m²_{Cu°}.g_{cata}⁻¹), ces catalyseurs montrent des productivités inférieures au catalyseur 30CuZn-ZG-0,7mm.

Cai et al.¹³ ont également utilisé l'oxyde de gallium comme support pour CuO/ZnO. Ils obtiennent ainsi une conversion de CO₂ légèrement plus faible (12,7%) et une sélectivité en méthanol (36%) similaire à notre catalyseur 30CuZn-Z malgré une VVH et une pression plus faibles (3000 h⁻¹ et 30 bar). Cependant, le catalyseur 17Cu-ZnO-Ga₂O₃ présente une productivité 6 fois plus faible (4,2 mmol_{MeOH}.g_{cata}⁻¹.h⁻¹) certainement causée par la différence de densité induisant une plus grande masse de catalyseur (150mg) que lors de nos tests (45mg).

Pontzen et al.¹⁴ ont étudié la réactivité d'un catalyseur commercial et ont obtenu une productivité de 0,60 g_{MeOH}.mL_{cata}⁻¹.h⁻¹ à 250°C nettement supérieure au 0,14 g_{MeOH}.mL_{cata}⁻¹.h⁻¹ de notre catalyseur. Cette différence peut être expliquée par une pression plus haute (80 bar) mais également par la présence de monoxyde de carbone dans le flux réactionnel. Un autre catalyseur commercial montré par Pontzen et al. et publié par Doss et al.¹⁵ présente une activité

¹¹ P. Gao, F. Li, F. Xiao, N. Zhao, N. Sun, W. Wei, L. Zhong, and Y. Sun, *Catalysis Science & Technology* 2 (2012) 1447–1454.

¹² T. Fujitani, M. Saito, Y. Kanai, T. Kakumoto, T. Watanabe, J. Nakamura, and T. Uchijima, *Catalysis Letters* 25 (1994) 271–276.

¹³ W. Cai, P. R. de la Piscina, J. Toyir, and N. Homs, *Catalysis Today* (2014) 6–12.

¹⁴ F. Pontzen, W. Liebner, V. Gronemann, M. Rothaemel, and B. Ahlers, *Catalysis Today* 171 (2011) 242–250.

¹⁵ B. Doss, C. Ramos, and S. Atkins, *Energy Fuels* 23 (2009) 4647–4650.

beaucoup plus faible avec $0,07 \text{ g}_{\text{MeOH}}.\text{mL}_{\text{cata}}^{-1}.\text{h}^{-1}$ pour des conditions similaires mais sans présence de CO dans le flux de gaz entrant. Cependant Toyir et al.¹⁶ ont également obtenu une productivité de $0,60 \text{ g}_{\text{MeOH}}.\text{mL}_{\text{cata}}^{-1}.\text{h}^{-1}$ à 250°C sous 50 bar avec un rapport de H_2/CO_2 de 3,7 *a priori* sans présence de CO, mais dans une autre de leurs publications¹⁷, ce même catalyseur Cu-ZnO-Al₂O₃-ZrO₂-SiO₂ présente exactement la même réactivité avec cette fois-ci un mélange $\text{H}_2/\text{CO}_2/\text{CO}$. Il semble donc que les publications qui montrent de meilleure productivité en méthanol que le catalyseur 30CuZn-Z_{G-0,7mm} utilisent toujours du monoxyde de carbone dans le milieu réactionnel.

Pour finir, d'autres métaux que le cuivre ont également été étudiés. Sloczynski et al.¹⁸ ont comparé l'argent et l'or au cuivre, montrant ainsi que dans les mêmes conditions ($\text{H}_2/\text{CO}_2 = 3$, VVH = 3300 h^{-1} , 220°C , 80 bar) les catalyseurs 62,5AgZn-Z et 62,5AuZn-Z permettent d'augmenter significativement la sélectivité en méthanol avec respectivement 97 et 100%. Mais ceci au détriment de la conversion en CO₂ (moins de 2% contre 21%) conduisant à de faible productivité (environ $14 \text{ g}_{\text{MeOH}}.\text{kg}_{\text{cata}}^{-1}.\text{h}^{-1}$). Liang et al.¹⁹ ont quant à eux étudié le palladium couplé à de l'oxyde de zinc supporté sur des nanotubes de carbone (16Pd-ZnO-CNT) qui conduit à la même observation à une pression plus basse (30 bar) que pour l'or et l'argent, l'augmentation de la sélectivité en méthanol (99%) au détriment de la conversion en CO₂ (6,3%) et de la productivité en méthanol ($37,1 \text{ mg}_{\text{MeOH}}.\text{g}_{\text{cata}}^{-1}.\text{h}^{-1}$). Malgré de très bonnes sélectivités, ces activités restent tout de même nettement inférieures à celle du catalyseur 30CuZn-Z_{G-0,7mm}.

Au vu de ces résultats il apparaît évident qu'il est difficile de comparer différents travaux entre eux puisque les conditions utilisées (rapport H_2/CO_2 , VVH et température) sont rarement similaires. Cependant, en considérant que les résultats présentés dans les publications sont les meilleurs résultats obtenus au cours des différents travaux, le catalyseur 30CuZn-Z_{G-0,7mm} s'est démarqué par sa meilleure productivité et s'avère donc clairement compétitif avec les catalyseurs actuellement répertoriés pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone en méthanol.

¹⁶ J. Toyir, R. Miloua, N. E. Elkadri, M. Nawdali, H. Toufik, F. Miloua, and M. Saito, *Physics Procedia* 2 (2009) 1075–1079.

¹⁷ J. Wu, S. Luo, J. Toyir, M. Saito, M. Takeuchi, and T. Watanabe, *Catalysis Today* 45 (1998) 215–220.

¹⁸ J. Słoczyński, R. Grabowski, a. Kozłowska, P. Olszewski, J. Stoch, J. Skrzypek, and M. Lachowska, *Applied Catalysis A: General* 278 (2004) 11–23.

¹⁹ X.-L. Liang, X. Dong, G.-D. Lin, and H.-B. Zhang, *Applied Catalysis B: Environmental* 88 (2009) 315–322.

V.5. Conclusions

L'étude en microscopie électronique en transmission a mis en évidence des morphologies et des tailles de CuO différentes selon le type de support étudié : oxyde de zinc, zircone et céline. Les deux morphologies les plus représentatives sont celles du catalyseur 30Cu-Zn_{pH} qui présente une structure composée de grosses particules attribuées au ZnO sur lequel reposent en surface des particules de cuivre et du catalyseur 30Cu-Zr_{pH} qui montre une structure beaucoup plus compacte où la taille des particules de cuivre en surface est plus petite.

La présence de l'oxyde de zinc est indispensable pour les catalyseurs d'hydrogénation du dioxyde de carbone en méthanol de par la formation d'une interface particulière avec l'oxyde de cuivre. Les meilleures réactivités catalytiques ont à nouveau été obtenues pour un catalyseur de type CuZn-Z, montrant ainsi l'importance de la zircone en tant que support. L'effet bénéfique de la zircone sur le couple CuO/ZnO semble être directement relié à l'augmentation de la surface BET corrélée à une bonne surface de cuivre métallique.

Au vu des résultats de l'étude menée sur la modification du rapport ZnO/ZrO₂, initialement 66/34, c'est le catalyseur 30Cu-ZnZr(50/50) présentant la plus haute surface de Cu⁰ (12,4 m²_{Cu⁰}.g_{cata}⁻¹) pour ce type de catalyseur préparé par coprécipitation à pH constant qui semble être le plus prometteur. Ce catalyseur devra ainsi être testé en synthèse de méthanol.

Les catalyseurs de type Cu/ZnO/ZrO₂ ont montré des productivités globalement proportionnelles à leurs surfaces de cuivre métallique qui ont été nettement augmentées par la présence conjointe de ZnO et ZrO₂ ainsi que par la méthode de synthèse. Ces surfaces de Cu⁰ peuvent encore être améliorées par la modification du rapport ZnO/ZrO₂.

Les catalyseurs à base de céline ont présenté les moins bonnes productivités malgré de bien meilleures surfaces de Cu⁰. L'influence de la surface de cuivre métallique sur les productivités est donc dépendante de la famille de catalyseur étudiée.

Le catalyseur 30CuZn-Z_{G-0,7mm}, préparé par coprécipitation en continu avec une zone de coprécipitation petite présente les meilleures productivités en méthanol (787g_{MeOH}.kg_{cata}⁻¹.h⁻¹ à 260°C, 50bar et 10000h⁻¹) et s'est révélé hautement compétitif vis-à-vis des catalyseurs détaillées dans la littérature. Cette meilleure productivité ne s'explique pas uniquement par la meilleure surface de Cu⁰ générée mais est probablement due à de meilleures interfaces Cu/ZnO/ZrO₂ liées à une meilleure homogénéité.

Chapitre VI

Etudes complémentaires pour application pilote

VI.1. Introduction

Le catalyseur 30CuZn-Z c'est avéré être le catalyseur le plus performant pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone en méthanol. C'est donc ce catalyseur qui sera choisi afin de réaliser des études complémentaires en lien direct avec sa future utilisation sur le procédé industriel.

Tout d'abord, la synthèse à grande échelle ainsi que les caractéristiques du catalyseur 30CuZn-Z seront présentés. Le catalyseur ainsi préparé sera d'abord testé en hydrogénation du dioxyde de carbone en méthanol à l'échelle du laboratoire puis sera ensuite testé sur un pilote de l'un des partenaires du projet (AIR LIQUIDE Frankfurt Research and Technology Center) afin d'obtenir des résultats dans les mêmes conditions que les catalyseurs commerciaux et également d'étudier l'effet du passage de l'échelle du laboratoire à celle du pilote.

Enfin, en raison de l'intermittence de la production d'hydrogène dans le procédé final VItESSE², la flexibilité du catalyseur sera étudiée en arrêtant la réaction durant quatre semaines puis en la redémarrant avec la même charge de catalyseur. Cette étude sera réalisée sur le montage réactionnel de notre laboratoire dans les conditions habituelles utilisées dans les chapitres précédents.

VI.2. Test sur pilote

Le catalyseur 30CuZn-Z a été synthétisé à grande échelle par coprécipitation batch à pH constant qui permet l'obtention de masses de catalyseur beaucoup plus importantes que la coprécipitation en continu. Ce catalyseur a ensuite été tabletté afin de correspondre au mieux à la mise en forme utilisée au niveau industriel.

Une étude sur l'influence de ce tablettage sur les caractéristiques et la réactivité a tout d'abord été menée en préparant un autre catalyseur de type CuO-ZnO-ZrO₂ où seule une fraction a été tablettée. Ce catalyseur a été synthétisé avec une teneur en cuivre métallique plus élevée (40% massique) afin de permettre d'étudier en parallèle du tablettage l'effet d'une augmentation de la teneur en cuivre.

