

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

UMR 7515

THÈSE présentée par :

Valentin L'HOSPITAL

soutenue le : **11 septembre 2018**

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

Discipline/ Spécialité : Chimie / Catalyse hétérogène

Développement et optimisation de catalyseurs à base de cuivre pour la synthèse de méthanol et de diméthyléther à partir de CO₂

THÈSE dirigée par :

Mme ROGER Anne-Cécile

Professeur, ICPEES - Université de Strasbourg

RAPPORTEURS :

M. PAUL Sébastien

Professeur, UCCS - Ecole centrale de Lille

M. AYMONIER Cyril

Directeur de recherches, ICMCB - Université de Bordeaux

AUTRES MEMBRES DU JURY :

M. LE VALANT Anthony

Maître de conférences, IC2MP, Université de Poitiers

Mme VALENTIN Solène

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

Mme PARKHOMENKO Ksenia

Chargé de recherches, ICPEES - Université de Strasbourg

Développement et optimisation de catalyseurs à base
de cuivre pour la synthèse de méthanol et de
diméthyléther à partir de CO₂

L'HOSPITAL Valentin

2018

Remerciements

Remerciements

Dans cette partie je souhaite remercier toutes celles et ceux qui ont pu rendre possible la réalisation de mon doctorat au sein du groupe Energie Carburants pour un Environnement Durable de l'Institut de Chimie et Procédés pour l'Energie, l'Environnement et la Santé de Strasbourg.

J'aimerais remercier en particulier Anne-Cécile Roger, ma directrice de thèse, pour m'avoir permis de travailler au sein de son équipe sur un projet intéressant et un sujet d'actualité. Ses précieux conseils, sa confiance, son accompagnement et son optimisme à toute épreuve, m'ont aidé tout au long de ces 3 années de thèse.

Un très grand merci à Ksenia Parkhomenko, ma co-directrice de thèse, pour sa présence, son aide tout au long du projet, mais également sa grande motivation.

A vous 2, merci. Je n'aurai pas pu espérer mieux comme directrices de thèse.

Je tiens également à remercier Sébastien Paul, Cyril Aymonier, Solène Valentin et Anthony Le Valant qui me font l'honneur de juger mon travail et participer à mon jury de thèse.

Merci également à Sébastien Thomas sur la réactivité chimique pour ses conseils durant ces années.

Je suis reconnaissant à Claire Courson et Alain Kiennemann pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire.

Je n'oublierais certainement pas Yvan Zimmermann, merci à toi, pour ta patience et pour tout ce que tu m'as appris sur l'aspect plus technique au laboratoire. Merci pour ces nombreuses réparations qui m'ont très souvent sauvé la mise et si tu n'étais pas si jeune, j'aurais pu t'appeler Houdini le magicien. Merci également à l'équipe technique de l'ICPEES et notamment à Alain Rach, Sécou Sall et Fabrice Vigneron pour leur aide au quotidien. Un merci particulier à Thierry Dinzter pour ses conseils en DRX et merci à Thierry Romero pour toute la MEB réalisée et ses compétences en impression 3D.

Merci à toute l'équipe administrative et particulièrement Véronique Verkruysse, Sylviane Bronner et Francine Jacky pour le suivi administratif que j'aurai été incapable de faire seul. Merci Francine pour votre sourire et votre joie de vivre quotidienne.

Merci également à Christophe Serra pour le développement de la synthèse microfluidique, sa disponibilité et ses nombreuses idées durant tout le projet.

Merci à Dominique Bégin et Marcello Maciel Peirera d'avoir fait partie de mon jury de mi-parcours, sans oublier Benoît Louis qui a, en plus d'avoir fait partie de mon jury de mi-parcours, récemment intégré l'équipe au laboratoire. Tes conseils et tes connaissances sur les zéolithes m'ont beaucoup aidé, et j'ai été ravi de terminer ces travaux de thèse en collaborant. Merci encore de m'avoir donné goût à la catalyse hétérogène quand j'étais ton étudiant en master.

Remerciements

Je suis très reconnaissant d'avoir eu l'opportunité de travailler sur la plateforme REALCAT à Lille et d'avoir appris tant de choses en si peu de temps grâce à l'équipe de Sébastien Paul. Un très grand merci à Svetlana Heyte qui m'a formé sur cette plateforme et qui m'a suivi durant mon séjour. Merci à vous 2 de votre confiance. Merci également à Joëlle Thuriot-Roukos sur la plateforme REALCAT qui a réalisé de nombreuses analyses élémentaires.

Je remercie les soutiens financiers du projet DIGAS de l'Agence Nationale de la Recherche qui a permis de préparer mon doctorat.

Merci également à Elisa Silva Gomes du Laboratoire de Réactivité de Surface à l'Université Pierre et Marie Curie de Paris pour les nombreuses analyses élémentaires qu'elle a réalisées.

Je tenais également à remercier Corinne Bouillet de l'IPCMS à Strasbourg pour la TEM et ses nombreux conseils.

Merci à tous mes collègues de l'ICPEES, anciens ou actuels, qui ont su rendre les journées de travail plus agréables. Un grand merci à Myriam, Charlotte, Francesca, Qian, Qinqin, Andrea, Marina, Dmitry, Audrey, Rogéria, Lucia, Kasia, Marion, Hassiba, Jeremy, Miguel, Umberto, Isabelle, Lola, Cristina, Wang, Liang. Un grand merci à Laetitia et Kilian, qui ont travaillé sur le même sujet avant moi et qui m'ont grandement aidé lors de mes stages de master dans le laboratoire. Merci également à Pauline, qui a su absorber toute la malchance de la région voire du pays et qui a sans doute pu m'éviter de nombreuses galères. Je tenais également à remercier Arno, mon « stagiaire », qui m'a permis d'avancer avec ses travaux réalisés durant ses 5 mois de stage. Et merci également à Clémence Aun pour ton aide au laboratoire.

Enfin, j'adresse mes plus sincères remerciements à ma famille et à mes amis pour le soutien sans faille et l'amitié qu'ils m'ont témoignés. Un merci particulier à mes parents et mon frère pour tout ce que vous avez fait. Merci à mes parents de m'avoir permis de faire des études et d'arriver jusqu'au bout de ma thèse. Et enfin, merci à ma mère et à Florence pour les nombreuses relectures du manuscrit qui était rempli de fautes avant vous.

Pour finir, merci à tous les autres que je n'ai pu citer car la liste est bien trop longue, et merci à toutes les personnes qui ont contribué même involontairement, à la réalisation de ce doctorat.

Merci pour l'inspiration, l'encouragement et les conseils lors de ces années.

Merci à tous.

Table des matières

Remerciements	3
Table des matières	5
Listes des figures	10
Listes des tableaux	15
INTRODUCTION GENERALE	19
1. Introduction générale.....	21
1-1) Contexte	21
1-1-1) Panorama du secteur énergétique	21
1-1-2) Emissions de CO ₂ et changement climatique	22
1-1-3) Transition énergétique	26
1-1-3-1) Nouvelles sources d'énergie.....	26
1-1-3-2) Réorganisation du réseau électrique.....	28
1-1-3-3) Stockage d'électricité	29
1-1-3-4) Captage et stockage du CO ₂	30
1-1-3-5) Valorisation du CO ₂	32
1-2) Synthèse de méthanol et synthèse directe du DME à partir de CO ₂ /H ₂	34
1-2-1) Projet DIGAS	34
1-2-2) Catalyseurs.....	35
1-2-2-1) Synthèse de méthanol	35
1-2-2-1-1) Panorama du méthanol.....	35
1-2-2-1-2) Hydrogénation de CO et CO ₂	36
1-2-2-1-3) Phase métallique	38
1-2-2-1-4) Mécanisme réactionnel.....	40
1-2-2-1-5) Production de catalyseurs	42
1-2-2-2) Synthèse de diméthyléther (DME)	44
1-2-2-2-1) Panorama du DME	44
1-2-2-2-2) Déshydratation du méthanol en DME.....	45
1-2-2-2-3) Préparation du catalyseur bifonctionnel.....	46
1-3) Objectifs de la thèse.....	46

DEVELOPPEMENT DE CATALYSEURS POUR LA SYNTHÈSE DE METHANOL	49
2. Développement de catalyseurs pour la synthèse de méthanol.....	51
2-1) Catalyseurs CuO-ZnO-ZrO ₂ : étude de la composition du support	51
2-1-1) Préparation des catalyseurs.....	52
2-1-2) Caractérisation physicochimique des catalyseurs	53
2-1-2-1) Densité apparente	53
2-1-2-2) Surface spécifique et porosité	54
2-1-2-3) Structure cristalline	56
2-1-2-4) Etude de réductibilité	57
2-1-2-5) Surface métallique.....	59
2-1-2-6) Morphologie	60
2-1-3) Activité catalytique	62
2-1-3-1) Etude thermodynamique	62
2-1-3-2) Conditions opératoires	64
2-1-3-3) Conditions analytiques	67
2-1-3-4) Résultats catalytiques.....	69
2-1-4) Bilan : modification du couple ZnO/ZrO ₂	72
2-2) Augmentation de l'échelle de synthèse.....	73
2-2-1) Production grande échelle.....	73
2-2-2) Caractérisations physico-chimiques des catalyseurs.....	75
2-2-3) Activités catalytiques	76
2-2-4) Bilan : grande échelle.....	77
2-3) Conclusion.....	78
ETUDE DE LA COPRECIPITATION EN BATCH ET EN SYSTEME MICROFLUIDIQUE	81
3. Etude de la coprécipitation en batch et en système microfluidique	83
3-2) Préparation par coprécipitation en continu en système microfluidique.....	83
3-3) Compréhension des interactions entre les espèces métalliques	86
3-3-1) Précurseurs avant calcination.....	86
3-3-1-1) Précurseurs simples.....	86
3-3-1-2) Précurseurs binaires	90
3-3-1-3) Précurseurs ternaires	95
3-3-1-4) Bilan précurseurs.....	96
3-3-2) Précurseurs après calcination.....	96

3-3-2-1) Catalyseurs simples	96
3-3-2-2) Catalyseurs binaires.....	99
3-3-2-3) Catalyseurs ternaires	105
3-3-2-4) Bilan catalyseurs calcinés	107
3-4) Conclusion.....	107
OPTIMISATION DE LA SYNTHÈSE MICROFLUIDIQUE	109
4. Optimisation de la coprécipitation.....	111
4-1) Modifications du fluide vecteur	111
4-1-1) Huile en fluide vecteur.....	112
4-1-1-1) Caractérisations physicochimiques	112
4-1-1-1-1) Analyse élémentaire (XRF)	112
4-1-1-1-2) Densité apparente	113
4-1-1-1-3) Surface spécifique	113
4-1-1-1-4) Structure cristalline	114
4-1-1-1-5) Etude de réductibilité.....	115
4-1-1-1-6) Surface métallique	117
4-1-1-1-7) Microscopie électronique à balayage	117
4-1-1-1-8) Microscopie électronique en transmission	118
4-1-1-2) Activité catalytique (REALCAT)	118
4-1-1-2-1) Conditions opératoires.....	119
4-1-1-2-2) Conditions analytiques.....	120
4-1-1-2-3) Performances catalytiques.....	120
4-1-1-3) Bilan : huile en fluide vecteur	124
4-1-2) Eau à pH contrôlé en fluide vecteur	125
4-1-2-1) Effet de l'agent coprécipitant	125
4-1-2-1-1) Caractérisations physicochimiques	125
4-1-2-1-2) Performances catalytiques (ICPEES).....	127
4-1-2-1-3) Bilan : changement d'agent coprécipitant	130
4-1-2-2) Effet du temps de séjour dans le réacteur de synthèse	130
4-1-2-2-1) Caractérisations physicochimiques	130
4-1-2-2-1-1) Analyse élémentaire	130
4-1-2-2-1-2) Densité apparente et surface spécifique	131
4-1-2-2-1-3) Surface spécifique et porosité	132

Table des matières

4-1-2-2-1-4) Structure cristalline	133
4-1-2-2-1-5) Etude de réductibilité.....	133
4-1-2-2-1-6) Surface métallique	135
4-1-2-2-1-7) Microscopie électronique à balayage	135
4-1-2-2-1-8) Microscopie électronique en transmission.....	136
4-1-2-2-2) Performances catalytiques (REALCAT)	137
4-1-2-2-3) Bilan : changement du temps de séjour.....	139
4-1-2-3) Effet du débit des réactifs.....	140
4-1-2-3-1) Caractérisations physicochimiques	140
4-1-2-3-1-1) Analyse élémentaire	140
4-1-2-3-1-2) Densité apparente.....	141
4-1-2-3-1-3) Surface spécifique et porosité	141
4-1-2-3-1-4) Structure cristalline	142
4-1-2-3-1-5) Etude de réductibilité.....	143
4-1-2-3-1-6) Surface métallique	144
4-1-2-3-1-7) Morphologie.....	145
4-1-2-3-2) Performances catalytiques (REALCAT)	146
4-1-2-3-3) Bilan : changement du débit de réactifs	149
4-1-2-4) Effet du pH de précipitation	150
4-1-2-4-1) Caractérisations physicochimiques	150
4-1-2-4-2) Performances catalytiques (REALCAT)	154
4-1-2-4-3) Bilan : changement du pH de coprécipitation.....	156
4-1-2-5) Effet de la vitesse volumique horaire	156
4-1-2-5-1) Performances catalytiques (REALCAT)	157
4-1-2-5-2) Bilan : changement de la VVH	159
4-2) Comparaison avec la littérature.....	160
4-3) Conclusion.....	162
5. Synthèse directe de diméthyléther	165
5-1) Préparation des zéolithes ZSM5	165
5-2) Caractérisation des zéolithes ZSM5	165
5-2-1) Analyse élémentaire	166
5-2-2) Acidité des zéolithes	166
5-2-3) Densité apparente	168
5-2-4) Surface spécifique et porosité	168
5-2-5) Structure cristalline.....	170

5-2-6) Morphologie	171
5-3) Catalyseurs bifonctionnels	172
5-4) Performances catalytiques	172
5-4-1) Etude thermodynamique.....	172
5-4-2) Conditions opératoires	175
5-4-3) Conditions analytiques	175
5-4-4) Résultats catalytiques.....	176
5-4-5) Changement de conditions.....	179
5-4-5-1) Vitesse volumique horaire (VVH)	179
5-4-5-2) Pression de réaction	182
5-4-5-3) Structure du lit.....	184
5-4-5-4) Méthanol vs diméthyléther	188
5-5) Comparaison avec la littérature.....	191
5-6) Conclusion.....	193
CONCLUSIONS GENERALES & PERSPECTIVES	195
Bibliographie.....	202

Listes des figures

CHAPITRE 1

Figure 1-1 Consommation d'énergie primaire annuelle dans le monde.....	21
Figure 1-2 Consommation d'énergie primaire annuelle en France ²	21
Figure 1-3 Répartition des gaz selon le potentiel de réchauffement global à 100 ans en 2010.....	22
Figure 1-4 Répartition des émissions de CO ₂ pour l'UE-28 et Islande en 2016.....	23
Figure 1-5 Concentration de CO ₂ dans l'atmosphère en ppm, observatoire de Mauna Loa, Hawaii ...	24
Figure 1-6 Evolution de la température annuelle moyenne du globe en surface par rapport à la période 1986-2005	25
Figure 1-7 Evolution de la température moyenne annuelle sur la surface de la Terre ⁹	25
Figure 1-8 Emission de CO ₂ mondiale annuelle	26
Figure 1-9 Part des énergies renouvelables en pourcentage de la production brute d'électricité en Europe	27
Figure 1-10 Production d'électricité d'origine renouvelable vs production d'électricité par le charbon	27
Figure 1-11 Simulation et illustration de la production d'électricité sur une semaine estivale en juillet 2035 ¹²	28
Figure 1-12 Caractéristiques des différentes techniques de stockage d'électricité	29
Figure 1-13 Historique du stockage de CO ₂ dans le monde ²⁰	31
Figure 1-14 Résumé des différentes voies de valorisation de CO ₂	33
Figure 1-15 Schéma de la synthèse de DME à partir de CO ₂ /H ₂	34
Figure 1-16 Schéma simplifié d'un cycle anthropique neutre en émission de carbone utilisant le méthanol comme vecteur énergétique	36
Figure 1-17 Mécanisme de la réaction d'hydrogénation de CO ₂ en méthanol selon la voie formiate (mono-HCOO) ou hydroxycarbonyl (trans-COOH) sur Cu(111) ⁷⁷	40
Figure 1-18 Energies calculées par DFT des étapes du mécanisme d'hydrogénation de CO ₂ en méthanol selon la voie formiate (mono-HCOO) ou hydroxycarbonyl (trans-COOH) sur Cu(111) ⁷⁷	40
Figure 1-19 Schéma de la surface d'un catalyseur Cu-ZnO/ZrO ₂ avec proposition de mécanisme pour la réaction d'hydrogénation de CO ₂ ⁹¹	42

CHAPITRE 2

Figure 2-1 pH de précipitation des espèces présentes dans le précurseur de catalyseur, déterminé expérimentalement.....	51
Figure 2-2 Schéma de la synthèse de catalyseur en coprécipitation classique en batch	52
Figure 2-3 : Densité des catalyseurs CZZ en fonction de la teneur massique en ZrO ₂ dans le support	54
Figure 2-4 : Surface spécifique en fonction de la teneur en ZrO ₂ dans le support pour les catalyseurs CZZ.....	55
Figure 2-5 (a) Isotherme d'adsorption et (b) distribution de la taille des pores catalyseurs CZZ	55
Figure 2-6 Diffractogramme des rayons X des catalyseurs CZZ	56
Figure 2-7 Consommation d'H ₂ en température programmée pour les catalyseurs CZZ.....	58

Figure 2-8 : Surface du cuivre métallique dans les catalyseurs CZZ en fonction de la teneur massique en ZrO_2 dans le support.....	59
Figure 2-9 Image MEB du catalyseur $CZZ_{66/34}$	60
Figure 2-10 Images MET en champs clair du catalyseur $CZZ_{66/34}$	61
Figure 2-11 (a) Image MET en champ clair du catalyseur $CZZ_{66/34}$ et (b) analyse EDX de la zone C et (c) D du catalyseur $CZZ_{66/34}$	61
Figure 2-12 Conversions et sélectivités à l'équilibre thermodynamique en fonction de la température pour l'hydrogénation de CO_2 en méthanol	63
Figure 2-13 Conversions et sélectivités à l'équilibre thermodynamique en fonction de la pression à 280 °C pour l'hydrogénation de CO_2 en méthanol.....	64
Figure 2-14 Schéma du montage réactionnel pour les tests catalytiques	66
Figure 2-15 (a) Conversion de CO_2 et (b) de H_2 à 50 bar et 10 000 h^{-1} pour les catalyseurs CZZ	71
Figure 2-16 Sélectivité en MeOH en fonction de la conversion de CO_2 pour les catalyseurs CZZ	71
Figure 2-17 Productivité en MeOH par masse de catalyseur en fonction de (a) la température et de (b) surface de cuivre métallique à 50 bar et 10 000 h^{-1} pour les catalyseurs CZZ.....	72
Figure 2-18 Images de microscopie électronique à balayage pour les catalyseurs (a) $CZZ_{66/34-PE}$ et (b) $CZZ_{66/34-GE}$	76
Figure 2-19 Productivité en méthanol par (a) masse de catalyseur et par (b) surface de cuivre métallique à isomasse à 50 bar en fonction de la température de réaction pour les catalyseurs $CZZ_{66/34-PE}$ et $CZZ_{66/34-GE}$	77

CHAPITRE 3

Figure 3-1 Schématisation de la coprécipitation en continu à l'aide d'un système microfluidique	84
Figure 3-2 Image au microscope optique de gouttelettes formées lors de la coprécipitation en système microfluidique dans l'huile de silicone	84
Figure 3-3 Diffractogramme des rayons X des précurseurs $_{Prec}Cu_{(B)}$ et $_{Prec}Cu_{(\mu F)}$	87
Figure 3-4 (a) Analyse thermogravimétrique et (b) dérivée de la perte de masse de $_{Prec}Cu_{(B)}$ et $_{Prec}Cu_{(\mu F)}$ à 10 °C.min ⁻¹	88
Figure 3-5 Diffractogramme des rayons X des précurseurs $_{Prec}Zn_{(B)}$ et $_{Prec}Zn_{(\mu F)}$	88
Figure 3-6 (a) Analyse thermogravimétrique et (b) dérivée de la perte de masse de $_{Prec}Zn_{(B)}$ et $_{Prec}Zn_{(\mu F)}$ à 10 °C.min ⁻¹	89
Figure 3-7 (a) Analyse thermogravimétrique et (b) dérivée de la perte de masse de $_{Prec}Zr_{(B)}$ et $_{Prec}Zr_{(\mu F)}$ à 10 °C.min ⁻¹	90
Figure 3-8 Diffractogramme des rayons X des précurseurs $_{Prec}CuZn_{(B)}$ et $_{Prec}CuZn_{(\mu F)}$	91
Figure 3-9 (a) Analyse thermogravimétrique et (b) dérivée de la perte de masse de $_{Prec}CuZn_{(B)}$ et $_{Prec}CuZn_{(\mu F)}$ à 10 °C.min ⁻¹	92
Figure 3-10 Diffractogramme des rayons X des précurseurs $_{Prec}CuZr_{(B)}$ et $_{Prec}CuZr_{(\mu F)}$	93
Figure 3-11 Analyse thermogravimétrique et (b) dérivée de la perte de masse de $_{Prec}CuZr_{(B)}$ et $_{Prec}CuZr_{(\mu F)}$ à 10 °C.min ⁻¹	94
Figure 3-12 (a) Analyse thermogravimétrique et (b) dérivée de la perte de masse de $_{Prec}ZnZr_{(B)}$ et $_{Prec}ZnZr_{(\mu F)}$ à 10 °C.min ⁻¹	94
Figure 3-13 (a) Analyse thermogravimétrique et (b) dérivée de la perte de masse de $_{Prec}CuZnZr_{(B)}$ et $_{Prec}CuZnZr_{(\mu F)}$ à 10 °C.min ⁻¹	95

Listes des figures

Figure 3-14 Image de microscopie électronique à balayage du catalyseur $\text{CalcCu}_{(B)}$	97
Figure 3-15 Image de microscopie électronique à balayage des catalyseurs (a) $\text{CalcZn}_{(B)}$ et (b) $\text{CalcZn}_{(\mu F)}$	98
Figure 3-16 Image de microscopie électronique à balayage de (a) $\text{CalcZr}_{(B)}$ et (b) $\text{CalcZr}_{(\mu F)}$	98
Figure 3-17 (a) Isotherme d'adsorption-désorption et (b) distribution de la taille des pores (b) de $\text{CalcCuZn}_{(B)}$ et $\text{CalcCuZn}_{(\mu F)}$ déterminés par physisorption de N_2	100
Figure 3-18 Profil de consommation d' H_2 par réduction en température programmée des matériaux $\text{CalcCuZn}_{(B)}$ et.....	100
Figure 3-19 Image de microscopie électronique à balayage de (a) $\text{CalcCuZn}_{(B)}$ et (b) $\text{CalcCuZn}_{(\mu F)}$	101
Figure 3-20 (a) Isotherme d'adsorption-désorption de N_2 et (b) distribution de la taille des pores $\text{CalcCuZr}_{(B)}$ et $\text{CalcCuZr}_{(\mu F)}$ déterminés par physisorption de N_2	102
Figure 3-21 Profil de consommation d' H_2 par réduction en température programmée des matériaux $\text{CalcCuZr}_{(B)}$ et $\text{CalcCuZr}_{(\mu F)}$	102
Figure 3-22 Image de microscopie électronique à balayage de (a) $\text{CalcCuZr}_{(B)}$ et (b) $\text{CalcCuZr}_{(\mu F)}$	103
Figure 3-23 (a) Distribution de la taille des pores de $\text{CalcZnZr}_{(B)}$ et $\text{CalcZnZr}_{(\mu F)}$ déterminée par physisorption de N_2	104
Figure 3-24 Image de microscopie électronique à balayage de (a) $\text{CalcZnZr}_{(B)}$ (a) et (b) $\text{CalcZnZr}_{(\mu F)}$ (b).....	104
Figure 3-25 Image de microscopie électronique à balayage de (a) $\text{CalcCuZnZr}_{(B)}$ et (b) $\text{CalcCuZnZr}_{(\mu F)}$	106

CHAPITRE 4

Figure 4-1 Distribution de la taille des pores des catalyseurs $\text{CZZ}_{\mu F\text{-huile}}$, $\text{CZZ}_{\mu F\text{-huile-140s}}$ et $\text{CZZ}_{\mu F\text{-huile-63}^\circ\text{C}}$	114
Figure 4-2 Diffractogramme des rayons X pour les catalyseurs $\text{CZZ}_{\mu F\text{-huile}}$, $\text{CZZ}_{\mu F\text{-huile-140s}}$ et $\text{CZZ}_{\mu F\text{-huile-63}^\circ\text{C}}$	115
Figure 4-3 Profil consommation d' H_2 des catalyseurs $\text{CZZ}_{\mu F\text{-huile}}$, $\text{CZZ}_{\mu F\text{-huile-140s}}$ et $\text{CZZ}_{\mu F\text{-huile-63}^\circ\text{C}}$	116
Figure 4-4 Image de microscopie électronique à balayage des catalyseurs (a) $\text{CZZ}_{\mu F\text{-huile}}$, (b) $\text{CZZ}_{\mu F\text{-huile-140s}}$ et (c) $\text{CZZ}_{\mu F\text{-huile-63}^\circ\text{C}}$	117
Figure 4-5 Images MET en champs clair du catalyseur $\text{CZZ}_{\mu F\text{-huile-63}^\circ\text{C}}$	118
Figure 4-6 Conversion de (a) CO_2 et de (b) H_2 à 50 bar et 25 000 h^{-1} pour les catalyseurs $\text{CZZ}_{\mu F\text{-huile}}$, $\text{CZZ}_{\mu F\text{-huile-140s}}$ et $\text{CZZ}_{\mu F\text{-huile-63}^\circ\text{C}}$	122
Figure 4-7 Sélectivité en MeOH en fonction de la conversion de CO_2 pour les catalyseurs $\text{CZZ}_{\mu F\text{-huile}}$, $\text{CZZ}_{\mu F\text{-huile-140s}}$ et $\text{CZZ}_{\mu F\text{-huile-63}^\circ\text{C}}$	122
Figure 4-8 Productivité en méthanol par masse de catalyseur en (a) fonction de la température et en (b) fonction de la surface de Cu^0 pour les catalyseurs $\text{CZZ}_{\mu F\text{-huile}}$, $\text{CZZ}_{\mu F\text{-huile-140s}}$ et $\text{CZZ}_{\mu F\text{-huile-63}^\circ\text{C}}$	123
Figure 4-9 Productivité en MeOH par surface de cuivre métallique en fonction de la température pour les catalyseurs $\text{CZZ}_{\mu F\text{-huile}}$, $\text{CZZ}_{\mu F\text{-huile-140s}}$ et $\text{CZZ}_{\mu F\text{-huile-63}^\circ\text{C}}$	124
Figure 4-10 Image de microscopie électronique à balayage des catalyseurs (a) $\text{CZZ}_{\mu F\text{-eau}}$ et (b) $\text{CZZ}_{\mu F\text{-eau-NH}_4}$	127
Figure 4-11 Conversion de (a) CO_2 et de (b) H_2 à 50 bar et 21 000 h^{-1} pour $\text{CZZ}_{\mu F\text{-eau}}$ et $\text{CZZ}_{\mu F\text{-eau-NH}_4}$	128
Figure 4-12 Sélectivité en MeOH en fonction de la conversion de CO_2 (%) à 50 bar et 21 000 h^{-1} pour $\text{CZZ}_{\mu F\text{-eau}}$ et $\text{CZZ}_{\mu F\text{-eau-NH}_4}$	128
Figure 4-13 Productivité en MeOH par masse de catalyseur en (a) fonction de la température et en (b) fonction de la surface de Cu^0 à 50 bar et 21 000 h^{-1} pour les catalyseurs $\text{CZZ}_{\mu F\text{-eau}}$ et $\text{CZZ}_{\mu F\text{-eau-NH}_4}$	129
Figure 4-14 Variation de la formation de CO par rapport à N_2 au cours de la réaction à 50 bar et 21 000 h^{-1} pour (a) $\text{CZZ}_{\mu F\text{-eau}}$ et (b) $\text{CZZ}_{\mu F\text{-eau-NH}_4}$	129