VI.2.1. Synthèse

Un catalyseur de type CuO-ZnO-ZrO₂ avec 40% massique de cuivre métallique a été synthétisé sous 4 g par la méthode de coprécipitation à pH constant afin de comprendre l'influence du tablettage tout en étudiant l'effet de l'augmentation de la teneur en cuivre du catalyseur.

Le catalyseur 30CuZn-Z_{pH} utilisé pour les tests sur pilote a été préparé en plus grande quantité, 20 g contre 4 g habituellement. La méthode de coprécipitation à pH constant détaillée au chapitre IV (IV.2.1.) a donc été optimisée pour ce plus grand volume et est présentée ci-après.

Les deux catalyseurs ainsi préparés respectent le même rapport massique ZnO/ZrO₂ de 66/34. La notation des catalyseurs sera simplifiée comme précédemment : XCuZn-Z(Y)_{pH} où X représente le pourcentage massique en cuivre métallique (30 ou 40), Y la synthèse grande échelle (notée 20g) et pH la méthode de synthèse par coprécipitation à pH constant.

VI.2.1.1. Synthèse grande échelle

Afin de préparer 20 g de catalyseur, de l'eau distillée (250mL) est agitée et chauffée à 60-65°C dans un réacteur à double enveloppe de 1L. Une fois la température atteinte le pH est ajusté à l'aide d'acide nitrique et d'une solution de carbonate de sodium (1,6M) jusqu'à un pH de 6-6,5. Une solution de nitrate (mélange de nitrate de cuivre, nitrate de zinc et nitrate de zirconium ; 1M) est ensuite ajoutée au goutte à goutte en parallèle de la solution de carbonate de sodium (1,6M) permettant la régulation du pH à 6-6,5. Le pH et la température sont contrôlés tout au long de la synthèse à l'aide d'un testeur de pH et de température étanche HANNA instrument HI-207. Après réaction, le précipité ainsi formé est laissé dans les eaux mères et est mûri dans le bain marie sans agitation et sans chauffage pendant la nuit. Le précipité est ensuite filtré et lavé avec 5L d'eau distillée à l'aide d'une pompe à vide, puis séché à l'étuve à 95°C pendant 5 jours. Le solide ainsi obtenu est calciné à 400°C pendant 4h sous air avec une rampe de montée en température de 2°C/min. Le catalyseur frais ainsi récupéré sous forme de poudre est ensuite compressé sous 10 tonnes pendant 10 min et broyé grossièrement afin d'obtenir 12 g de tablettes (Figure 1) de 1 à 4 mm de hauteur, 2 à 4 mm de longueur et de 2 à 4 mm de largeur. Ces tablettes ont ensuite été envoyées à l'un de nos partenaires (AIR LIQUIDE

Frankfurt Research and Technology Center) afin d'être testées sur pilote. Les 8 g restants sont alors broyés finement puis tamisés et utilisés pour les différentes caractérisations et tests catalytiques réalisés en laboratoire.



Figure 1 – $30\text{CuZn-Z}(20\text{g})_{\text{pH}}$ après tablettage

VI.2.2. Caractérisation

VI.2.2.1. Etude effet du tablettage

Une étude sur l'effet du tablettage a été menée sur le catalyseur $40\text{CuZn-Z}_{\text{pH}}$. Ainsi outre cet effet de tablettage, l'influence de la teneur en cuivre du catalyseur a également été étudiée.

VI.2.2.1.1. Densité apparente

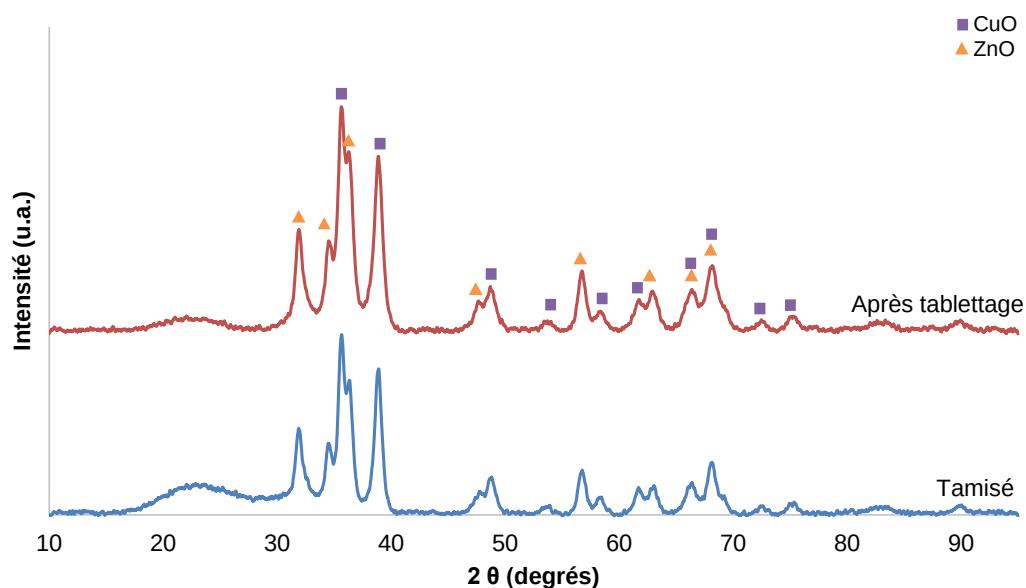
Les densités apparentes obtenues pour le catalyseur $40\text{CuZn-Z}_{\text{pH}}$ tamisé et après tablettage sont exposées dans le Tableau 1. Le catalyseur $40\text{CuZn-Z}(\text{T})_{\text{pH}}$ broyé et tamisé après tablettage présente une densité presque trois fois supérieure à celle du catalyseur $40\text{CuZn-Z}_{\text{pH}}$ tamisé avec 1,42 au lieu de 0,63. Cette augmentation de densité est causée par le fait que le catalyseur $40\text{CuZn-Z}(\text{T})_{\text{pH}}$ a été tabletté sous forme de pastille avant d'être broyé et tamisé contrairement à $40\text{CuZn-Z}_{\text{pH}}$.

Tableau 1 - Densité apparente du catalyseur 40CuZn-Z_{pH}

40CuZn-Z _{pH}	Densité apparente
Tamisé	0,63
Après tablettage	1,42

VI.2.2.1.2. Diffraction des rayons X

La structure cristalline du catalyseur 40CuZn-Z_{pH} tamisé et après tablettage est présentée Figure 2. Les raies de diffraction correspondant aux oxydes de cuivre et de zinc (II.3.3.) sont observables sur les deux diffractogrammes. Les deux catalyseurs présentent des intensités de raie pour CuO et ZnO similaires.

Figure 2 - Diffractogrammes du catalyseur 40CuZn-Z_{pH}

Les tailles des cristallites de CuO et de ZnO (Tableau 2) sont similaires pour ces deux catalyseurs. Le tablettage n'induit donc pas de modification sur la diffraction des rayons X pour ce type de catalyseur.

Tableau 2 - Taille des cristallites de CuO et de ZnO du catalyseur 40CuZn-Z_{pH}

40CuZn-Z _{pH}	Taille des cristallites (nm)	
	CuO	ZnO
Tamisé	11,0	12,2
Après tablettage	10,0	11,7

VI.2.2.1.3. Méthode Brunauer-Emmet-Teller

Les résultats BET pour le catalyseur 40CuZn-Z_{pH} tamisé et après tablettage sont présentés dans le Tableau 3. Les surfaces spécifiques sont identiques (environ 48 m².g⁻¹) quelle que soit la configuration du catalyseur.

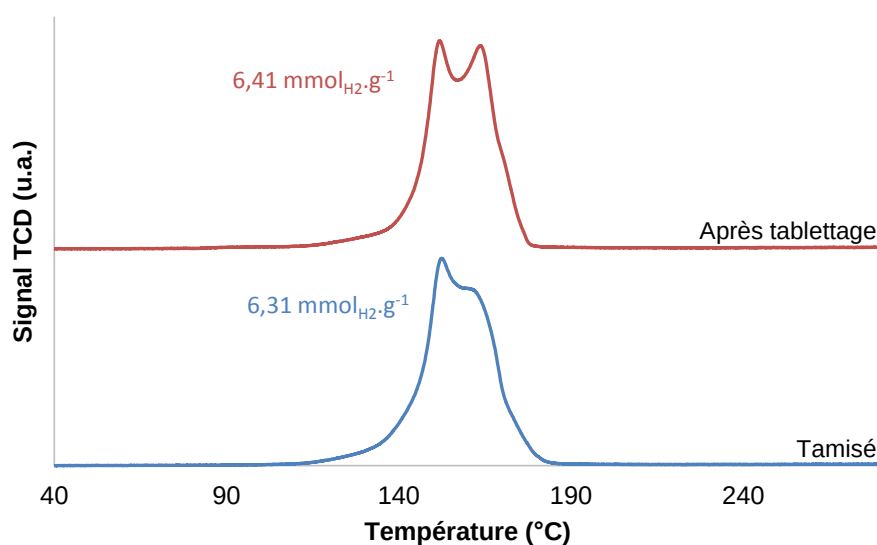
Tableau 3 - Résultats BET du catalyseur 40CuZn-Z_{pH}
(^a surface spécifique, ^bdiamètre moyen des pores, ^cvolume poreux)

40CuZn-Z _{pH}	S _{BET} ^a (m ² .g ⁻¹)	D _{pore} ^b (nm)	V _{pore} ^c (cm ³ .g ⁻¹)
Tamisé	49	17	0,30
Après tablettage	47	9	0,15

Une diminution est observée sur les valeurs des diamètres et des volumes des pores qui passent respectivement de 17 à 9 nm et de 0,30 à 0,15 cm³.g⁻¹ après tablettage. Ces différences s'expliquent par le tablettage du catalyseur. Les tailles de cristallites de CuO et de ZnO observées en DRX étant de la même taille avant et après tablettage, cette diminution au niveau du diamètre des pores et du volume poreux est certainement liée à la porosité interparticulaire et donc n'a pas d'influence sur la structure du catalyseur.

VI.2.2.1.4. Réduction à température programmée

Les profils de consommation en hydrogène en fonction de la température (Figure 3) ont été obtenus lors du prétraitement réducteur à 300°C effectué avant les mesures de chimisorption de N₂O. Les profils TPR du catalyseur 40CuZn-Z_{pH} tamisé et après tablettage présentent deux pic de réduction situés aux mêmes températures : le premier pic vers 152°C et le deuxième pic vers 164°C. Leurs consommations en hydrogène sont similaires avec 6,31 mmol_{H2}.g⁻¹ pour 40CuZn-Z_{pH} tamisé et 6,41 mmol_{H2}.g⁻¹ pour 40CuZn-Z_{pH} après tablettage. Ces valeurs sont très proches de la consommation en hydrogène théorique (6,32 mmol_{H2}.g⁻¹) conduisant ainsi à des pourcentages de réduction de 100% et 101%. Aucune influence du tablettage n'est donc observée au niveau de la réductibilité du cuivre.