Figure 4-15 (a) Isotherme d'adsorption-désorption de N ₂ et (b) distribution de la taille des pores en nm des catalyseurs CZZ _{μF-eau} , CZZ _{μF-eau-7s} et CZZ _{μF-eau-140s} obtenues par physisorption de N ₂	132
Figure 4-16 Diffractogramme des rayons X pour les catalyseurs CZZ _{μF-eau-7s} , CZZ _{μF-eau} et CZZ _{μF-eau-140s}	133
Figure 4-17 Profil de consommation d'H ₂ des catalyseurs CZZ _{μF-eau} , CZZ _{μF-eau-7s} et CZZ _{μF-eau-140s}	134
Figure 4-18 Image de microscopie électronique à balayage des catalyseurs (a) CZZ _{μF-eau-7s} , (b) CZZ _{μF-eau} et (c) CZZ _{μF-eau-140s}	136
Figure 4-19 Images MET en champs clair du catalyseur CZZ _{μF-eau}	136
Figure 4-20 Conversion de (a) CO ₂ et de (b) H ₂ à 50 bar et 25 000 h ⁻¹ pour les catalyseurs CZZ _{μF-eau-7s} , CZZ _{μF-eau} et CZZ _{μF-eau-140s}	138
Figure 4-21 Sélectivité en MeOH en fonction de la conversion de CO ₂ (%) à 50 bar et 25 000 h ⁻¹ pour les catalyseurs CZZ _{μF-eau-7s} , CZZ _{μF-eau} et CZZ _{μF-eau-140s}	138
Figure 4-22 Productivité en MeOH par masse de catalyseurs en fonction de (a) la température de réaction et (b) en fonction de la surface de Cu ⁰ à 50 bar et 25 000 h ⁻¹ pour les catalyseurs CZZ _{μF-eau-7s} , CZZ _{μF-eau} et CZZ _{μF-eau-140s}	139
Figure 4-23 Productivité en MeOH par surface de cuivre métallique en fonction de la température de réaction à 50 bar et 25 000 h ⁻¹ pour les catalyseurs CZZ _{μF-eau-7s} , CZZ _{μF-eau} et CZZ _{μF-eau-140s}	139
Figure 4-24 (a) Isotherme d'adsorption et (b) distribution de la taille des pores en nm des catalyseurs CZZ _{μF-eau} , CZZ _{μF-eau-2x} et CZZ _{μF-eau-4x} déterminés par physisorption de N ₂	142
Figure 4-25 Diffractogramme des rayons X pour les catalyseurs CZZ _{μF-eau} , CZZ _{μF-eau-2x} et CZZ _{μF-eau-4x} ...	143
Figure 4-26 Profil de consommation d'H ₂ des catalyseurs CZZ _{μF-eau} , CZZ _{μF-eau-2x} et CZZ _{μF-eau-4x}	144
Figure 4-27 Image de microscopie électronique à balayage des catalyseurs (a) CZZ _{μF-eau} , (b) CZZ _{μF-eau-2x} et (c) CZZ _{μF-eau-4x}	145
Figure 4-28 Conversion de (a) CO ₂ et (b) d'H ₂ à 50 bar et 25 000 h ⁻¹ pour les catalyseurs CZZ _{μF-eau} , CZZ _{μF-eau-2x} et CZZ _{μF-eau-4x}	147
Figure 4-29 Sélectivité en MeOH en fonction de la conversion de CO ₂ à 50 bar et 25 000 h ⁻¹ pour les catalyseurs CZZ _{μF-eau} , CZZ _{μF-eau-2x} et CZZ _{μF-eau-4x}	147
Figure 4-30 Productivité en MeOH par masse de catalyseur en (a) fonction de la température et en (b) fonction de la surface de Cu ⁰ à 50 bar et 25 000 h ⁻¹ pour CZZ _{μF-eau} , CZZ _{μF-eau-2x} et CZZ _{μF-eau-4x}	148
Figure 4-31 Productivité en MeOH par surface de Cu ⁰ en fonction de la température de réaction à 50 bar et 25 000 h ⁻¹ pour les catalyseurs CZZ _{μF-eau} , CZZ _{μF-eau-2x} et CZZ _{μF-eau-4x}	149
Figure 4-32 Diffractogramme des rayons X pour les catalyseurs CZZ _{μF-eau} et CZZ _{μF-eau-pH8}	151
Figure 4-33 Profil de consommation d'H ₂ des catalyseurs CZZ _{μF-eau} et CZZ _{μF-eau-pH8}	152
Figure 4-34 Images de microscopie électronique à balayage des catalyseurs (a) CZZ _{μF-eau} et (b) CZZ _{μF-eau-pH8}	153
Figure 4-35 Images MET en champs clair du catalyseur CZZ _{μF-eau-pH8}	153
Figure 4-36 Conversion de (a) CO ₂ et de (b) H ₂ à 50 bar et 25 000 h ⁻¹ pour les catalyseurs CZZ _{μF-eau} et CZZ _{μF-eau-pH8}	155
Figure 4-37 Sélectivité en MeOH en fonction de la conversion de CO ₂ à 50 bar et 25 000 h ⁻¹ pour les catalyseurs CZZ _{μF-eau} et CZZ _{μF-eau-pH8}	155
Figure 4-38 Productivité en MeOH (a) par masse de catalyseur et (b) par surface de Cu ⁰ à 50 bar et 25 000 h ⁻¹ pour les catalyseurs CZZ _{μF-eau} et CZZ _{μF-eau-pH8}	156
Figure 4-39 Conversion de (a) CO ₂ et de (b) H ₂ à 50 bar et 10 000, 25 000 et 39 000 h ⁻¹ de CZZ _{μF-eau-pH8}	158

Figure 4-40 Sélectivité en MeOH en fonction de la conversion de CO₂ à 50 bar à différentes VVH pour le catalyseur CZZ_{μF-eau-pH8}..... 158

Figure 4-41 Productivité en méthanol par (a) masse de catalyseur et (b) rendement en méthanol à différentes VVH du catalyseur CZZ_{μF-eau-pH8}..... 159

CHAPITRE 5

Figure 5-1 Suivi de la désorption de NH₃ des zéolithes ZSM5 en fonction de la température 167

Figure 5-2 Schématisation de l'acidité de Brønsted et de Lewis dans une zéolithe ZSM5 168

Figure 5-3 (a) Isotherme d'adsorption-désorption de N₂ et (b) distribution de la taille des pores des zéolithes ZSM5 169

Figure 5-4 Diffractogramme des rayons X des zéolithes ZSM5..... 170

Figure 5-5 Images MEB des zéolithes de type H-ZSM5 171

Figure 5-6 Conversions et sélectivités à l'équilibre thermodynamique en fonction de la température pour l'hydrogénation de CO₂ en DME 174

Figure 5-7 Conversions et sélectivités à l'équilibre thermodynamique en fonction de la température pour l'hydrogénation de CO₂ en DME 175

Figure 5-8 Conversion de (a) CO₂ et de (b) H₂ à 20 bar et 10 000 h⁻¹ pour les catalyseurs bifonctionnels CZZ_{μF-eau-pH8} + ZSM5_x 177

Figure 5-9 Sélectivité en DME en fonction de la conversion de CO₂ à 20 bar et 10 000 h⁻¹ pour les catalyseurs bifonctionnels CZZ_{μF-eau-pH8} + ZSM5_x 178

Figure 5-10 Productivité en DME par (a) masse de catalyseur et par (b) nombre de sites acides total à 20 bar et 10 000 h⁻¹ pour les catalyseurs bifonctionnels CZZ_{μF-eau-pH8} + ZSM5_x..... 179

Figure 5-11 Conversions de (a) CO₂ et de (b) H₂ à différentes VVH à 20 bar pour le catalyseur bifonctionnel CZZ_{μF-eau-pH8} + ZSM5₂₆₆ 180

Figure 5-12 Sélectivité en DME en fonction de la conversion de CO₂ à différentes VVH à 20 bar pour le catalyseur bifonctionnel CZZ_{μF-eau-pH8} + ZSM5₂₆₆..... 181

Figure 5-13 Productivité en DME par (a) masse de catalyseur et par (b) nombre de sites acides total à différentes VVH à 20 bar pour le catalyseur bifonctionnel CZZ_{μF-eau-pH8} + ZSM5₂₆₆..... 181

Figure 5-14 Conversion de (a) CO₂ et de (b) H₂ à différentes pressions à 10 000 h⁻¹ pour le catalyseur bifonctionnel CZZ_{μF-eau-pH8} + ZSM5₂₆₆ 183

Figure 5-15 Sélectivité en DME en fonction de la conversion de CO₂ à 20 et 50 bar à 10 000 h⁻¹ pour le catalyseur bifonctionnel CZZ_{μF-eau-pH8} + ZSM5₂₆₆..... 183

Figure 5-16 Productivité en DME (a) par masse de catalyseur et par (b) nombre total de sites acides à différentes pressions à 10 000 h⁻¹ pour le catalyseur bifonctionnel CZZ_{μF-eau-pH8} + ZSM5₂₆₆..... 184

Figure 5-17 Schéma du mélange mécanique et de la structure en « couche » 184

Figure 5-18 Conversion de (a) CO₂ et de (b) H₂ à différentes structures de lit catalytique à 20 bar et 10 000 h⁻¹ du catalyseur bifonctionnel CZZ_{μF-eau-pH8} + ZSM5₂₆₆ 185

Figure 5-19 Sélectivité en DME en fonction de la conversion de CO₂ à différentes structures de lit catalytique à 20 bar et 10 000 h⁻¹ du catalyseur bifonctionnel CZZ_{μF-eau-pH8} + ZSM5₂₆₆ 186

Figure 5-20 Productivité en DME par (a) masse de catalyseur et par (b) nombre de sites acides total avec différentes structures de lit catalytique à 20 bar et 10 000 h⁻¹ du catalyseur bifonctionnel CZZ_{μF-eau-pH8} + ZSM5₂₆₆..... 187

Figure 5-21 Stabilité flux (a) de CO et (b) de DME par rapport au flux d'azote en fonction du temps durant les tests catalytiques à 20 bar et 10 000 h ⁻¹ selon la structure du lit catalytique du catalyseur bifonctionnel CZZ _{μF-eau-pH8} + ZSM5 ₂₆₆	188
Figure 5-22 Conversion de (a) CO ₂ et de (b) H ₂ à 20 bar et 20 000 h ⁻¹ pour le catalyseur CZZ _{μF-eau-pH8} (violet) et CZZ _{μF-eau-pH8} + ZSM5 ₂₆₆ (vert)	190
Figure 5-23 Sélectivité en DME en fonction de la conversion de CO ₂ à différentes structures de lit catalytique à 20 bar et 20 000 h ⁻¹ pour le catalyseur CZZ _{μF-eau-pH8} (violet) et CZZ _{μF-eau-pH8} + ZSM5 ₂₆₆ (vert)	190
Figure 5-24 Productivité totale en MeOH (g _{MeOH} .kg _{cata} ⁻¹ .h ⁻¹) à 20 bar et 20 000 h ⁻¹ de CZZ _{μF-eau-pH8} (violet) et CZZ _{μF-eau-pH8} + ZSM5 ₂₆₆ (vert).....	191

Listes des tableaux

CHAPITRE 1

Tableau 1-1 Estimations des teneurs en CO ₂ des émissions industrielles dans le monde en 2008.....	30
---	----

CHAPITRE 2

Tableau 2-1 : Surface spécifique et volume des pores des catalyseurs CZZ obtenus par physisorption de N ₂	54
Tableau 2-2 Taille des cristallites de CuO et ZnO pour les catalyseurs CZZ	57
Tableau 2-3 Réductibilité expérimentale de CuO des catalyseurs CZZ _x	58
Tableau 2-4 Composition massique (%) des zones C et D d'après l'analyse EDX	62
Tableau 2-5 : Résultats des tests catalytiques à 50 bar et 10 000 h ⁻¹ pour les catalyseurs CZZ.....	70
Tableau 2-6 Teneurs massiques* (%) des catalyseurs CZZ _{66/34-PE} et CZZ _{66/34-GE} obtenues par analyse élémentaire par XRF	75
Tableau 2-7 Résumé des caractérisations physico-chimiques des catalyseurs CZZ _{66/34-PE} et CZZ _{66/34-GE}	75

CHAPITRE 3

Tableau 3-1 Composition et teneurs massique théorique (%) des oxydes simples, binaires et ternaires calcinés	85
Tableau 3-2 Récapitulatif des pertes de masse des précurseurs _{Prec} Cu, _{Prec} Zn et _{Prec} CuZn	91
Tableau 3-3 Récapitulatif des pertes de masse des précurseurs _{Prec} Cu, _{Prec} Zr et _{Prec} CuZr	93
Tableau 3-4 Résumé des résultats surface spécifique, volume de pores et TPR des catalyseurs simples	97
Tableau 3-5 Résumé des résultats surface spécifique, volume de pores et TPR des catalyseurs binaires	99

Tableau 3-6 Résumé des résultats surface spécifique, volume de pores et TPR des catalyseurs ternaires 105

Tableau 3-7 Récapitulatif des surfaces de cuivre métallique déterminées par chimisorption de N₂O 106