Figure 3 - Profils TPR du catalyseur 40CuZn-Z_{pH}

VI.2.2.1.5. Chimisorption de N₂O

Les surfaces de cuivre calculées à partir des mesures de chimisorption de N₂O sont exposées dans le Tableau 4. Les catalyseurs 40CuZn-Z_{pH} et 40CuZn-Z(T)_{pH} présentent des surfaces de cuivre identiques (8,7 m²_{Cu°}·g_{cata}⁻¹). Il n'y a donc pas d'influence du tablettage.

Tableau 4 - Surface de cuivre métallique du catalyseur 40CuZn-Z_{pH}

40CuZn-Z _{pH}	Surface de Cu (m ² _{Cu°} ·g _{cata} ⁻¹)
Tamisé	8,7
Après tablettage	8,8

Au vu de ces résultats le tablettage n'a pas d'influence sur la dispersion et la surface de cuivre, ni sur la surface BET.

VI.2.2.2. Etude effet grande échelle

VI.2.2.2.1. Densité apparente

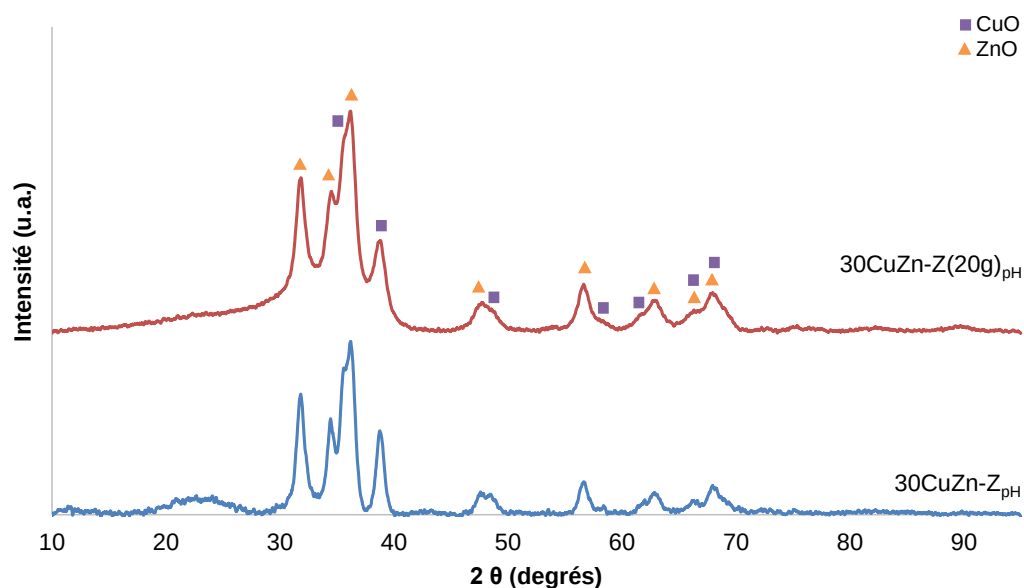
Les densités apparentes obtenues pour les catalyseurs $30\text{CuZn-Z}_{\text{pH}}$ et $30\text{CuZn-Z}(20\text{g})_{\text{pH}}$ sont présentées dans le Tableau 5. Le catalyseur $30\text{CuZn-Z}(20\text{g})_{\text{pH}}$ issu de la synthèse grande échelle montre une densité presque trois fois supérieure à celle du catalyseur $30\text{CuZn-Z}_{\text{pH}}$ avec 1,4 au lieu de 0,51. Cette différence de densité apparente est identique à celle observée précédemment pour $40\text{CuZn-Z(T)}_{\text{pH}}$, ce qui confirme que cette augmentation est uniquement causée par le tablettage.

Tableau 5 - Densité apparente des catalyseurs $30\text{CuZn-Z}_{\text{pH}}$ et $30\text{CuZn-Z}(20\text{g})_{\text{pH}}$

Catalyseur	Densité apparente
$30\text{CuZn-Z}_{\text{pH}}$	0,51
$30\text{CuZn-Z}(20\text{g})_{\text{pH}}$	1,4

VI.2.2.2.2. Diffraction des rayons X

La structure cristalline des catalyseurs $30\text{CuZn-Z}_{\text{pH}}$ et $30\text{CuZn-Z}(20\text{g})_{\text{pH}}$ est exposée Figure 4. Les raies de diffraction correspondant aux oxydes de cuivre et de zinc (II.3.3.) sont observables sur les deux diffractogrammes. Les deux catalyseurs présentent des intensités de raie pour CuO et ZnO similaires, suggérant que la synthèse grande échelle n'a pas d'influence sur la diffraction des rayons X pour ce type de catalyseur.

Figure 4 - Diffractogrammes des catalyseurs 30CuZn-Z_{pH} et 30CuZn-Z(20g)_{pH}

Il en va de même pour les tailles des cristallites de CuO et de ZnO (Tableau 6) qui sont du même ordre de grandeur quel que soit la quantité de catalyseur synthétisé, même si ces tailles sont légèrement inférieures pour le catalyseur 30CuZn-Z(20g)_{pH} avec 7,9 nm pour ZnO contre 10,4 nm.

Tableau 6 - Taille des cristallites de CuO et de ZnO des catalyseurs 30CuZn-Z_{pH} et 30CuZn-Z(20g)_{pH}

Catalyseur	Taille des cristallites (nm)	
	CuO	ZnO
30CuZn-Z _{pH}	10,0	10,4
30CuZn-Z(20g) _{pH}	9,2	7,9

En comparant ces diffractogrammes à ceux des catalyseurs 40CuZn-Z_{pH} et 40CuZn-Z(T)_{pH}, une différence d'intensité des raies de CuO est observée. Ces raies plus intenses pour 40CuZn-Z_{pH} peuvent être expliquées par une meilleure dispersion de l'oxyde de cuivre pour 30CuZn-Z_{pH}. Cependant, les tailles des cristallites de CuO et de ZnO (Tableau 6) sont similaires pour tous ces catalyseurs, cette différence d'intensité est donc certainement due à la plus forte teneur en cuivre pour les catalyseurs de type 40CuZn-Z_{pH} que pour 30CuZn-Z_{pH}.

VI.2.2.2.3. Méthode Brunauer-Emmet-Teller

Les résultats BET obtenus pour 30CuZn-Z_{pH} et 30CuZn-Z(20g)_{pH} sont présentés dans le Tableau 7. Ces deux catalyseurs présentent des surfaces spécifiques similaires (environ 75 m².g⁻¹). Ces valeurs sont nettement supérieures à celles des catalyseurs à base de 40% massique de cuivre, suggérant que l'augmentation de la teneur en cuivre conduit à une diminution de la surface spécifique.

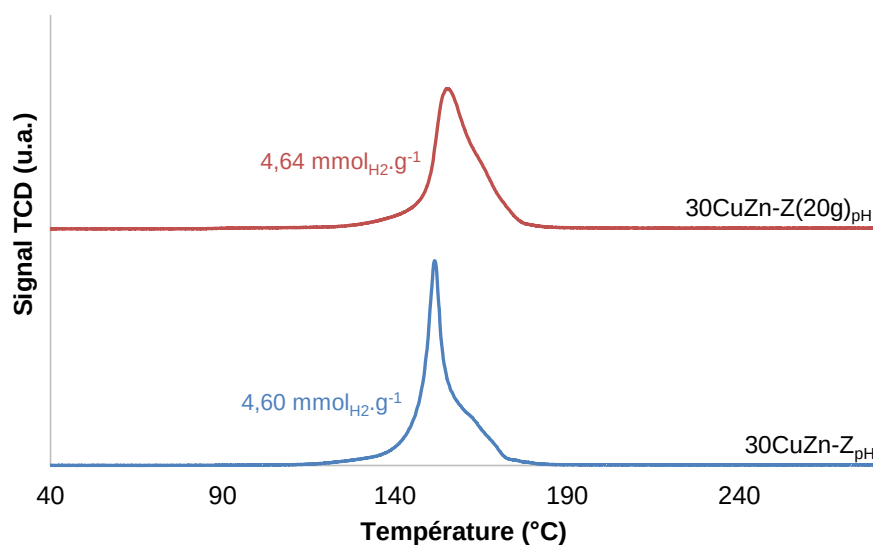
Tableau 7 - Résultats BET des catalyseurs 30CuZn-Z_{pH} et 30CuZn-Z(20g)_{pH}
(^a surface spécifique, ^bdiamètre moyen des pores, ^cvolume poreux)

Catalyseur	S _{BET} ^a (m ² .g ⁻¹)	D _{pore} ^b (nm)	V _{pore} ^c (cm ³ .g ⁻¹)
30CuZn-Z _{pH}	79	17	0,38
30CuZn-Z(20g) _{pH}	71	10	0,17

Une diminution est observée sur les valeurs des diamètres des pores et des volumes poreux qui diminuent respectivement de 17 à 10 nm et de 0,38 à 0,17 cm³.g⁻¹ avec l'augmentation de la quantité de catalyseur synthétisé. Ces différences s'expliquent à nouveau par le tablettage du catalyseur 30CuZn-Z(20g)_{pH}.

VI.2.2.2.4. Réduction à température programmée

Les profils de consommation en hydrogène en fonction de la température (Figure 5) ont été obtenus lors du prétraitement réducteur à 300°C effectué avant les mesures de chimisorption de N₂O. Les profils TPR des catalyseurs 30CuZn-Z_{pH} et 30CuZn-Z(20g)_{pH} présentent tous les deux un pic de réduction avec un épaulement sur la droite. De plus, la réduction de l'oxyde de cuivre en cuivre métallique s'effectue vers 150°C pour les deux catalyseurs et leurs consommations en hydrogène sont identiques (environ 4,62 mmol_{H2}.g⁻¹). Aucune différence n'est donc observée au niveau de la réductibilité du cuivre qui avoisine les 98%.

Figure 5 - Profils TPR des catalyseurs 30CuZn-Z_{pH} et 30CuZn-Z(20g)_{pH}

Avec la diminution de la teneur massique en cuivre de 40% à 30%, le profil TPR a été modifié passant de deux pics de réduction à un seul pic avec un épaulement, cependant la zone de température du premier pic reste identique quelle que soit la teneur en Cu⁰.

VI.2.2.2.5. Chimisorption de N₂O

Les surfaces de cuivre calculées à partir des mesures de chimisorption de N₂O sont exposées dans le Tableau 8. Le catalyseur 30CuZn-Z(20g)_{pH} présente une surface de cuivre légèrement plus faible (8,3 m²_{Cu⁰}·g_{cata}⁻¹) que celle du catalyseur 30CuZn-Z_{pH} (10,5 m²_{Cu⁰}·g_{cata}⁻¹) mais qui reste tout de même du même ordre de grandeur. Aucune influence du tablettage sur la surface de cuivre n'a été observée pour le catalyseur 40CuZn-Z_{pH}, cette différence est donc due à la préparation d'un lot de 20g de catalyseur.

Tableau 8 - Surface de cuivre métallique des catalyseurs 30CuZn-Z_{pH} et 30CuZn-Z(20g)_{pH}

Catalyseur	Surface de Cu (m ² _{Cu⁰} ·g _{cata} ⁻¹)
30CuZn-Z _{pH}	10,5
30CuZn-Z(20g) _{pH}	8,3

En comparant ces résultats à ceux des catalyseurs 40CuZn-Z_{pH} et 40CuZn-Z(T)_{pH}, l'augmentation de la teneur en Cu⁰ ne conduit finalement pas à une amélioration de la surface de cuivre. L'augmentation de la teneur en cuivre métallique ne conduit à aucune amélioration au niveau des caractéristiques.

VI.2.3. Tests catalytiques

VI.2.3.1. Effet du tablettage

Le détail des conversions et des sélectivités obtenues pour le catalyseur 40CuZn-Z_{pH} est présenté Tableau 9. En comparant les conversions d'H₂ et de CO₂ il apparaît clairement que les conversions de 40CuZn-Z_{pH} à 240°C (X_{H₂} = 7,2% et X_{CO₂} = 15,1%) correspondent à celles de 40CuZn-Z(T)_{pH} à 260°C (X_{H₂} = 7,0% et X_{CO₂} = 15,1%). Le même effet est observé pour les autres températures suggérant un décalage de 20°C entre le catalyseur tamisé et celui tabletté. Cependant, les sélectivités en méthanol présentent à iso conversions des valeurs plus faibles pour 40CuZn-Z(T)_{pH} que pour 40CuZn-Z_{pH} et plus particulièrement à basse température (220°C), cette différence étant réduite avec l'augmentation de la température de réaction.

Tableau 9 - Conversions et sélectivités à 50 bar et 10000h⁻¹ du catalyseur 40CuZn-Z_{pH}

40CuZn-Z _{pH}	Température de réaction (°C)	Conversions (%)		Sélectivités (%)	
		H ₂	CO ₂	CH ₃ OH	CO
Tamisé	220	4,2	8,2	50	50
	240	7,2	15,1	42	58
	260	9,4	20,6	38	62
	280	9,6	23,7	29	71
	300	9,4	25,9	20	80
Après tablettage	240	3,9	9,3	42	58
	260	7,0	15,1	41	59
	280	9,0	19,8	35	65

Le même comportement que pour les conversions, vis-à-vis des productivités en méthanol (Figure 6), est observé. Les légères différences de productivités étant dues à de moins bonnes sélectivités pour 40CuZn-Z(T)_{pH} à iso conversions, la productivité en méthanol de

40CuZn-Z_{pH} à 220°C est considérée identique à celle de 40CuZn-Z(T)_{pH} à 240°C. Le tablettage du catalyseur 40CuZn-Z_{pH} n'influence donc pas les résultats catalytiques de manière drastique.

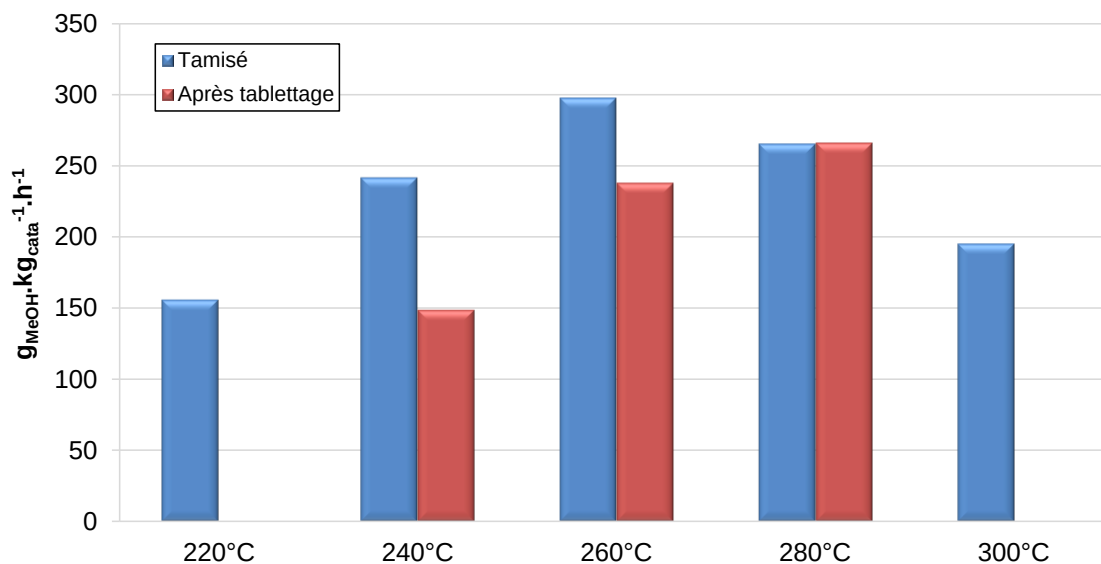


Figure 6 – Productivités en méthanol à 50 bar et 10000h⁻¹ du catalyseur 40CuZn-Z_{pH}

VI.2.3.2. Effet synthèse grande échelle et dilution SiC

L'activité du catalyseur 30CuZn-Z(20g)_{pH} a été testée lors de l'hydrogénation du dioxyde de carbone en méthanol et ces résultats ont été comparés à ceux du catalyseur 30CuZn-Z_{pH}. Les conditions réactionnelles utilisées pour ces tests sont identiques à celles utilisées aux chapitres précédents (II.4.1.3.). Les résultats catalytiques ont été obtenus à des températures de réaction comprises entre 220 et 300°C et à une pression de 50 bar.

Les densités apparentes des catalyseurs 30CuZn-Z_{pH} et 30CuZn-Z(20g)_{pH} étant très différentes, la masse du catalyseur tabletté puis tamisé et la VVH ont été ajustées en trois configurations différentes afin de retrouver les résultats obtenus pour 30CuZn-Z_{pH} :

- Même masse de catalyseur et même VVH en diluant le catalyseur avec du SiC
- Même masse de catalyseur mais VVH différent
- Masse de catalyseur différente mais même VVH

Les différentes configurations sont exposées Tableau 10 et pour simplifier la compréhension des résultats les catalyseurs 30CuZn-Z_{pH} et 30CuZn-Z(20g)_{pH} ont été notés respectivement 4g et 20g en référence à la masse de catalyseur synthétisé lors de la coprécipitation.

Tableau 10 - Récapitulatif des configurations du lit catalytique

Référence	Masse de catalyseur (mg)	VVH (h ⁻¹)	Volume de lit (cm ³)
4g(125)	125	10000	0,24
20g(125+SiC)	125	10000	0,24
20g(125)	125	27000	0,10
20g(336)	336	10000	0,24

Les conversions et les sélectivités obtenues sont détaillées dans le Tableau 11. Le catalyseur 30CuZn-Z_{pH} présente les mêmes conversions d'H₂ et Le catalyseur 30CuZn-Z_{pH} présente les mêmes conversions d'H₂ et de CO₂ que le catalyseur 30CuZn-Z(20g)_{pH} pour une même masse de catalyseur et ce quelle que soit la température de réaction. Ainsi à 260°C, par exemple, X_{H2} = 9,3% et X_{CO2} = 19,5% pour 4g(125), 20g(125+SiC) et 20g(125). La dilution des 125mg de catalyseur 30CuZn-Z(20g)_{pH} par du SiC n'a donc pas d'influence sur les conversions. Cependant, en augmentant la masse du catalyseur 30CuZn-Z(20g)_{pH} afin d'obtenir la même VVH (10000h⁻¹) mais sans ajout de SiC, les conversions d'H₂ et de CO₂ augmentent, passant ainsi à X_{H2} = 11,8% et X_{CO2} = 23,2% à 260°C. Ainsi, à masse de catalyseur constante, la variation du volume de lit n'a pas d'impact sur les conversions.

Les sélectivités en méthanol sont similaires pour ces quatre configurations, avec, respectivement, 34% et 22% à 280°C et 300°C. Un volume de lit plus grand devrait permettre à une réaction plus lente d'avoir lieu telle que par exemple l'hydrogénation du CO produit en méthanol, cependant la sélectivité en méthanol pour 20g(125+SiC) et 20g(125) qui présente des volumes de lit nettement différents (respectivement 0,24 cm³ et 0,10 cm³) montrent finalement des sélectivités en méthanol identiques. Cela semble indiquer qu'il n'y a donc pas de réaction secondaire.

Tableau 11 - Conversions et sélectivités à 50bar de 30CuZn-Z_{pH} et 30CuZn-Z(20g)_{pH}

Catalyseur	Température de réaction (°C)	Conversions (%)		Sélectivités (%)	
		H ₂	CO ₂	CH ₃ OH	CO
4g(125)	220	3,9	7,2	57	43
	240	7,2	13,7	50	50
	260	9,4	19,6	50	50
	280	10,0	22,2	34	66
	300	9,6	24,0	22	78
20g(125+SiC)	220	4,1	7,3	61	37
	240	7,1	13,6	52	48
	260	9,2	19,4	42	58
	280	10,2	23,5	34	66
	300	10,0	25,6	24	76
20g(125)	220	4,2	7,8	56	42
	240	7,1	14,0	47	53
	260	9,3	19,6	40	60
	280	10,1	23,6	32	68
	300	9,7	25,5	22	78
20g(336)	220	6,7	12,7	55	45
	240	10,0	19,6	52	48
	260	11,8	23,2	49	51
	280	10,6	24,3	36	64
	300	9,7	25,2	21	78

Les productivités en méthanol obtenues par masse de catalyseur sont présentées Figure 7. Comme déjà observé pour les conversions, les productivités en méthanol sont similaires pour des masses de catalyseur identiques : $350 \text{ g}_{\text{MeOH}} \cdot \text{kg}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ à 280°C. Cependant, à même VVH mais en augmentant la masse de catalyseur, la productivité en méthanol diminue nettement. De plus, cette diminution est corrélée à une augmentation des conversions d'H₂ et de CO₂, ce qui tend à correspondre au même comportement que lors d'une diminution de VVH. A masse de catalyseur constante, le tablettage n'induit donc pas de différence de réactivité. La synthèse grande échelle est donc validée.