CHAPITRE 4

Tableau 4-1 Teneurs massiques (%) des catalyseurs CZZ_{μF}-huile, CZZ_{μF}-huile-140s et CZZ_{μF}-huile-63°C obtenues par XRF..... 112

Tableau 4-2 Densité apparente des catalyseurs CZZ_{μF}-huile, CZZ_{μF}-huile-140s et CZZ_{μF}-huile-63°C 113

Tableau 4-3 Surface spécifique des catalyseurs CZZ_{μF}-huile, CZZ_{μF}-huile-140s et CZZ_{μF}-huile-63°C obtenue par physisorption de N₂ 113

Tableau 4-4 Taille des cristallites de CuO et ZnO déterminée par DRX des catalyseurs CZZ_{μF}-huile, CZZ_{μF}-huile-140s et CZZ_{μF}-huile-63°C 115

Tableau 4-5 Réductibilité expérimentale (%) des catalyseurs CZZ_{μF}-huile, CZZ_{μF}-huile-140s et CZZ_{μF}-huile-63°C 116

Tableau 4-6 Surface de Cu⁰ des catalyseurs CZZ_{μF}-huile, CZZ_{μF}-huile-140s et CZZ_{μF}-huile-63°C 117

Tableau 4-7 Composition du mélange gazeux pour les performances catalytiques lors de l'hydrogénation de CO₂ en méthanol..... 119

Tableau 4-8 Résultats catalytiques à 50 bar et 25 000 h⁻¹ des catalyseurs CZZ_{μF}-huile, CZZ_{μF}-huile-140s et CZZ_{μF}-huile-63°C 121

Tableau 4-9 Résumé des caractérisations physicochimiques pour les catalyseurs CZZ_{μF}-eau et CZZ_{μF}-eau-NH₄ 126

Tableau 4-10 Résultats catalytiques à 50 bar et 21 000 h⁻¹ des catalyseurs CZZ_{μF}-eau et CZZ_{μF}-eau-NH₄ .. 127

Tableau 4-11 Teneurs massiques (%) des catalyseurs CZZ_{μF}-eau-7s, CZZ_{μF}-eau et CZZ_{μF}-eau-140s obtenues par ICP..... 131

Tableau 4-12 Densité apparentes des catalyseurs CZZ_{μF}-eau-7s, CZZ_{μF}-eau et CZZ_{μF}-eau-140s 131

Tableau 4-13 Surface spécifique et volume des pores déterminés par BET pour les catalyseurs CZZ_{μF}-eau, CZZ_{μF}-eau-7s et CZZ_{μF}-eau-140s 132

Tableau 4-14 Taille des cristallites de CuO et ZnO déterminée par DRX 133

Tableau 4-15 Réductibilité expérimentale (%) des catalyseurs CZZ_{μF}-eau, CZZ_{μF}-eau-7s et CZZ_{μF}-eau-140s ... 135

Tableau 4-16 Surface de Cu⁰ déterminées par chimisorption de N₂O des catalyseurs CZZ_{μF}-eau-7s, CZZ_{μF}-eau et CZZ_{μF}-eau-140s 135

Tableau 4-17 Résultats catalytiques à 50 bar et 25 000 h⁻¹ des catalyseurs CZZ_{μF}-eau-7s, CZZ_{μF}-eau et CZZ_{μF}-eau-140s 137

Tableau 4-18 Teneurs massiques (%) des catalyseurs CZZ_{μF}-eau, CZZ_{μF}-eau-2x et CZZ_{μF}-eau-4x obtenues par ICP 141

Tableau 4-19 Densité apparentes des catalyseurs CZZ_{μF}-eau, CZZ_{μF}-eau-2x et CZZ_{μF}-eau-4x..... 141

Tableau 4-20 Surface spécifique et volume des pores déterminés par BET pour les catalyseurs CZZ_{μF}-eau, CZZ_{μF}-eau-2x et CZZ_{μF}-eau-4x..... 141

Tableau 4-21 Taille des cristallites de CuO et ZnO déterminées par DRX..... 143

Tableau 4-22 Réductibilité expérimentale (%) des catalyseurs CZZ_{μF}-eau, CZZ_{μF}-eau-2x et CZZ_{μF}-eau-4x 144

Tableau 4-23 Surface et dispersion de Cu⁰ déterminées par chimisorption de N₂O des catalyseurs CZZ_{μF}-ea, CZZ_{μF}-eau-2x et CZZ_{μF}-eau-4x 144

Tableau 4-24 Résultats catalytiques à 50 bar et 25 000 h ⁻¹ des catalyseurs CZZ _{μF-eau} , CZZ _{μF-eau-2x} et CZZ _{μF-eau-4x}	146
Tableau 4-25 Teneurs massiques (%) des catalyseurs CZZ _{μF-eau} et CZZ _{μF-eau-pH8} obtenues par ICP.....	150
Tableau 4-26 Résumé des caractérisations physicochimiques pour les catalyseurs CZZ _{μF-eau} et CZZ _{μF-eau-pH8}	150
Tableau 4-27 Réductibilité expérimentale (%) des catalyseurs CZZ _{μF-eau} et CZZ _{μF-eau-pH8}	152
Tableau 4-28 Résultats catalytiques à 50 bar et 25 000 h ⁻¹ des catalyseurs CZZ _{μF-eau} et CZZ _{μF-eau-pH8} ..	154
Tableau 4-29 Résultats catalytiques à 50 bar du catalyseur CZZ _{μF-eau-pH8} à différentes VVH.....	157
Tableau 4-30 Récapitulatif des résultats catalytiques obtenus en laboratoire et d'après la littérature	160

CHAPITRE 5

Tableau 5-1 Teneurs massiques (%) des zéolithes de type ZSM5 obtenues par fluorescence des rayons X (XRF)	166
Tableau 5-2 Thermodésorption de NH ₃ des zéolithes ZSM5	167
Tableau 5-3 Densité apparente des zéolithes ZSM5	168
Tableau 5-4 Résultats de physisorption d'azote des zéolithes ZSM5	169
Tableau 5-5 Résultats des tests catalytiques pour les catalyseurs bifonctionnels (CZZ _{μF-eau-pH8} + ZSM5 _x)	176
Tableau 5-6 Résultats des tests catalytiques à différentes VVH à 20 bar pour le catalyseur bifonctionnel CZZ _{μF-eau-pH8} + ZSM5 ₂₆₆	180
Tableau 5-7 Résultats des tests catalytiques à différentes pression à 10 000 h ⁻¹ pour le catalyseur bifonctionnel CZZ _{μF-eau-pH8} + ZSM5 ₂₆₆	182
Tableau 5-8 Résultats des tests catalytiques à différentes structures de lit catalytique à 20 bar et 10 000 h ⁻¹ pour le catalyseur bifonctionnel CZZ _{μF-eau-pH8} + ZSM5 ₂₆₆	185
Tableau 5-9 Résultats des tests catalytiques à 20 bar et 20 000 h ⁻¹ pour le catalyseur CZZ _{μF-eau-pH8} et pour le catalyseur bifonctionnel CZZ _{μF-eau-pH8} + ZSM5 ₂₆₆	189
Tableau 5-10 Récapitulatif des résultats catalytiques obtenus en laboratoire et d'après la littérature	192

CHAPITRE 1

INTRODUCTION GENERALE

1. Introduction générale

1-1) Contexte

1-1-1) Panorama du secteur énergétique

La population mondiale n'arrête pas d'augmenter et conduit à une demande énergétique qui ne cesse de croître dans tous les secteurs économiques. De plus, le niveau de vie moyen et donc la consommation d'énergie par habitant et par an, augmente également. La consommation mondiale d'énergie primaire a presque quadruplé des années 1965 à 2016, passant de 3700 à 13300 Mtep¹ (figure 1-1). Les trois plus gros consommateurs d'énergie sont actuellement l'Asie, l'Amérique du Nord et l'Europe.

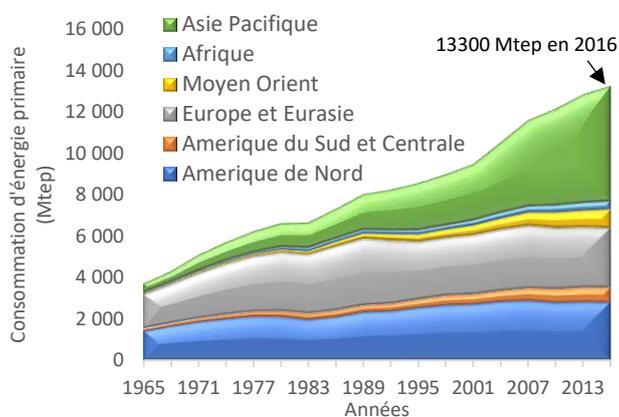


Figure 1-1 Consommation d'énergie primaire annuelle dans le monde

La consommation annuelle d'énergie primaire en France, quant à elle, est passée de 150 Mtep dans les années 1970 à 274 Mtep en 2005. Elle entame une diminution depuis une dizaine d'années et semble se stabiliser depuis 2015² (figure 1-2).

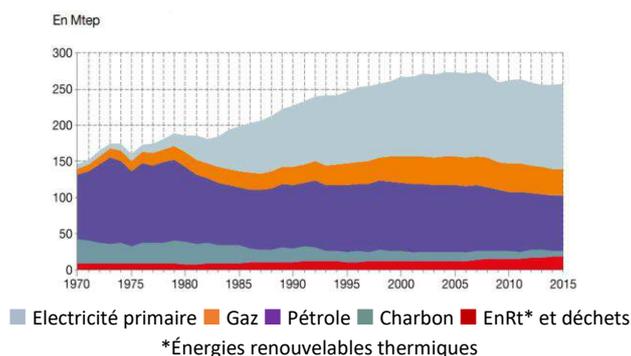


Figure 1-2 Consommation d'énergie primaire annuelle en France²

¹ British Petroleum, *Br. Pet.*, 2017, 66, 1–52.

² Ministère de l'environnement de l'énergie et de la mer en charge des relations internationales sur le climat, "Chiffres clés de l'énergie," 2016.

Durant les prochaines années, la population mondiale ne cessera d'augmenter et les statistiques montrent que cette population pourrait atteindre près de 10 milliards d'individus en 2050, contre 7,6 milliards en juillet 2017³. La consommation d'énergie augmentera également. Outre le fait que la quantité d'énergie fossile ne soit pas renouvelable, celle-ci est fortement émettrice de gaz à effet de serre (GES) comme le dioxyde de carbone (CO₂), principale cause du réchauffement climatique.

1-1-2) Emissions de CO₂ et changement climatique

Depuis le milieu du XIXe siècle, les émissions anthropogéniques de GES connaissent une forte augmentation, due à l'ère industrielle et notamment à la croissance de l'utilisation des matières fossiles comme le charbon, le pétrole et le gaz naturel qui sont fortement émetteurs de GES par combustion. Les émissions des six principaux gaz à effet de serre (CO₂ : Dioxyde de carbone, CH₄ : méthane, N₂O : protoxyde d'azote, PFC : perfluorocarbone, HFC : hydrofluorocarbone et SF₆ : hexafluorure de soufre) couverts initialement par le protocole de Kyoto ont augmenté de plus de 80 % depuis 1970 et de 45 % depuis 1990 pour atteindre 49 Gt CO₂ équivalent en 2010 et 54 Gt CO₂ équivalent en 2013⁴. La répartition de ces six gaz selon le potentiel de réchauffement climatique global à 100 ans est présentée en *figure 1-3*.

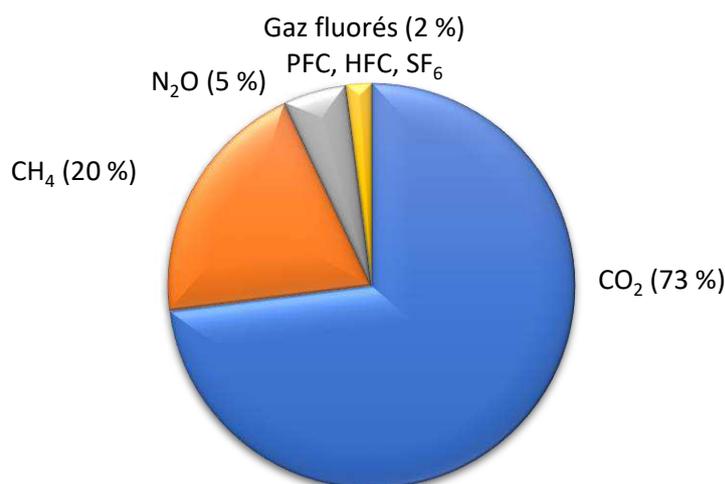


Figure 1-3 Répartition des gaz selon le potentiel de réchauffement global à 100 ans en 2010

Les $\frac{3}{4}$ du potentiel de réchauffement global sont issus de CO₂ et seulement $\frac{1}{4}$ de ce potentiel de réchauffement est attribué au cinq autres GES. En France, les émissions de CO₂ sont passées de 518 Mtep en 1990 à 408 Mtep en 2014 soit une diminution de 16 % sur cette même période⁴, ce qui est assez encourageant pour l'avenir.

³ La population mondiale devrait atteindre 9,8 milliards en 2050 et 11,2 milliards en 2100, selon l'ONU : <https://news.un.org/fr/story/2017/06/359662-la-population-mondiale-devrait-atteindre-98-milliards-en-2050-et-112-milliards#.WUzcouvvi71>, (dernière visite le 22/07/2018)

⁴ Commissariat général au développement durable : Chiffres clés des énergies renouvelables, 2018.

Les émissions anthropogéniques de CO₂ proviennent principalement de la combustion d'énergie fossile pour la production d'énergie comme le montre la *figure 1-4* qui présente la répartition des émissions de CO₂ dans l'union Européenne (UE 28 + Islande)⁵. En effet, 94 % de ces émissions sont dues à la combustion d'énergie fossile et 6 % causées par les procédés industriels tels que le raffinage de pétrole, la production de ciment et la production d'acier.

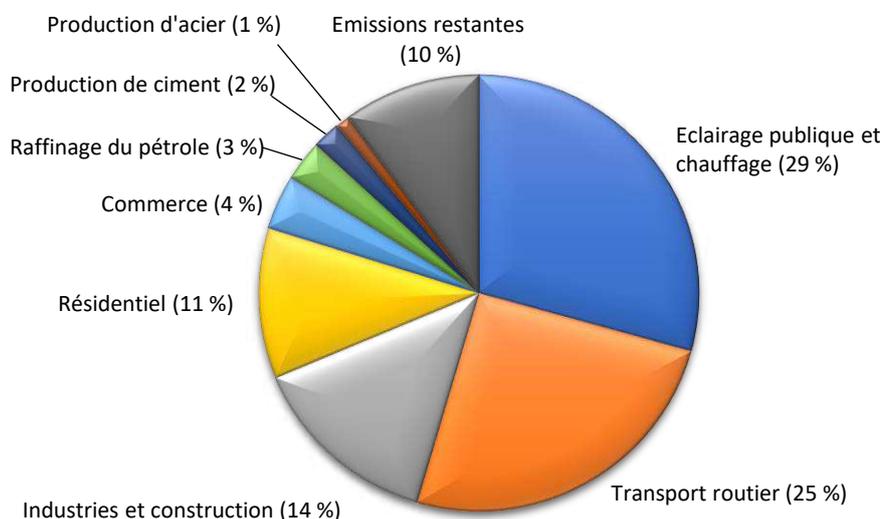


Figure 1-4 Répartition des émissions de CO₂ pour l'UE-28 et l'Islande en 2016

La combustion d'énergie fossile concerne principalement la combustion du pétrole, du charbon et du gaz naturel. Le pétrole demeure la première source d'énergie dans le monde bien que sa part dans le mix mondial ait baissé de 16 % depuis les années 70 au bénéfice du gaz (+ 5 %), de l'électricité nucléaire (+ 4 %) et du charbon (+ 3 %). Cependant c'est le charbon avec 29 % du mix énergétique mondial qui émet la plus grosse part d'émission de CO₂.⁴

Néanmoins, une partie de ces émissions peuvent être stockées, car la planète possède plusieurs réservoirs naturels de CO₂, tels que l'atmosphère, les océans, la biosphère et le sol. Cependant, les émissions anthropogéniques sont trop élevées et vont créer un déséquilibre entre les émissions et la consommation de CO₂. Malheureusement, c'est notre atmosphère qui en est la plus affectée, car la teneur en CO₂ dans l'atmosphère ne cesse d'augmenter comme le montre la *figure 1-5* qui présente la concentration de CO₂ dans l'atmosphère en ppm en fonction des années. Un triste record a été atteint le samedi 21 juillet 2018 à l'observatoire de Mauna Loa à Hawaii avec un maximum de teneur en CO₂ de 408,9 ppm dans l'atmosphère.⁶

⁵ U. Secretariat, "Annual European Union greenhouse gas inventory 1990 – 2016 and inventory report 2018 Submission to the UNFCCC Secretariat," no. 19, 2018.

⁶ <https://scripps.ucsd.edu/programs/keelingcurve/> (visité le 22 juillet 2018)

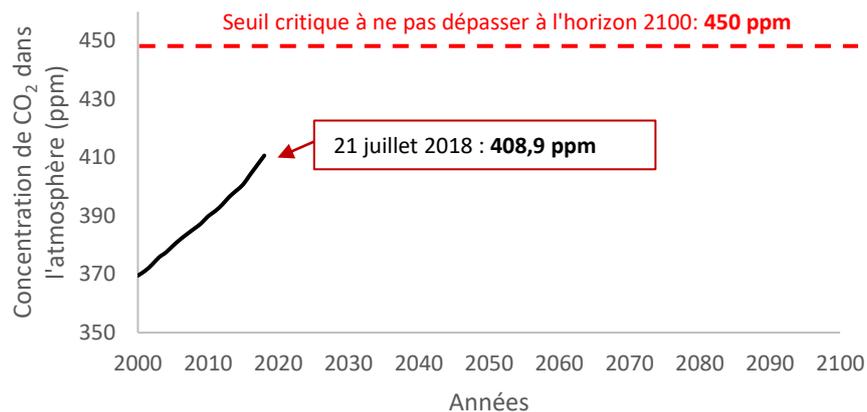


Figure 1-5 Concentration de CO₂ dans l'atmosphère en ppm, observatoire de Mauna Loa, Hawaii⁷

Comme indiqué sur la *figure 1-5*, la courbe va s'approcher très rapidement des 450 ppm de CO₂ dans l'atmosphère, bien avant l'horizon 2100 si aucune amélioration supplémentaire n'est réalisée à l'échelle mondiale. Cette teneur de 450 ppm, imposée par le Groupe Intergouvernemental d'Experts sur l'évolution du Climat (GIEC), est un scénario qui a 50 % de chance de limiter l'augmentation de la température à 2 °C en moyenne sur le globe⁸. En effet, cela correspond à une diminution par deux des émissions de CO₂ dans le monde et près de quatre fois la réduction pour les pays industrialisés pour permettre aux pays émergents une croissance sans contraintes trop strictes.

Cependant, d'après la *figure 1-6*, qui présente l'évolution de la température annuelle moyenne mondiale dans le temps, nous sommes en mesure de constater que, malgré un effort considérable de réduction des émissions de CO₂ dans le monde (scénario RCP 2,6), cela ne suffira pas à stopper cette augmentation de la température. Pire encore, dans un scénario extrême, où aucune diminution des émissions de CO₂ n'est réalisée (scénario RCP 8,5), la température moyenne annuelle mondiale pourrait augmenter de 4 °C, ce qui serait catastrophique pour l'écosystème, avec la fonte de la calotte glaciaire du Groenland, l'augmentation du niveau des océans, les températures extrêmes et la disparition de certaines espèces animales. Les scénarios RCP (Representative Concentration Pathway) sont des scénarios du forçage radiatif qui est défini approximativement comme la différence entre l'énergie radiative reçue et émise. Ainsi, un scénario RCP 2,6 correspond à un forçage de 2,6 W.m⁻² et le scénario RCP 8,5 correspond à un forçage de 8,5 W.m⁻². Plus la valeur est grande, plus le système terre-atmosphère se réchauffe.

⁷ <https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/data.html> - Data de la concentration de CO₂ dans l'atmosphère, Observatoire de Mauna Loa, Hawaii, **2018**. (visité le 5 juin 2018)

⁸ ADEME, "Climat, Air et Énergie", **2015**, 1–214.

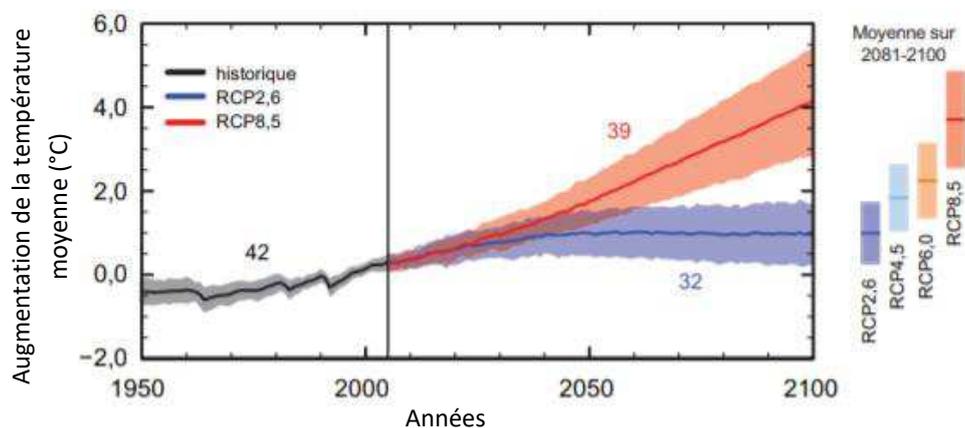


Figure 1-6 Evolution de la température annuelle moyenne du globe en surface par rapport à la période 1986-2005⁹

La *figure 1-7* présente l'évolution de la température moyenne annuelle sur la surface de la Terre, les deux scénarios extrêmes sont présentés. A gauche, le scénario le plus encourageant qui estime une diminution des émissions mondiales annuelles de CO₂, indique tout de même une augmentation de la température dans le nord du Globe, de 3 à 4 °C d'ici la période 2081-2100 par rapport à la période 1986-2005. Du côté droit, avec le scénario le plus catastrophique qui ne suppose aucun changement sur les émissions de CO₂, avec une augmentation constante de la consommation d'énergie primaire et donc des émissions de CO₂, les températures mondiales annuelles augmenteront très fortement sur les continents de 5 à 7 °C en moyenne, et de plus de 11 °C au Pôle Nord d'ici 2100.

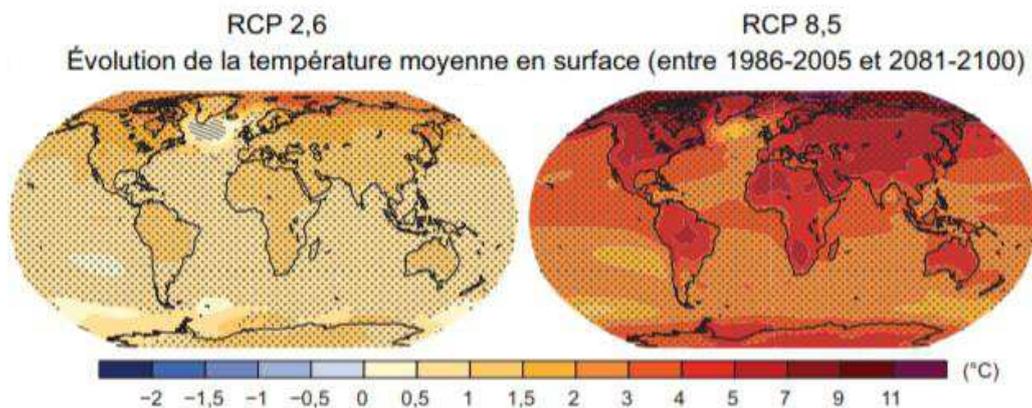


Figure 1-7 Evolution de la température moyenne annuelle sur la surface de la Terre⁹

Finalement, même avec les efforts considérables prévus dans les décennies à venir, pour permettre de réduire les émissions de CO₂ et d'autres GES, ils seront encore insuffisants pour éviter le réchauffement climatique global. Il faut donc dès maintenant trouver de nouvelles solutions pour permettre de respecter ces engagements. Différentes solutions sont déjà en développement comme le captage et le stockage de CO₂, l'émergence des énergies renouvelables, les biocarburants et le développement de carburant de substitution. Malgré ces efforts comme montré, sur la *figure 1-8* qui

⁹ GIEC Changement climatique, 2013.

présente les émissions de CO₂ à l'horizon 2100 selon les différents scénarios RCP, cela ne sera pas suffisant pour diminuer les émissions annuelles globales de CO₂.

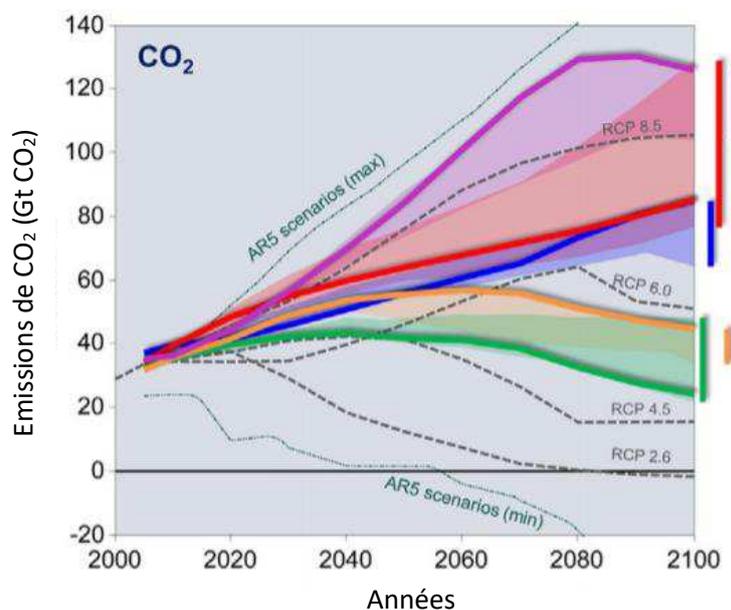


Figure 1-8 Emission de CO₂ mondiale annuelle ¹⁰

Il est donc nécessaire de changer la façon de produire et de consommer l'énergie pour une diminution efficace de ces émissions. Ceci passe par la transition énergétique, actuellement en cours au niveau mondial.

1-1-3) Transition énergétique

La transition énergétique désigne le remplacement progressif de l'ensemble du système de production, de distribution et de consommation des sources d'énergie fossiles (pétrole, gaz naturel, charbon) émettrices de GES, par des sources d'énergie renouvelables (éolienne, solaire, hydraulique) afin de le rendre plus écologique. Ce processus est déjà actuellement en cours dans le monde entier et vise à transformer les systèmes énergétiques pour les rendre plus respectueux de l'environnement.

1-1-3-1) Nouvelles sources d'énergie

En 2017, les énergies renouvelables ont atteint le seuil symbolique de 30 % dans la production d'électricité annuelle brute en Europe (figure 1-9), ce qui est une bonne avancée pour la diminution de l'ensemble des émissions de CO₂. Le trio solaire-éolien-biomasse présente plus des $\frac{2}{3}$ de la part des énergies renouvelables dans la production annuelle d'électricité en Europe.

¹⁰ K. Riahi et al., *Glob. Environ. Chang.*, 2017, 42, 153–168.