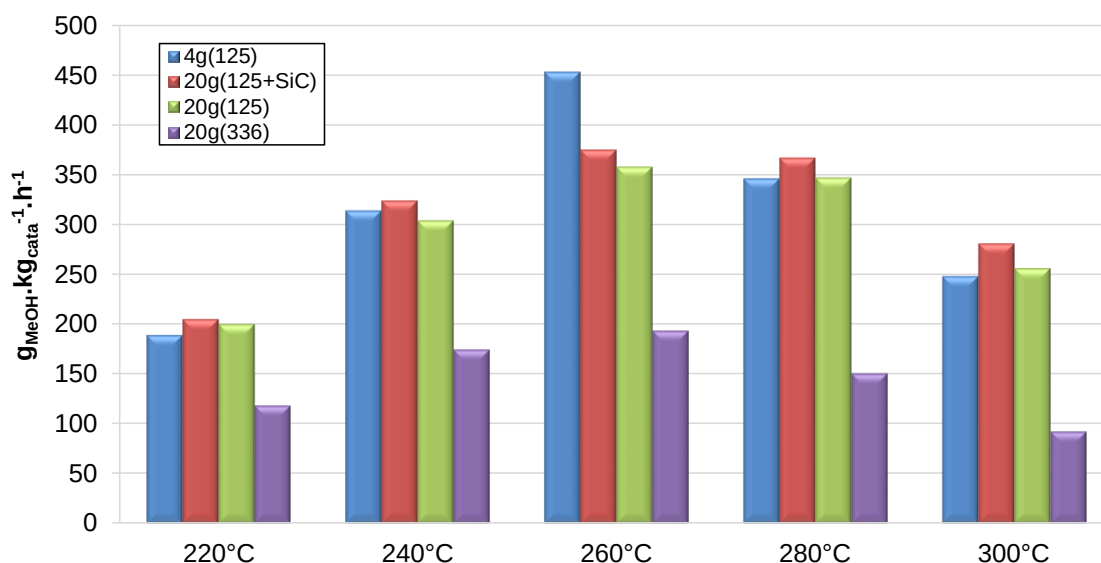


Figure 7 - Productivités en méthanol à 50bar de 30CuZn-Z_{pH} et 30CuZn-Z(20g)_{pH}

Au vu de ces résultats, aucun effet de tablettage ni de synthèse n'a été observé sur l'activité catalytique, permettant ainsi de valider la synthèse grande échelle et l'utilisation du catalyseur 30CuZn-Z(20g)_{pH} pour les tests sur pilote.

Afin de déterminer l'influence de la teneur en cuivre pour le catalyseur CuZn-Z_{pH}, les résultats catalytiques des catalyseurs 30CuZn-Z_{pH} et 40CuZn-Z_{pH} non tablettés ont été comparés (cf Tableau 11 et Tableau 9). Les conversions d'H₂ restent similaires, tandis que les conversions de CO₂ augmentent légèrement passant de 7,2% à 8,2% à 220°C et de 13,7% à 15,1% à 240°C avec l'augmentation de la teneur en cuivre. Il en va de même pour les autres températures de réaction. L'effet inverse est observé sur les sélectivités en méthanol qui diminuent de 57% à 50% à 220°C avec l'augmentation de la teneur en cuivre. Cet effet est cependant moins marqué à plus hautes températures.

Les productivités en méthanol par masse de catalyseur diminuent également avec l'augmentation de la teneur en Cu⁰ de 30% massique à 40% massique (cf Figure 6 et Figure 7). Ces catalyseurs présentent des surfaces de cuivre différentes (10,5 m²_{Cu°}.g_{cata}⁻¹ pour 30CuZn-Z_{pH} et 8,7 m²_{Cu°}.g_{cata}⁻¹ pour 40CuZn-Z_{pH}), ainsi pour permettre une meilleure comparaison de ces deux catalyseurs la productivité en méthanol par surface de cuivre métallique a également été calculée et est présentée Figure 8.

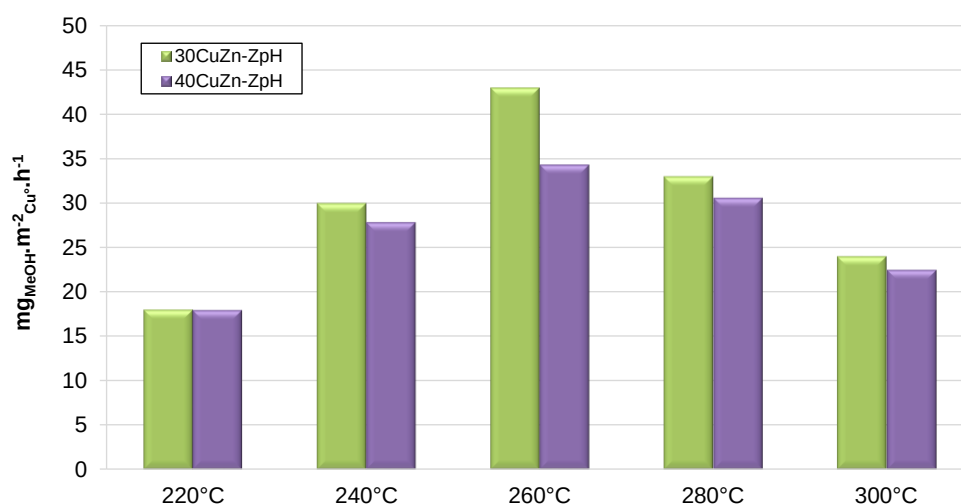


Figure 8 – Productivités en méthanol par surface de cuivre à 50 bar et 10000h⁻¹ des catalyseurs 30CuZn-Z_{pH} et 40CuZn-Z_{pH}

Hormis à 260°C, les productivités en méthanol sont similaires pour les deux catalyseurs 30CuZn-Z_{pH} et 40CuZn-Z_{pH}. L'augmentation de la teneur en cuivre métallique ne génère pas d'amélioration suggérant ainsi que la productivité est directement reliée à la surface de cuivre métallique, comme déjà discuté au Chapitre V (V.4.1.) pour les catalyseurs de type CuZn-Z. La surface de Cu⁰ du catalyseur 40CuZn-Z pourrait être améliorée par l'utilisation de la synthèse de coprécipitation en continu.

VI.2.3.3. Test sur pilote

L'activité du catalyseur 30CuZn-Z(20g)_{pH} a été testée lors de l'hydrogénation du dioxyde de carbone en méthanol sur pilote. Le catalyseur sous forme de tablette est d'abord réduit sous 5% d'H₂ dans N₂ avec une rampe de 20°C.h⁻¹ jusqu'à 150°C puis avec un palier de 2h tous les 20°C jusqu'à atteindre 250°C. Après ce prétraitement réducteur la réaction est réalisée sous un mélange réactionnel H₂/CO₂/N₂ (72/24/4 % volumique) à 250°C et 280°C à une pression de 80 bar et à différentes VVH comprises entre 7000 et 43000h⁻¹. La masse de catalyseur (4g) est maintenue constante et le débit en entrée est ajusté entre 21 et 130 L.h⁻¹ en fonction de la VVH voulue. Une unique charge de catalyseur est utilisée pour ce test et les différents paramètres sont variés toutes les 8 heures.

La même charge de catalyseur étant utilisée pour les différentes variations de paramètres, une étude sur la désactivation du catalyseur a été réalisée. Les mêmes conditions (250°C, 80 bar, et 21000h⁻¹) ont été répétées plusieurs fois au cours du test afin d'obtenir un point « retour » de comparaison. Cette étude est représentée à la Figure 9 et montre une diminution progressive des conversions qui passent de $X_{H_2} = 5,7\%$ et $X_{CO_2} = 9,7\%$ à $X_{H_2} = 6,9\%$ et $X_{CO_2} = 3,8\%$ en 400 heures. Le catalyseur est sujet à une désactivation assez forte durant les 100 premières heures de réaction (perte d'environ 15% pour la conversion de CO₂ et 12% pour la conversion d'H₂) puis nettement moins marquée de 100 à 400 heures (perte d'environ 11% pour la conversion de CO₂ et 9% pour la conversion d'H₂).

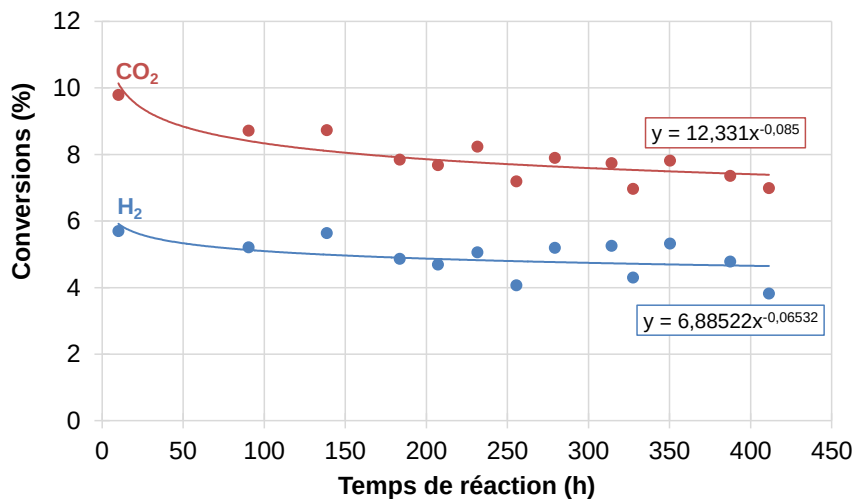


Figure 9 – Conversions à 250°C, 80 bar et 21000h⁻¹ du catalyseur 30CuZn-Z(20g)_{pH} en fonction du temps de réaction

Afin de permettre une bonne comparaison des résultats catalytiques, les conversions d'H₂ et de CO₂ ont été recalculées en prenant en compte cette désactivation du catalyseur au cours du temps. Les équations des courbes de tendances ont ainsi été utilisées pour déterminer les conversions d'H₂ et de CO₂ normalisées à 100 heures selon l'équation (1). Toutes les conversions présentées dans la suite de cette partie sont des conversions normalisées, prenant en compte la désactivation du catalyseur. Elles peuvent donc être comparées.

$$(1) \quad X_{norm} = X \times \frac{a \times t_{norm}^b}{a \times t^b}$$

X_{norm} : conversion normalisée

X : conversion, t le temps de réaction

t_{norm} : temps de réaction normalisé (100 h)

a et b : selon l'équation de la courbe de tendance $y = ax^b$

Les résultats obtenus pour le catalyseur 30CuZn-Z(20g)_{pH} à 280°C et à VVH variable sont présentés ci-après. La productivité en méthanol par masse de catalyseur (Figure 10) augmente progressivement avec l'augmentation de la VVH. Ainsi lorsque la VVH est augmentée de 7000h⁻¹ à 43000h⁻¹, la productivité augmente de 83 g_{MeOH}.kg_{cata}⁻¹.h⁻¹ à 756 g_{MeOH}.kg_{cata}⁻¹.h⁻¹.