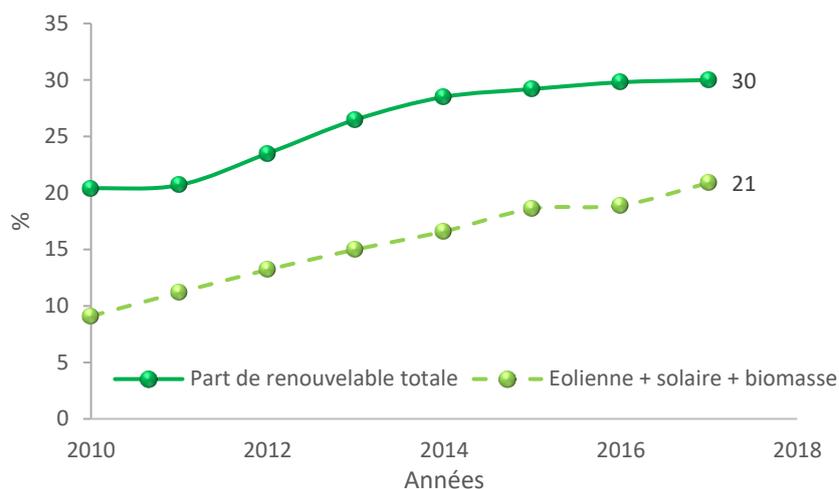


Figure 1-9 Part des énergies renouvelables en pourcentage de la production brute d'électricité en Europe

Le triptyque solaire-éolien-biomasse a même dépassé le charbon dans la production d'électricité en Europe pour la première fois en 2017 avec 679 contre 669 TWh¹¹ (figure 1-10). Dans ce triptyque, c'est l'énergie éolienne qui prend la plus grande part avec près de 54 %, suivis de la biomasse avec près de 29 % et finalement le solaire avec 17 %.

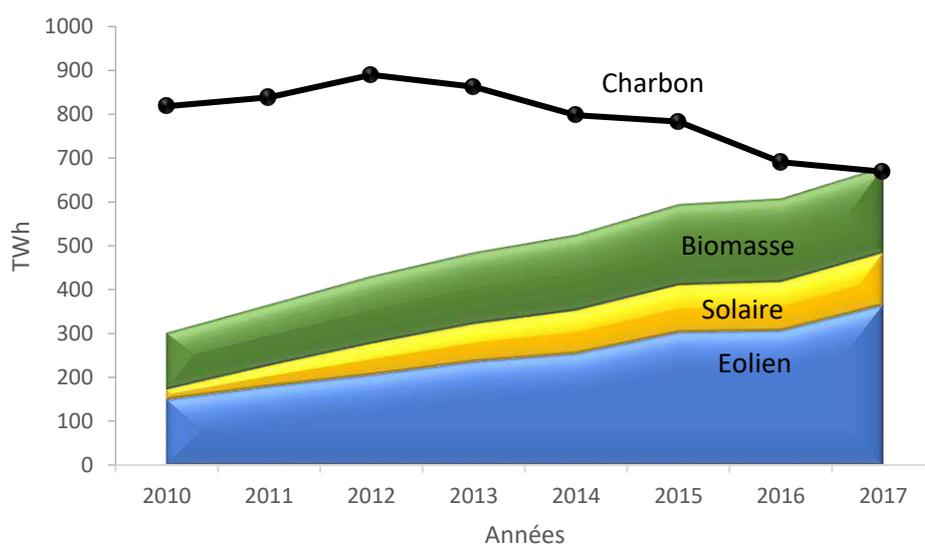


Figure 1-10 Production d'électricité d'origine renouvelable vs production d'électricité par le charbon

Cependant, les énergies renouvelables sont des énergies intermittentes, ce qui signifie qu'il y aura un décalage entre la production et la consommation d'électricité. Il est donc nécessaire de réorganiser les parcs électriques mondiaux afin de mener à bien cette transition.

¹¹ D. Jones, et al., *Agora Energiewende and Sandbag*, 2018.

1-1-3-2) Réorganisation du réseau électrique

Passer de l'énergie fossile à l'énergie renouvelable est un problème complexe qui nécessite une répartition des centrales plus adaptée à la production d'énergie renouvelable. En effet, l'intermittence des électricités renouvelables, due généralement aux conditions météorologiques, affaiblit le réseau électrique à cause du décalage entre la production et la consommation électrique.

Par exemple, pendant un creux de consommation, si la production d'électricité est suffisante sur le territoire, une partie de la production d'énergie renouvelable sera à l'arrêt pour ne pas générer un excès d'électricité qui ne peut être stocké et qui sera donc inutile et perdu. Dans le cas contraire, durant un pic de consommation, si les conditions météorologiques ne sont pas favorables, une quantité trop faible d'énergie renouvelable sera produite et risque d'être insuffisante dans le réseau électrique.

Ces inconvénients rendent très complexe la gestion du parc électrique. Cela le sera davantage dans les années à venir, avec l'augmentation constante de la part des énergies renouvelables dans le réseau électrique. Cette intermittence est très bien présentée dans la *figure 1-11* qui montre une simulation du réseau de transport d'électricité (RTE) de la puissance électrique produite en France sur une semaine estivale en juillet.¹²

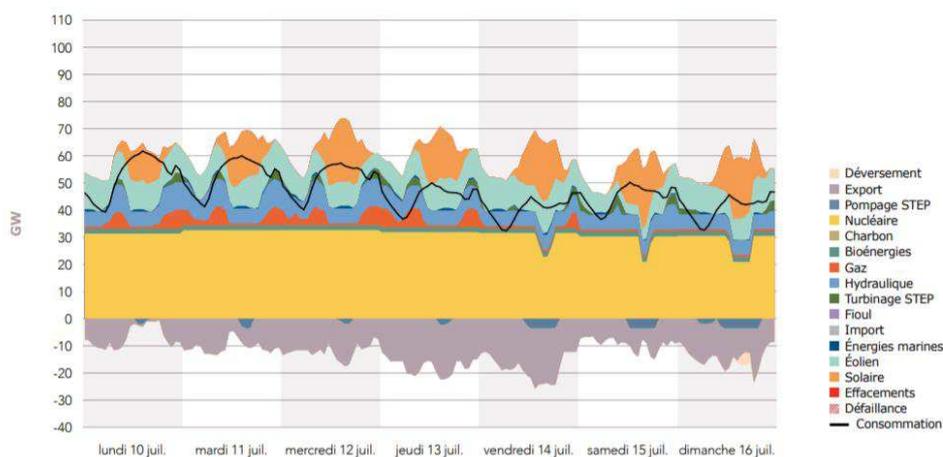


Figure 1-11 Simulation et illustration de la production d'électricité sur une semaine estivale en juillet 2035¹²

Cette simulation indique que la production est toujours supérieure à la consommation et que l'excès est exporté dans d'autres pays voisins. Cependant il est très compliqué de prévoir la production d'énergie renouvelable, d'autant plus qu'en période hivernale, les besoins en électricité sont plus grands¹², alors que la part des énergies renouvelables diminue, majoritairement avec la diminution du temps d'ensoleillement. La complexité est d'autant plus grande à l'échelle européenne, car l'offre et la demande d'électricité renouvelable varie en jours, en semaines et sur l'année et dans chaque pays où se trouve ce réseau électrique. Il est donc plus que nécessaire de permettre un stockage stable et fiable d'électricité pour permettre d'avoir une meilleure gestion des flux d'électricité.

¹² Réseau de transport d'électricité, Bilan prévisionnel de l'équilibre offre-demande d'électricité en France, 2017.

1-1-3-3) Stockage d'électricité

La *figure 1-12* présente différentes techniques de stockage d'électricité, avec en ordonnée, la durée de stockage et en abscisse, la capacité de stockage. Les techniques les moins performantes sont situées dans le coin gauche de la figure avec le volant d'inertie ainsi que les batteries. Il y a par la suite les réservoirs d'air comprimé, ainsi que le pompage-turbinage.

Finalement, les techniques les plus performantes sont le stockage chimique avec la production d'hydrogène et avec la production de méthane synthétique. L'hydrogène est produit par l'électrolyse de l'eau, avec l'excès d'électricité et le méthane synthétique peut être formé par l'hydrogénation de CO₂. C'est donc le stockage de produits chimiques qui permet d'avoir la meilleure capacité de stockage, en plus de sa longue durée de stockage.

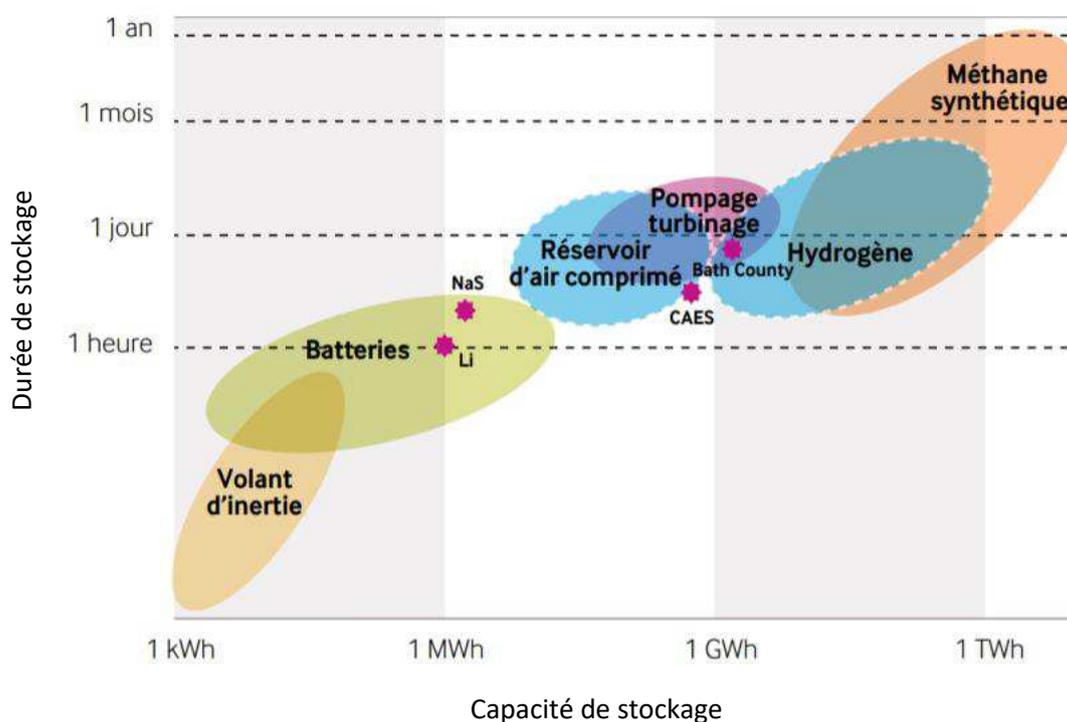


Figure 1-12 Caractéristiques des différentes techniques de stockage d'électricité ¹³

Une étude ADEME¹⁴ a présenté une modélisation simplifiée des excédents et déficits de production d'électricité en France en 2050. Dans le meilleur des cas, d'après cette modélisation, l'excédent électrique serait situé entre 34 et 67 TWh sur l'année 2050. Cela représenterait entre 7 et 16 % de la production d'électricité qui serait perdue si ces excédents ne sont pas valorisés par un système de stockage à long terme. Ainsi, il serait intéressant de coupler le stockage d'électricité sous

¹³ Rte, "Bilan prévisionnel de l'équilibre offre-demande d'électricité en France Edition 2014," 2014.

¹⁴Rapport ADEME, "Etude portant sur l'hydrogène et la méthanation comme procédé de valorisation de l'électricité excédentaire," 2014, 1-238.

forme d'hydrogène avec les émissions de CO₂ pour former des produits à plus fortes valeurs ajoutées ainsi que des vecteurs énergétiques.

1-1-3-4) Captage et stockage du CO₂

Le captage et le stockage de CO₂ sont des techniques permettant de recycler les émissions de CO₂ de l'atmosphère et de l'injecter dans des réservoirs naturels. Pour se faire, le CO₂ peut directement être prélevé à la sortie des procédés industriels, fortement émetteurs de CO₂ telles que les aciéries ou les cimenteries par exemple (*tableau 1-1*). Cependant, le CO₂ sortant de ces industries n'est pas très concentré et nécessite un traitement pour le concentrer et le purifier en vue de son enfouissement.

Tableau 1-1 Estimations des teneurs en CO₂ des émissions industrielles dans le monde en 2008¹⁵

	Emissions mondiales (Mt CO ₂ .an ⁻¹)	Teneur en CO ₂ (% vol.)
Cimenterie	200	14-33
Raffinerie	850	3-13
Aciéries	100	15
Production d'éthylène	260	12
Production d'ammoniac	150	100
Production de gaz naturel	50	5-70
Production d'aluminium	8	/

Le CO₂ ainsi capté et purifié, est transporté jusqu'au site de stockage, soit par canalisation, soit par bateau (si la distance est plus longue) pour être par la suite stocké. Deux solutions de stockage sont employées, avec des avantages et des inconvénients. La première solution se situe dans des gisements de pétrole déplétés avec une injection facilitée, ne nécessitant pas d'installation spécifique et onéreuse. Le réservoir est naturellement composé d'un revêtement étanche puisqu'il contenait des hydrocarbures. Cependant, les anciens gisements de pétrole ont un volume limité (jusqu'à 920 Gt CO₂ de capacité de stockage¹⁶) et sont le siège de nombreux puits d'extraction qui favorisent les fuites. La seconde solution de stockage se trouve dans des réservoirs aquifères salins profonds. Le CO₂ est injecté dans des réservoirs situés à au moins 800 m de profondeur¹⁷, endroit dans lequel règne une pression et une température suffisante pour amener le CO₂ dans son état supercritique. Les volumes de stockage sont donc beaucoup plus importants, puisque le CO₂ est sous forme liquide (jusqu'à 10 000 GtCO₂ de stockage¹⁶). Cependant, le stockage dans les aquifères possède des inconvénients, comme la surpression dans le réservoir sous-marin par l'ajout de CO₂. Cette pression s'équilibrera avec le temps car CO₂ se dissout dans l'eau.

Plusieurs projets de captage et stockage sont déjà en fonctionnement. Les projets les plus anciens datent de 1996, avec Spleiner, un site norvégien en mer du Nord, dans lequel est injecté

¹⁵ J. Wilcox, "Carbon Capture." 2012.

¹⁶ O. K. Davtyan, 2014, 2, 1–15.

¹⁷ INERIS, *Captage et stockage géologique du CO₂: retour d'expérience et perspectives*. 2017.

environ 1 Mt de CO₂ par an à 1000 m de profondeur. Quatre ans plus tard, un deuxième site d'injection norvégien a vu le jour à Snøhvit, en mer de Barents, tous les deux mis en service par la société Statoil. En Outre Atlantique, dans les années 2000, à Weyburn au Canada, un nouveau site stockage a été conçu. Le CO₂ est injecté à environ 1500 m de profondeur dans des réserves de pétrole épuisées, à des fins de récupération d'hydrocarbures (EOR pour Enhanced Oil Recovery^{18,19}). Le débit d'injection est plus important que sur le site de Spleiner avec 2 à 3 Mt CO₂ par an. Après la phase d'EOR, le réservoir sera utilisé uniquement à des fins de stockage¹⁷. De 2010 à 2013, en France, le pilote de Lacq-Rousse réalisé par Total a montré qu'il était possible de réaliser une chaîne intégrée de captage, transport et stockage de CO₂. Ce CO₂ a été injecté dans un réservoir de gaz naturel déplété à 4500 m de profondeur¹⁷. Ces dernières années, les projets de CCS (Carbone Capture Storage) ont été nombreux dans le monde. Actuellement, il existe 17 sites de captage et stockage à grande échelle dans le monde, avec quatre supplémentaires créés au courant de l'année 2018 permettant d'avoir une capacité totale de 37 Mt pour l'année 2018. Depuis le début de cette technique, 220 Mt CO₂ ont été stockées dans les sous-sols profonds²⁰. La *figure 1-13* présente l'évolution de la capacité mondiale de capture de CO₂ depuis 50 ans.

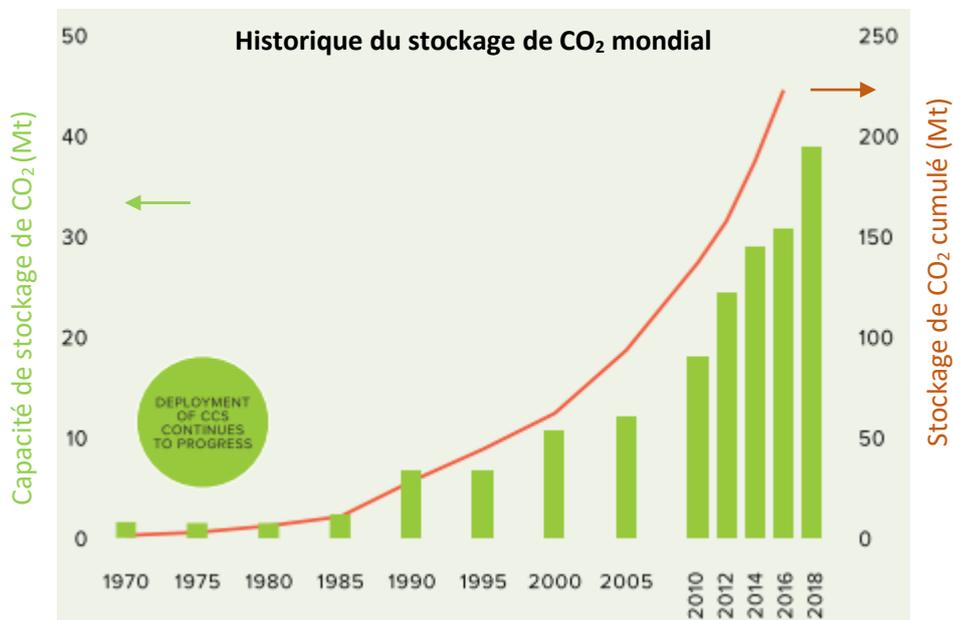


Figure 1-13 Historique du stockage de CO₂ dans le monde²⁰

Cependant, la capture de CO₂ reste très onéreuse et son développement est fortement dépendant du prix de la tonne de CO₂. De plus, les risques environnementaux et sanitaires dus au stockage de CO₂ sont non négligeables, avec des possibilités de secousse sismique, ou pire encore, avec des ruptures de séquestration. Les phénomènes physicochimiques liés à l'enfouissement sont encore mal connus à long terme et le stockage rencontre également des difficultés d'acceptation,

¹⁸ P. Jaramillo, *et al.*, *Environ. Sci. Technol.*, **2009**, 43, 21, 8027–8032.

¹⁹ Wei, W. *et al.*, *J. Pet. Sci. Eng.*, **2018**, 163, 340–348.

²⁰ Global CCS Institute, "The Global Status of CCS: 2017," **2017**, 43.

principalement au niveau local, comme le cas de du site de Barendrecht aux Pays-Bas, où la population locale avait établi une forte préférence pour développer des projets futurs de stockage off-shore.¹⁷

1-1-3-5) Valorisation du CO₂

Une autre voie que le stockage consiste en la valorisation de CO₂ directement après le captage. Le CO₂ serait donc utilisé comme matière première dans différents procédés. Depuis plusieurs décennies, trois voies de valorisation existent. La première voie est l'utilisation de CO₂ dans les procédés industriels, comme récupération assistée du pétrole (EOR : Enhanced Oil Recovery, cité précédemment^{18,19}) ou l'extraction de la caféine à partir de thé ou de café avec du CO₂ supercritique.^{21,22} Le CO₂ peut également être utilisé en tant que gazéifiant dans des boissons non alcoolisées comme la limonade ou dans des boissons alcoolisées comme la bière.

La deuxième voie concerne la valorisation biologique du CO₂. Lors de cette voie, le CO₂ est injecté dans des microalgues pour permettre le développement des matières organiques et plus précisément les lipides. Ces lipides sont par la suite extraits afin de produire des biocarburants dits de troisième génération : les « algocarburants ». Cette méthode présente certains atouts, notamment l'utilisation de l'énergie solaire, la reconversion des zones industrielles en déclin et la non compétitivité avec les terres agricoles.²³ Cependant, cette voie est encore onéreuse et énergivore, mais se développe.

Finalement, la troisième voie concerne la valorisation de CO₂ en produits chimiques à plus haute valeur ajoutée. Ainsi, plusieurs produits chimiques sont déjà réalisés avec le CO₂ comme l'urée par exemple,^{24,25} utilisé comme engrais grâce à sa forte teneur en azote, l'acide salicylique²⁶ qui est un précurseur de l'aspirine, ou même des plastiques comme les polycarbonates²⁷, qui composent les CD, les DVD et les verres optiques. La minéralisation du CO₂ qui consiste à faire réagir cette molécule avec des oxydes de magnésium, de calcium ou de fer²⁸ pour former des carbonates relativement stables et permettre de stocker le CO₂ de façon « permanente ». Les quantités de CO₂ anthropogéniques utilisées pour les futures synthèses organiques pourraient atteindre 500 Mt.an⁻¹.²³ Cependant cela est encore trop faible comparé aux émissions annuelles mondiales qui sont environ proches de 40 Gt CO₂.an⁻¹.¹⁰

²¹ H. Peker, *et al.*, *AIChE J.*, **1992**, 38, 5, 761–770.

²² W. J. Kim, *et al.*, *J. Food Eng.*, **2008**, 89, 3, 303–309.

²³ L. Dumergues, *et al.*, "Les Filières De Valorisation Du CO₂" **2014**.

²⁴ F. Shi, Y. Deng, *et al.*, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, **2003**, 42, 28, 3257–3260.

²⁵ E. Koohestanian, *et al.*, *Energy*, **2018**, 144, 279–285.

²⁶ M. Aresta, *et al.*, *Converting "Exhaust" Carbon into "Working" Carbon*, 1st ed., **2014**.

²⁷ M. Taherimehr *et al.*, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2014**, 131, 21, 1–17.

²⁸ V. Romanov, *et al.*, *ChemBioEng Rev.* **2015**, 2, 4, 231–256.

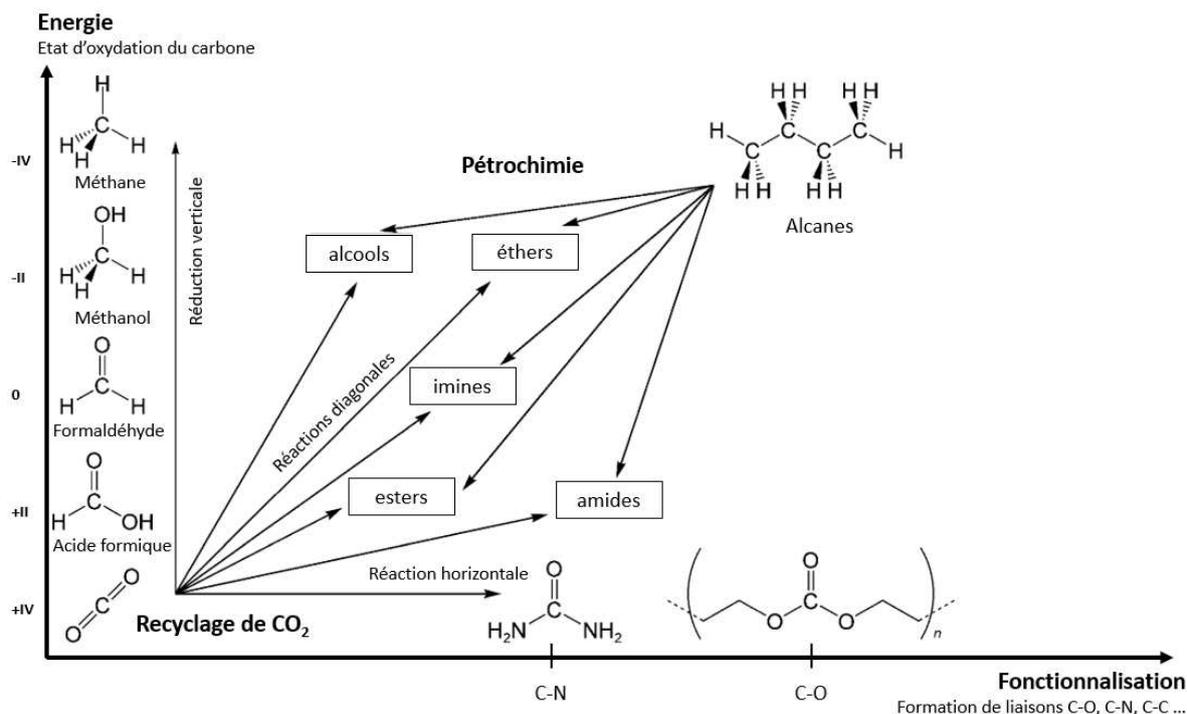


Figure 1-14 Résumé des différentes voies de valorisation de CO₂²⁹

D'autres solutions, à plus grande échelle doivent donc être développées pour permettre d'augmenter davantage les parts de CO₂ anthropogénique valorisées. La *figure 1-14* présente une partie des différentes voies de valorisation de CO₂. La filière technologique qui semble la plus prometteuse est l'hydrogénation de CO₂ en produits énergétiques tels que les carburants. Cette technologie possède plusieurs atouts. Le premier, et le plus évident, est la valorisation de CO₂ et donc la diminution de ces émissions. Le deuxième atout est le stockage d'énergie électrique sous forme de produits chimiques renouvelables. Un dernier avantage de cette technologie est de permettre aux pays non producteurs de pétrole, gaz ou charbon (énergies fossiles en général) d'acquérir une indépendance énergétique, tout en diminuant les émissions de CO₂.

Il existe deux classes d'hydrogénation. La première est l'hydrogénation directe, où le CO₂ réagit avec l'hydrogène pour former le méthane, le méthanol, l'acide formique ... et l'hydrogénation indirecte, où l'hydrogène réagit avec le CO₂ pour former du CO et de l'eau selon la réaction inverse du gaz à l'eau (RGWS pour Reverse Water Gas Shift) selon l'équation 1-1 :



Le CO réagit ensuite avec l'hydrogène pour former des produits chimiques énergétiques selon la réaction de Fischer-Tropsch.

L'hydrogénation directe de CO₂ en méthanol et en diméthyléther (DME) est actuellement encore en cours de développement et cette réaction sera étudiée dans la suite de ces travaux. Le

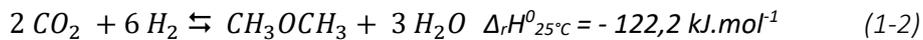
²⁹ C. Das Neves Gomes *et al.*, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, **2012**, 51, 1, 187–190.

méthanol produit par hydrogénation de CO₂ est un produit intéressant puisqu'il permet de stocker de l'énergie sous forme de produits chimiques tout en valorisant le CO₂. Cependant, cette hydrogénation est limitée thermodynamiquement. La conversion de CO₂ est faible et la réaction nécessite de hautes pressions. La formation de DME permet de déplacer cet équilibre thermodynamique et ainsi augmenter la conversion de CO₂ tout en adoucissant les conditions de réaction.

1-2) Synthèse de méthanol et synthèse directe du DME à partir de CO₂/H₂

1-2-1) Projet DIGAS

Le projet DIGAS concerne la synthèse directe de DME à partir de de CO₂ et d'H₂, selon l'équation 1-2 suivante :



Le procédé nécessite la présence d'un catalyseur bifonctionnel ayant à la fois une fonction métallique permettant d'hydrogéner le CO₂ en méthanol, puis une fonction acide qui permet de déshydrater le méthanol en diméthyléther. La partie catalyse métallique sera réalisée sur un catalyseur à base de cuivre, sur un support à base de zinc et zirconium. La déshydratation du méthanol formé sera réalisée avec une zéolithe acide du type ZSM5. Pour cela, le projet va se dérouler en deux parties. Dans un premier temps, des catalyseurs métalliques à base de cuivre, zinc et zirconium pour la synthèse de méthanol à partir de CO₂ vont être développés puis optimisés et dans un deuxième temps, les catalyseurs optimisés vont être couplés avec une zéolithe acide pour permettre la déshydratation du méthanol en diméthyléther (DME) (figure 1-15).