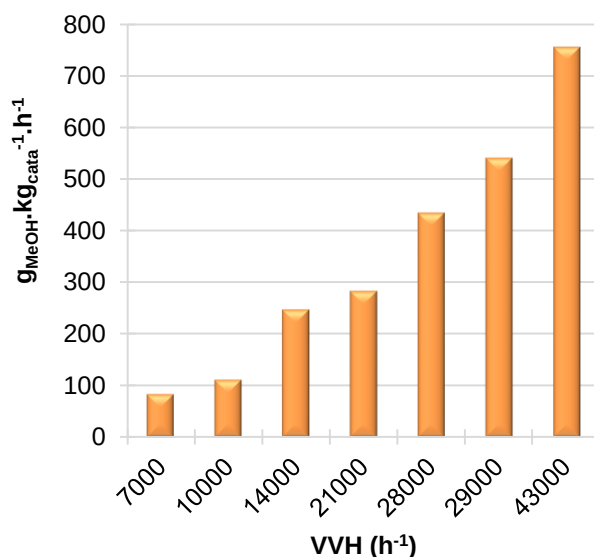


Figure 10 - Productivités en méthanol à 280°C, 80 bar et VVH variable du catalyseur 30CuZn-Z(20g)_{pH}

Les conversions d'H₂ et de CO₂ (Figure 11a) sont similaires (environ $X_{H_2} \approx 10\%$ et $X_{CO_2} \approx 16\%$) quelle que soit la VVH. Ce sont les sélectivités (Figure 11b) en méthanol qui augmentent avec la VVH : $S_{CH_3OH} = 31\%$ à 7000h⁻¹ et $S_{CH_3OH} = 41\%$ à 43000h⁻¹. L'effet observé sur les productivités est donc directement corrélé à un effet de sélectivité. Notons que ces résultats ne sont cependant justes que si la sélectivité n'est pas impactée par la désactivation du catalyseur au cours du temps. L'étude de cette désactivation a montré des pertes relatives de conversions de CO₂ similaires à celles d'H₂, laissant supposer que les sélectivités restent inchangées.

Le même comportement vis-à-vis des productivités et des sélectivités qui augmentent avec la VVH avait déjà été observé au Chapitre II (II.4.2.3.). L'effet de la VVH est donc identique à l'échelle du laboratoire et du pilote.

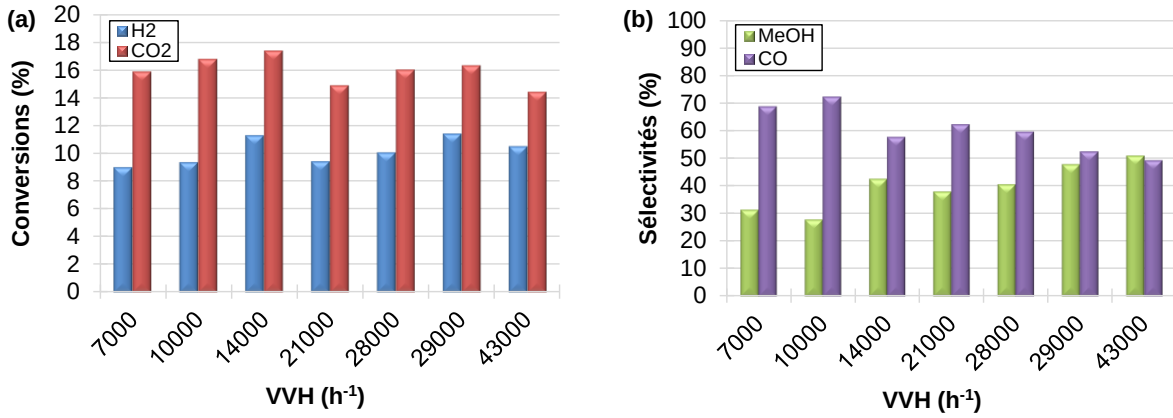


Figure 11 – (a) Conversions et (b) sélectivités à 280°C, 80 bar et VVH variable du catalyseur 30CuZn-Z(20g)_{pH}

Cependant, en comparant ces résultats à ceux du même catalyseur testé dans notre laboratoire à 50 bar, il apparaît que les résultats sur pilote sont nettement moins bons que lors de nos tests malgré une pression plus élevée. Une des explications pourrait venir d'une moins bonne diffusion des espèces dans le catalyseur sous forme de tablette contrairement à la poudre. Une étude sur le transfert de matière ainsi que sur l'efficacité du catalyseur en fonction du diamètre de grain du catalyseur a ainsi été menée par Sofiane Arab¹ (doctorant au LRGP-ENSIC). Cette étude vise à évaluer la limitation diffusionnelle à partir du calcul du module de Thiele généralisé² (équation (2)).

$$(2) \quad \Phi_T = \frac{-\rho_{cata}\hat{r}_i^{su}L}{\sqrt{2D_{eff,i}\int_{C_i^{eq}}^{C_i^{su}}(-\rho_{cata}\hat{r}_i)dC_i}}$$

ρ_{cata} : masse volumique apparente du grain

$\hat{r}_i^{su}$: vitesse de réaction de l'espèce i en mol.kg_{cata}⁻¹.s⁻¹ à la surface externe du grain

$\hat{r}_i$: vitesse de réaction de l'espèce i en mol.kg_{cata}⁻¹.s⁻¹

L : longueur caractéristique, $d_p/6$ pour un grain sphérique

$D_{eff,i}$: diffusivité effective de l'espèce i dans le catalyseur

C_i^{su} : concentration à la surface externe du grain de l'espèce i

C_i^{eq} : concentration de l'espèce i à l'équilibre thermodynamique

¹ S. Arab, *Développement d'un procédé de synthèse de méthanol à partir de CO₂ et H₂*, Thèse de doctorat de l'Université de Lorraine (2014).

² O. Levenspiel, *Chemical Reaction Engineering*, John Wiley & Sons (1999) p 389.

Pour des valeurs du module de Thiele supérieure à 4, la réaction est limitée par le transfert des réactifs dans le catalyseur. Le module de Thiele a été calculé par rapport au CO₂ et en prenant les caractéristiques d'un catalyseur commercial de type CuZnAl. Afin de mieux représenter ces phénomènes, l'efficacité a également été déterminée (équation (3)) et correspond au rapport de la vitesse de réaction apparente sur la vitesse de réaction intrinsèque. Cette efficacité est directement reliée au module de Thiele généralisé.

$$(3) \quad \eta = \frac{1}{\Phi_T} \tanh(\Phi_T)$$

L'efficacité du catalyseur et le module de Thiele généralisé sont exprimés Figure 12 en fonction du diamètre du grain compris entre 0 et 6 mm. Pour des modules de Thiele inférieurs à 0,4, qui correspondent à un catalyseur fonctionnant en régime chimique, l'efficacité est supérieure à 95% et correspond à un diamètre de particule de 3,5 mm. L'efficacité du catalyseur ne diminue cependant que de 100 à 87% avec l'augmentation du diamètre des particules de 0,1 à 6 mm. Il ne semble donc pas y avoir de limitation diffusionnelle suffisamment importante pour être à l'origine des différences de résultat entre les tests en laboratoire et sur pilote.

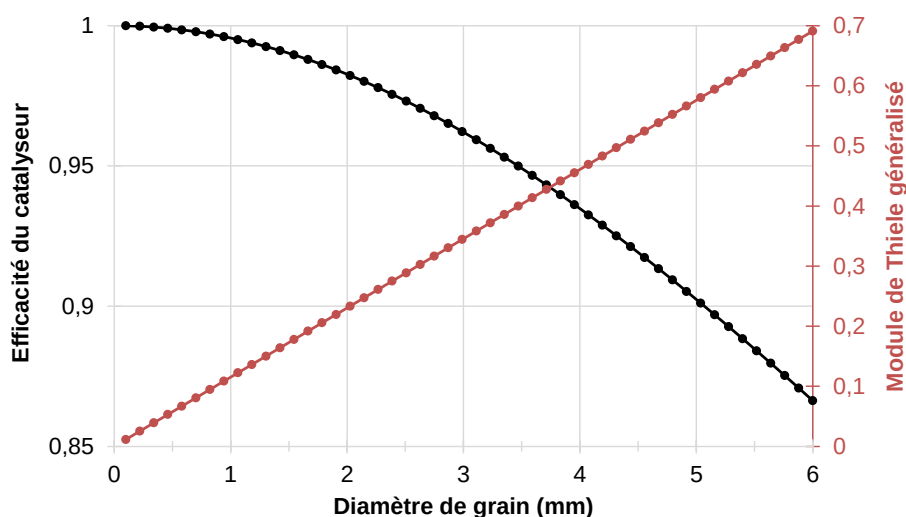


Figure 12 - Efficacité du catalyseur et module de Thiele généralisé en fonction du diamètre de grain¹

Une autre explication possible serait la différence du rapport H₂/CO₂ qui est de 3 lors des tests sur pilote et de 3,89 lors des tests en laboratoire. En effet, selon l'étude cinétique réalisée par Kilian Kobl³ sur le catalyseur 30CuZn-A_C, la vitesse de la réaction de formation du

³ K. Kobl, *Aspects mécanistiques et cinétiques de la production catalytique de méthanol à partir de CO₂/H₂*, Thèse de doctorat de l'Université de Strasbourg (2015).

méthanol évolue selon l'équation (4). Ainsi, l'augmentation de la quantité d'H₂ dans le flux réactionnel entraîne une augmentation directe de la vitesse de réaction, conduisant ainsi à des conversions, des sélectivités en méthanol et des productivités en méthanol plus élevées.

$$(4) \quad \text{TOF}(\text{MeOH})[\text{s}^{-1}] = k_0 \cdot e^{\frac{-E_{\text{app}}}{RT}} \cdot p_{\text{H}_2}^{1.42} \cdot p_{\text{CO}_2}^{0.31}$$

TOF(MeOH) : vitesse de réaction de formation de méthanol exprimée en molécules de méthanol produites par site de Cu par seconde

k₀ : facteur pré-exponentiel

E_{app} : énergie d'activation apparente

R : constante universelle des gaz parfaits

T : température

p_x^y : pression partielle de l'espèce x avec en exposant y l'ordre partiel de la réaction

La différence de réactivité du catalyseur 30CuZn-Z(20g)_{pH} testé sur pilote et en laboratoire est donc directement corrélée au rapport H₂/CO₂.

Un catalyseur commercial a été testé sur pilote afin de pouvoir évaluer la performance de notre catalyseur au niveau industriel. Le catalyseur commercial utilisé est de type CuO-ZnO-Al₂O₃ avec 60% massique de cuivre, développé pour la synthèse de méthanol à partir de H₂/CO/CO₂. Les résultats de réactivité ont été obtenus dans les mêmes conditions avec également 4g de catalyseur sous forme de tablettes cylindriques (6 x 4 mm) et sont présentés Tableau 12.

Tableau 12 - Résultats catalytiques des catalyseurs 30CuZn-Z(20g)_{pH} et commercial en fonction de la VVH et de la température de réaction sous 80 bar

Catalyseur	VVH (h ⁻¹)	Température de réaction (°C)	Conversions (%)		Sélectivités (%)		Productivité en CH ₃ OH (g _{MeOH} .kg _{cata} ⁻¹ .h ⁻¹)
			H ₂	CO ₂	CH ₃ OH	CO	
30CuZn-Z(20g) _{pH}	21000	280	9,4	14,9	38	62	284
	28000	240	4,1	5,8	53	47	205
	28000	300	10,8	18,8	34	66	427
Commercial	18000	280	9,4	15,5	35	65	234
	27000	240	3,8	6,6	32	68	138
	27000	300	12,2	19,5	41	59	518

Le catalyseur commercial présente, à une VVH de 18000 h⁻¹, des conversions d'H₂ et de CO₂ respectivement de 9,4% et 15,5% comparé au catalyseur 30CuZn-Z(20g)_{pH} qui montre des conversions légèrement supérieures puisqu'à une VVH de 21000 h⁻¹ ces conversions sont de 9,4% pour l'H₂ et de 14,9% pour le CO₂ et devraient donc être plus élevées à une VVH plus basse de 18000 h⁻¹. La sélectivité en méthanol diminuant cependant avec la diminution de la VVH, à 18000 h⁻¹ le catalyseur 30CuZn-Z(20g)_{pH} devrait présenter une sélectivité en méthanol inférieure à celle du catalyseur commercial. Les productivités en méthanol de ces deux catalyseurs devraient donc être à iso VVH du même ordre de grandeur.

La comparaison du catalyseur 30CuZn-Z(20g)_{pH} avec le catalyseur commercial est cependant plus facile pour des VVH plus proches, comprises entre 27000 h⁻¹ et 28000 h⁻¹. Les conversions d'H₂ et de CO₂ sont similaires pour ces deux catalyseurs avec $X_{H_2} \approx 4\%$ et $X_{CO_2} \approx 6\%$ à 240°C et $X_{H_2} \approx 11\%$ et $X_{CO_2} \approx 19\%$ à 300°C. Les sélectivités en méthanol varient cependant selon la température de réaction, ainsi à 240°C c'est le catalyseur 30CuZn-Z(20g)_{pH} qui présente la meilleure sélectivité avec 53% contre 32% et à 300°C c'est le catalyseur commercial qui présente la meilleure sélectivité avec 41% contre 34%. Les productivités en méthanol sont donc directement reliées à cette variation de sélectivité, conduisant à une meilleure productivité pour 30CuZn-Z(20g)_{pH} à basse température (à 240°C, 205 g_{MeOH}.kg_{cata}⁻¹.h⁻¹) tandis que le catalyseur commercial est plus performant à haute température (à 300°C, 518 g_{MeOH}.kg_{cata}⁻¹.h⁻¹). Cet effet bénéfique du catalyseur de type CuO-ZnO-ZrO₂ sur la température de réaction comparé à un catalyseur CuO-ZnO-Al₂O₃ avait déjà été observé au chapitre III (III.4.1.).

Le catalyseur 30CuZn-Z(20g)_{pH} présente finalement des résultats comparables au catalyseur commercial. Le catalyseur développé dans notre laboratoire semble donc être compétitif par rapport aux catalyseurs actuellement sur le marché.

VI.3. Test complémentaire – Start/Stop

L'une des spécifications du procédé VItESSE² est sa modularité. En effet, comme déjà détaillé au Chapitre I, la production de méthanol est directement reliée à l'intermittence de la disponibilité d'électricité sur le réseau nécessaire à la synthèse d'hydrogène. Ainsi, la flexibilité du catalyseur a été étudiée en déterminant l'activité catalytique avant et après avoir mis en « pause » la réaction d'hydrogénation du dioxyde de carbone en méthanol.

Le catalyseur 30CuZn-Z_C a été testé lors de l'hydrogénation du dioxyde de carbone en méthanol à 260°C sous 50 bar et à une VVH de 10000h⁻¹. Les conditions du test sont résumées à la Figure 13. Pour ce faire, le catalyseur est pré-réduit dans les conditions habituelles (II.4.1.3.) puis la réaction est effectuée à 260°C. La phase liquide est ensuite récupérée et analysée ainsi que la phase gaz afin de déterminer les conversions, sélectivités et productivités en méthanol.

Une fois la pression de 50 bar atteinte, les flux de gaz ainsi que la température du four sont coupés, laissant le montage réactionnel en statique sous pression et à température ambiante. Après 4 semaines d'arrêt, les débitmètres sont allumés afin d'obtenir le flux réactionnel H₂/CO₂/N₂ et la température du four est augmentée de 1°C.min⁻¹ jusqu'à 260°C. La réaction est ainsi répétée dans les mêmes conditions (température, débits et temps de réaction).

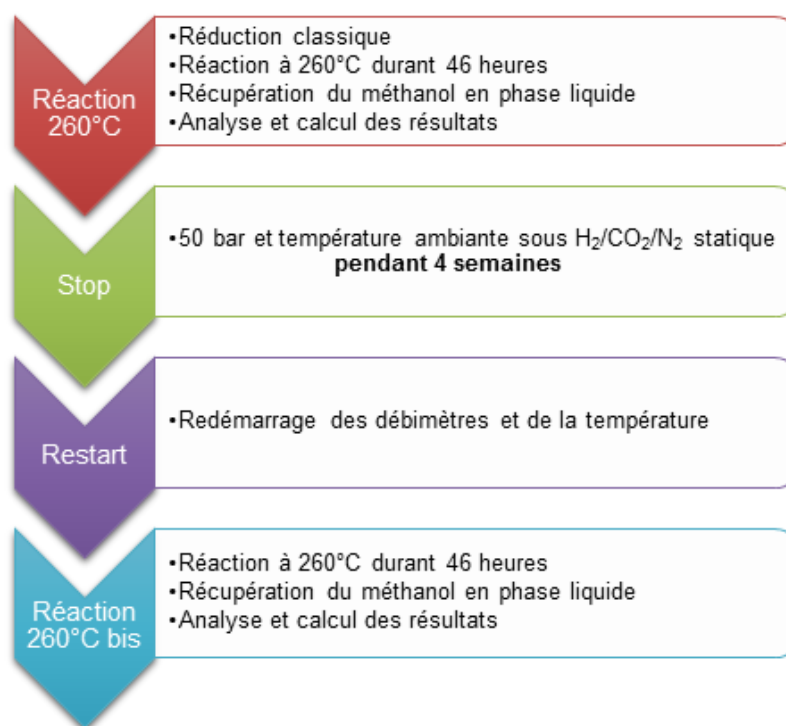


Figure 13 - Conditions du test Start/Stop

Les résultats catalytiques obtenus pour le catalyseur 30CuZn-Z_C à 260°C avant et après l'arrêt de la réaction sont détaillés dans le Tableau 13. Les conversions d'H₂ et de CO₂ restent inchangées : X_{H₂} = 8% et X_{CO₂} = 19%. Les sélectivités sont également identiques avec S_{CH₃OH} = 37% et S_{CO} = 63%, conduisant donc à des productivités en méthanol par masse de catalyseur similaires (environ 315 g_{MeOH}.kg_{cata}⁻¹.h⁻¹).

Tableau 13 - Résultats catalytiques à 260°C, 50 bar et 10000h⁻¹ du catalyseur 30CuZn-Z_C avant et après l'arrêt de la réaction

Etat	Conversions (%)		Sélectivités (%)		Productivité en CH ₃ OH (g _{MeOH} .kg _{cata} ⁻¹ .h ⁻¹)
	H ₂	CO ₂	CH ₃ OH	CO	
Avant	8,3	19,8	36	64	312
Après	8,5	19,0	38	62	318

En conclusion, l'arrêt et le redémarrage de la réaction n'affecte en rien l'activité catalytique du catalyseur, ainsi l'intermittence du procédé ne semble pas être un problème pour ce type de catalyseur.

VI.4. Conclusions

Le catalyseur 30CuZn-Z(20g)_{pH} a été synthétisé à grande échelle puis tabletté. Nous avons montré que le tablettage n'avait pas d'influence sur la dispersion et la surface de cuivre métallique ni sur la surface BET. Des réactivités catalytiques avant et après tablettage identiques ont été observées.

En parallèle de cette étude de tablettage, l'influence de l'augmentation de la teneur en cuivre métallique de 30% massique à 40% massique a également été menée et n'a montré aucune amélioration des caractéristiques en raison de la même surface de Cu⁰ finalement obtenue. Cet effet de la teneur en cuivre pourra être étudié pour des catalyseurs préparés par coprécipitation à pH constant en continu où une meilleure productivité en méthanol est attendue par une meilleure dispersion du cuivre ainsi que par de meilleures interfaces Cu/ZnO/ZrO₂.

Le catalyseur 30CuZn-Z(20g)_{pH} a été testé lors de l'hydrogénation du dioxyde de carbone en méthanol sur pilote dans les conditions utilisées pour les catalyseurs commerciaux. Il présente des résultats inférieurs à ceux obtenus au laboratoire qui peuvent principalement être expliqués par un rapport H₂/CO₂ différent. Néanmoins, ce catalyseur a montré des résultats comparables à un catalyseur commercial de type CuO-ZnO-Al₂O₃ spécialement conçu pour la synthèse de méthanol par des entreprises spécialisées dans l'optimisation des méthodes de synthèse et de mise en forme. De plus, on peut s'attendre à de bien meilleurs résultats avec l'utilisation du catalyseur 30CuZn-Z_{G-0,7mm} optimisé au laboratoire grâce à la coprécipitation en continu.

Finalement, l'étude sur la flexibilité de ce type de catalyseur lors de l'arrêt et du redémarrage de la réaction a permis de mettre en avant sa résistance à l'intermittence du procédé VItESSE².

Conclusion générale et perspectives

Le principal objectif de cette thèse était le développement de nouveaux systèmes catalytiques performants adaptés au procédé d'hydrogénation de CO₂ en méthanol et compétitifs vis-à-vis des catalyseurs existants.

Des catalyseurs de composition classique CuO-ZnO-Al₂O₃ bien connue dans la littérature ont été synthétisés par deux méthodes de chimie douce (pseudo sol-gel et coprécipitation à partir de différents sels de départ).

La caractérisation de ces catalyseurs a mis en évidence de meilleures caractéristiques pour les catalyseurs synthétisés par coprécipitation. En effet, ils présentent une plus grande surface spécifique et une meilleure dispersion du cuivre que ceux synthétisés par la méthode pseudo sol-gel. En ce qui concerne les sels de départ utilisés pour la synthèse par coprécipitation, il n'y a pas de différence notable au niveau des caractérisations.

Les catalyseurs de type CuO-ZnO-Al₂O₃ ont été testés lors de l'hydrogénation du dioxyde de carbone en méthanol. Ces tests catalytiques préliminaires, ont tout d'abord permis d'obtenir une référence de performance d'un catalyseur classique pour la production de méthanol permettant ainsi de valider le montage réactionnel et les conditions opératoires. L'influence de la température de calcination, de la température de réaction et de la VVH a été étudiée sur l'activité catalytique. Ainsi, les conditions les plus efficaces pour obtenir la meilleure productivité en méthanol, sont une réaction à 260°C sous 50 bar et 10000 h⁻¹ avec un catalyseur calciné à 400°C.

Les catalyseurs CuO-ZnO-Al₂O₃, ayant montré leur efficacité, le support a été modifié, et de nouveaux catalyseurs ont été synthétisés par coprécipitation: CuO-ZnO-ZrO₂, CuO-ZnO-CeO₂ et CuO-ZnO-CeO₂-ZrO₂.

Un effet bénéfique de l'augmentation de la teneur en zircone a été observé sur les surfaces de Cu, les surfaces spécifiques ainsi que sur les résultats catalytiques et en particulier sur la productivité en méthanol par masse de catalyseur.

Un effet négatif de l'augmentation de la teneur en cérium a été observé sur les surfaces de Cu sur les conversions d'H₂ et de CO₂ ainsi que sur la productivité en méthanol par masse de catalyseur. Cependant un effet bénéfique a été observé sur la productivité en méthanol par surface de cuivre.

La diffraction des rayons X a mis en évidence que les catalyseurs de type CuO-ZnO-CeO₂-ZrO₂ ne contiennent pas la solution solide de Ce_xZr_(4-x)O₈, expliquant ainsi les

faibles surface de cuivre et surface spécifique observées pour ces catalyseurs. L'absence de la solution solide de $\text{Ce}_x\text{Zr}_{(4-x)}\text{O}_8$ a été expliquée par l'étude des pH de précipitation des carbonates métalliques qui a montré l'ordre de pH de précipitation suivant : $\text{ZrOCO}_3 < \text{Al}_2(\text{CO}_3)_3 < \text{CuCO}_3 < \text{ZnCO}_3 < \text{Ce}(\text{CO}_3)_{1.5}$. La cérine et la zircone n'ont donc pas précipité simultanément.

L'étude de l'optimisation de la méthode de synthèse en maintenant le pH constant a été réalisée en comparant deux méthodes de coprécipitation à pH constant en mode batch et en continu lors de la synthèse du catalyseur CuO-ZnO-ZrO_2 . Ces deux modes de préparation ont permis l'obtention de meilleures réactivités catalytiques pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone en méthanol par rapport à la méthode de coprécipitation précédente ($453 \text{ g}_{\text{MeOH}}.\text{kg}_{\text{cata}}^{-1}.\text{h}^{-1}$ pour $30\text{CuZn-Z}_{\text{pH}}$ et $486 \text{ g}_{\text{MeOH}}.\text{kg}_{\text{cata}}^{-1}.\text{h}^{-1}$ pour 30CuZn-Z_G).

Un effet bénéfique de la coprécipitation à pH constant en batch a particulièrement été observé sur les caractéristiques physico-chimiques des catalyseurs $\text{CuO-ZnO-CeO}_2\text{-ZrO}_2$ en conduisant à la formation de la solution solide de cérine-zircone ainsi qu'à l'augmentation des surfaces BET, et des surfaces de cuivre métallique. Ces améliorations ont directement conduit à une nette augmentation de l'activité catalytique. Cependant, le catalyseur CuO-ZnO-CeO_2 qui présente pourtant les mêmes améliorations au niveau de ces caractérisations n'a pas vu de modification de sa réactivité.

L'étude en microscopie électronique en transmission a permis de mettre en évidence l'existence d'une différenciation morphologique entre des zones riches en oxyde de zinc et des zones riches en oxyde de zirconium pour les catalyseurs de type CuO-ZnO-ZrO_2 . Cette différenciation est nettement moins marquée pour les catalyseurs synthétisés par coprécipitation en continu confirmant ainsi la meilleure homogénéité induite par cette méthode de synthèse.

L'étude de la modification de paramètres de synthèse lors de la coprécipitation en continu du catalyseur CuO-ZnO-ZrO_2 a permis de mettre en évidence l'effet bénéfique de l'augmentation du pH de coprécipitation qui conduit à de meilleures caractéristiques physico-chimiques et réactivité.

La diminution de la zone de coprécipitation a également été étudiée et a permis d'augmenter la surface de cuivre métallique et d'améliorer l'homogénéité du catalyseur. Ainsi la productivité en méthanol a presque été doublée conduisant ainsi au catalyseur présentant la meilleure productivité ($787 \text{ g}_{\text{MeOH}}.\text{kg}_{\text{cata}}^{-1}.\text{h}^{-1}$ à 280°C sous 50bar et 10000h^{-1}) et très compétitif vis-à-vis des catalyseurs répertoriés dans la littérature.

L'effet de l'oxyde de zinc sur les catalyseurs d'hydrogénation du dioxyde de carbone en méthanol a permis de mettre en évidence que la présence de l'oxyde de zinc diminue les surfaces spécifiques et surfaces de cuivre métallique des catalyseurs à base de cérine mais augmente considérablement leur réactivité catalytique. La présence de l'oxyde de zinc est donc apparût indispensable à la synthèse de méthanol.

L'optimisation du rapport ZnO/ZrO_2 a permis d'observer l'effet bénéfique de la zircone sur le couple Cu/ZnO qui semble directement relié à l'augmentation de la surface BET corrélée à une bonne surface de cuivre métallique. Un rapport 50/50 conduit notamment à la plus haute surface de cuivre métallique pour un catalyseur de ce type.

L'influence du tablettage et de la teneur en cuivre des catalyseurs de type CuO-ZnO-ZrO_2 a été étudiée et a permis de conclure que le tablettage n'influe ni sur les caractéristiques du matériau ni sur sa réactivité catalytique.

L'augmentation de la teneur en cuivre métallique de 30% massique à 40% massique n'a conduit à aucune amélioration en raison de surfaces de cuivre métallique identiques.

Le catalyseur CuO-ZnO-ZrO_2 qui a montré les meilleures performances catalytiques a été testé lors de l'hydrogénation du dioxyde de carbone en méthanol sur pilote. Il présente des résultats comparables au catalyseur commercial testé dans les mêmes conditions. Il est utile de rappeler que le catalyseur testé dans ces conditions n'a pas été préparé par coprécipitation en continu et ne correspond donc pas au catalyseur optimisé. Il apparait pourtant déjà compétitif par rapport aux catalyseurs actuellement sur le marché.

L'étude sur la flexibilité de ce type de catalyseur au cours de la réaction a également permis de mettre en avant sa résistance à l'intermittence du procédé, faisant ainsi de 30CuZn-Z un catalyseur idéal pour convenir aux exigences du projet VItESSE².

En perspective, une étude plus approfondie en microscopie électronique en transmission devra être menée afin de déterminer les degrés d'oxydation du cuivre ainsi que la nature des espèces aux interfaces selon les systèmes catalytiques et les traitements effectués.

Le catalyseur $30\text{Cu-ZnZr}(50/50)$ présentant le rapport ZnO/ZrO_2 qui a conduit aux meilleures caractéristiques physico-chimiques sera testé lors de l'hydrogénation de CO_2 afin de vérifier que l'effet du rapport ZnO/ZrO_2 sur ces caractéristiques est directement relié aux propriétés catalytiques.

L'effet du pH de synthèse sur la surface de cuivre métallique mis en évidence dans la synthèse de coprécipitation en continu sera complété par l'étude de son impact sur les réactivités des catalyseurs correspondant (30CuZn-Z_{G-7,2} et 30CuZn-Z_{G-5,8}).

L'étude de l'effet de la teneur en cuivre métallique sera poursuivi par la préparation par coprécipitation à pH constant en continu de catalyseurs de teneur en cuivre plus élevée afin d'obtenir de meilleures surfaces de Cu⁰ et de meilleures interfaces Cu/ZnO/ZrO₂ en vue d'améliorer la réactivité des systèmes CuZn-Z.

L'optimisation de la synthèse de coprécipitation en continu est pourra être poursuivie afin d'augmenter les rendements de production en terme de masse de catalyseur produite pour une future application industrielle. Pour cela, il est envisagé de mettre plusieurs systèmes microfluidiques en parallèle et non d'augmenter la taille du système. Ainsi, la petite taille de la zone de coprécipitation serait préservée et permettrait de garder les caractéristiques propres à cette faible taille. Cette technique dite de « numbering up »^{1,2,3} peut être réalisée selon deux méthodes, le « internal numbering up » et le « external numbering up ». La première méthode repose sur un même approvisionnement en solution de départ en amont de la mise en parallèle de la partie fonctionnelle (microréacteur), en comparaison avec la deuxième méthode où tous les systèmes sont en parallèle mais indépendants et correspondent uniquement à une réplique.

¹ R. Schenk, V. Hessel, C. Hofmann, J. Kiss, H. Löwe, and A. Ziogas, *Chemical Engineering Journal* 101 (2004) 421–429.

² O. Tonomura, T. Tominari, M. Kano, and S. Hasebe, *Chemical Engineering Journal* 135S (2008) S131–S137.

³ M. N. Kashid, A. Gupta, A. Renken, and L. Kiwi-Minsker, *Chemical Engineering Journal* 158 (2010) 233–240.

Développement de catalyseurs pour la synthèse de méthanol produit par hydrogénation du dioxyde de carbone

Résumé

De nombreuses mesures pour réduire les émissions anthropiques de gaz à effet de serre et plus particulièrement de CO_2 , existent déjà, elles restent cependant insuffisantes. C'est dans ce cadre qu'a vu le jour le projet ANR VItESSE² visant à développer un procédé de conversion de CO_2 , issu de certaines industries, en méthanol par réduction à l'hydrogène produit par électrolyse de l'eau à partir d'électricité fournie par des énergies faiblement émettrices de CO_2 (énergie nucléaire et les énergies renouvelables). Ce procédé permet aussi d'assurer, une fonction de gestion du système électrique en reliant la production d'hydrogène aux quantités d'électricités disponibles sur le réseau. Les principaux objectifs de la thèse sont la synthèse et la caractérisation de catalyseurs performants ainsi que la mise au point des conditions réactionnelles conduisant à la meilleure productivité en méthanol. L'optimisation des systèmes catalytiques a permis de développer un catalyseur de type CuO-ZnO-ZrO_2 compétitif par rapport aux catalyseurs commerciaux actuellement sur le marché.

Mots clés : catalyse hétérogène, CO_2 , hydrogénation, méthanol, synthèse de catalyseurs

Résumé en anglais

Numerous measures to reduce anthropogenic emissions of greenhouse gases, especially CO_2 , already exist; however they are still insufficient. It is in this context that the ANR project VItESSE² emerged to develop a method for converting CO_2 produced by industries. The aim of this project is to transform CO_2 into methanol, by reduction with hydrogen produced by water electrolysis using electricity provided by decarbonised energies (nuclear and renewable energies). This process also allows to secure a management function of the electrical grid by connecting the production of hydrogen to the available quantity of electricity in the network. The main objectives of this thesis are the synthesis and the characterization of efficient catalysts for CO_2 hydrogenation into methanol and the development of reaction conditions leading to improved methanol productivity. The optimization of catalyst systems allowed to develop a CuO-ZnO-ZrO_2 catalyst competitive in relation to commercial catalysts currently on the market.

Keywords : heterogeneous catalysis, CO_2 , hydrogenation, methanol, catalyst synthesis