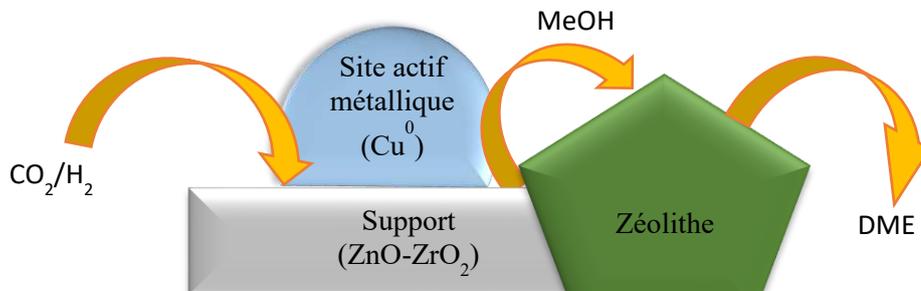


Figure 1-15 Schéma de la synthèse de DME à partir de CO₂/H₂

1-2-2) Catalyseurs

1-2-2-1) Synthèse de méthanol

1-2-2-1-1) Panorama du méthanol

Le méthanol, ou encore alcool méthylique, est l'alcool primaire le plus simple, de formule CH_3OH . Cet alcool détient une masse molaire de $32,04 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et une masse volumique de $0,79 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ à 20°C . Sa température de fusion est de $-97,8^\circ\text{C}$ et d'ébullition de $64,5^\circ\text{C}$ à pression atmosphérique.³⁰ Le méthanol est un liquide incolore à température ambiante ce qui facilite sa manipulation et son transport, contrairement au gaz tel que l'hydrogène. Il est initialement synthétisé à partir de la réaction catalytique entre CO et H_2 (gaz de synthèse) sur un catalyseur métallique. La demande de méthanol mondiale était de 80 Mt en 2016, soit 200 000 tonnes de méthanol par jour dans le monde. Cette consommation ne cesse d'augmenter avec une simulation pour 2018 atteignant près de 90 Mt de méthanol³¹. En 2015, les cinq principales utilisations de méthanol sont la synthèse de formaldéhyde avec 29 % des parts, puis le procédé MTO (Methanol to Olefin)/MTG (Methanol to Gasoline) avec 10 %, ex aequo avec la synthèse de DME (10 %), de méthyl tert-butyl éther (MTBE) (10 %) et finalement l'utilisation directe en mélange avec l'essence.³¹

Le procédé MTO permet de synthétiser des oléfines à partir du méthanol. Ces oléfines, généralement l'éthylène et le propylène, sont utilisées comme précurseurs dans la synthèse de polymères plastiques. C'est une réaction chimique en C_1 extrêmement importante puisqu'elle permet de synthétiser des produits de la pétrochimie, sans utiliser des produits issus du pétrole.^{32,33}

Le procédé MTG permet, quant à lui, de convertir le méthanol en hydrocarbures aromatiques. Ce procédé a été développé par Mobil Oil dans les années 70³⁴ et a permis de produire de l'essence et du gazole à partir du méthanol.

Le MTBE est un additif de l'essence qui permet d'augmenter l'indice d'octane du carburant et permet également de diminuer les émissions de CO et des NO_x des véhicules.³⁵

La synthèse de DME à partir de méthanol possède également un intérêt pour le gazole. En effet, le DME peut être utilisé en tant qu'additif pour augmenter l'indice de cétane³⁶, mais il peut aussi être utilisé pour remplacer le pétrole liquéfié, le gaz naturel compressé ainsi que le gaz naturel liquéfié.

³⁷

³⁰ INRS, "Fiches toxicologiques Methanol," **2018**, 1–9.

³¹ M. Alvarado, IHS CHEMICAL, **2016**, 3, 10–11.

³² P. Tian *et al.*, *ACS Catal.*, **2015**, 5, 3, 1922–1938.

³³ X. Sun *et al.*, *J. Catal.*, **2014**, 314, 21–31.

³⁴ W. Chester *et al.*, "United States Patent - Conversion of methanol to gasoline product - Exxon Mobil", **1977**, 19.

³⁵ A. Dehghani Kiadehi *et al.*, *Sep. Purif. Technol.*, **2017**, 182, 238–246.

³⁶ G. Bonura *et al.*, *J. CO2 Util.*, **2018**, 24, 398–406.

³⁷ G. A. Olah, **2013**, 52, 1, 104–107.

L'éventail des utilisations du méthanol ne s'arrête pas là. il peut également être directement utilisé en tant que combustible dans les piles à combustibles à méthanol direct (DMFC pour « Direct Methanol Fuel Cell »)³⁸⁻⁴⁰. Dans ce cas, le méthanol est directement utilisé pour la production d'électricité.

Ainsi, le méthanol devient un moyen de stockage d'énergie sous forme de produit chimique stable, qui peut être un moyen efficace de pallier la diminution des énergies fossiles et permettrait également à des pays non producteurs de pétrole, gaz naturel ou charbon, d'acquérir une autonomie suffisante. Cela rejoindrait les propos du lauréat du prix Nobel de chimie en 1994, George Olah, sur l'idée d'une « économie de méthanol » lorsque le méthanol est produit par hydrogénation de CO₂ anthropogénique.⁴¹ L'intérêt serait donc de capter le CO₂ anthropique, puis de l'utiliser dans le cycle du méthanol (figure 1-16). Cela pourrait garder constante la concentration de CO₂ dans l'atmosphère en recyclant perpétuellement ces émissions.

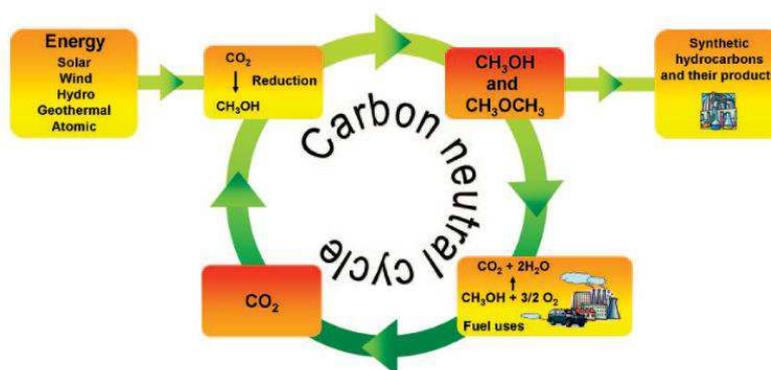


Figure 1-16 Schéma simplifié d'un cycle anthropique neutre en émission de carbone utilisant le méthanol comme vecteur énergétique⁴²

1-2-2-1-2) Hydrogénation de CO et CO₂

Le méthanol est une substance chimique connue depuis de très nombreuses années. Initialement découvert par le physicien et chimiste irlandais Richard Boyle en 1661, par distillation de boîtes en bois. C'est seulement dans les années 1830 que Jean-Baptiste Dumas et Eugène-Melchior Péligot ont découvert sa composition élémentaire.⁴³ Plus tard, dans les années 1910, avec l'émergence des procédés catalytiques sous pression, et notamment avec la synthèse d'ammoniac en 1909⁴⁴, la synthèse de composés organiques oxygénés s'est fortement développée⁴⁵. En 1923 dans l'entreprise chimique Badische Anilin & Soda Fabrik (BASF actuellement), une équipe allemande composée de

³⁸ A. Demirbas, *Energy Sources, Part A Recover*, **2008**, 30, 6, 529–535.

³⁹ L. Gong et al., *J. Energy Chem.*, **2018**.

⁴⁰ M. Wang et al., *Energy Convers. Manag.*, **2018**, 168, 270–275.

⁴¹ G. Olah, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2005**, 44, 18, 2636–2639.

⁴² G. A. Olah et al., *J. Org. Chem.*, **2009**, 74, 2, 487–498.

⁴³ J. Wisniak, *Para Quitarle El Polvo*, **2009**, 20, 1, 61–69.

⁴⁴ Thermo-Calc Software, "Thermodynamic software - Thermo-Calc" **2016**.

⁴⁵ D. Sheldon, *Johnson Matthey Technol. Rev.*, **2017**, 61, 3, 172–182.

Alwin Mittasch, Mathias Pier et Karl Winkler a réalisé pour la première fois sur un pilote industriel, la synthèse de méthanol à partir du syngas⁴⁶ avec un catalyseur ZnO/Cr₂O₃, entre 200 et 600 °C à des pressions supérieures à 50 bar. Cependant, le gaz de synthèse était produit à l'époque avec de l'eau et du charbon et contenait beaucoup d'impuretés. Plus tard, au milieu du XXe siècle, le gaz de synthèse fut produit directement à partir du gaz naturel.⁴⁷ Ce gaz synthétique composé de CO et H₂ comportait moins d'impuretés par rapport au procédé avec le charbon. De nouveaux types d'oxyde, jusque-là trop sensibles aux impuretés, ont donc pu être utilisés. Dans les années 1960, un nouveau type de catalyseur a été développé avec de l'oxyde de cuivre sur de l'oxyde de zinc, fonctionnant à de plus basses températures (250-350 °C) et haute pression (50 - 100 bar). Ce type de catalyseur a permis de réduire considérablement la consommation d'énergie durant le procédé d'hydrogénation.⁴⁸ Le catalyseur a ensuite été optimisé avec de l'alumine (Al₂O₃) et ce type de catalyseur est encore utilisé de nos jours pour convertir un mélange de H₂/CO/CO₂ en méthanol.⁴⁹⁻⁵⁵

L'hydrogénation des CO_x peut s'effectuer selon les manières suivantes : avec la synthèse de méthanol à partir de CO₂ et H₂ (1-3), mais également à partir de CO (1-4) et finalement, une réaction compétitive avec la réaction inverse de gaz à l'eau (RWGS) (1-1)



Pendant longtemps, le rôle de CO₂ a souvent été controversé dans l'hydrogénation d'un mélange H₂/CO/CO₂. En effet, dans les années 80, les études cinétiques et mécanistiques considéraient uniquement le CO dans l'hydrogénation, sans prendre en compte le CO₂ dans la formation de méthanol⁵⁶⁻⁵⁸. Par la suite, des modèles cinétiques complexes ont été développés et ont montré de façon expérimentale que le méthanol était principalement formé à partir de CO₂⁵⁹⁻⁶¹ et également plus rapidement qu'à partir de CO.⁶²

Les catalyseurs prévus pour la synthèse de méthanol à partir de CO ont dû être modifiés et optimisés pour permettre la production de méthanol par hydrogénation de CO₂.

Avec tous ces nouveaux articles montrant que le CO₂ pouvait être valorisé en méthanol, plusieurs projets ont vu le jour, utilisant le CO₂ anthropique pour la synthèse de méthanol. Par exemple

⁴⁶ Mittasch A., *et al.*, "United States Patent Office - Production of oxygenated organic compounds", **1922**, 2–5.

⁴⁷ Mayland B. J., "Production of hydrocarbon synthesis gas - United States Patent Office" **1952**.

⁴⁸ M. Kulawska *et al.*, *Chem. Process Eng. - Inz. Chem. i Proces.*, **2013**, 34, 4, 479–496.

⁴⁹ M. Pérez-Fortes *et al.*, *Appl. Energy*, **2016**, 161, 718–732.

⁵⁰ M. Behrens, *Catal. Today*, **2015**, 246, 46–54.

⁵¹ S. Kühn *et al.*, *Chem. - A Eur. J.*, **2014**, 20, 13, 3782–3792.

⁵² S. A. Kondrat *et al.*, *Catal. Today*, **2018**.

⁵³ H. Ren, *et al.*, *J. Ind. Eng. Chem.*, **2015**, 28, 261–267.

⁵⁴ E. L. Kunkes *et al.*, *J. Catal.*, **2015**, 328, 43–48.

⁵⁵ C. Baltès, *et al.*, *J. Catal.*, **2008**, 258, 2, 334–344.

⁵⁶ P. Villa, *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **1985**, 24, 1, 12–19.

⁵⁷ J. C. J. Bart *et al.*, *Catal. Today*, **1987**, 2, 1, 1–124.

⁵⁸ K.M., Vanden Bussche *et al.*, *J. Catal.*, **1996**, 161, 1, 1–10.

⁵⁹ G. C. Chinchén *et al.*, *Appl. Catal.*, **1987**, 30, 2, 333–338.

⁶⁰ G. H. Graaf, *et al.*, *Chem. Eng. Sci.*, **1988**, 43, 12, 3185–3195.

⁶¹ K. Kobl, *et al.*, *Catal. Today*, **2016**, 270, 31–42.

⁶² X. Wang *et al.*, *Korean J. Chem. Eng.*, **2010**, 27, 4, 1093–1098.

Carbon Recycling International (CRI) a installé une première usine de synthèse de méthanol par hydrogénation de CO₂ à Svartsengi en Islande en 2010, nommée « George Olah Renewable Methanol Plant ». Elle s'est par la suite agrandie jusqu'en 2015, où l'usine générerait une production de 5 millions de litres de méthanol par an utilisant 5600 tonnes de CO₂.an⁻¹.⁶³ Un autre projet de plus grande envergure nommé Blue Fuel Energy (BFE), a été fondé en 2008 et devrait, à terme, produire près de 2,5 millions de litres de carburant par jour, soit près de 900 millions par an à partir du gaz naturel et d'hydrogène à Chetwynd, en Colombie-Britannique au Canada.⁶⁴ En 2012, le fondateur de BFE a également créé la « Canadian Methanol Corporation » pour profiter de l'abondance du gaz naturel et d'autres ressources renouvelables présentes sur le sol Canadien, à proximité de BFE. Le Canada a pour projet de bâtir une gigantesque usine capable de produire 6 millions de litres de méthanol par jour, soit plus de 2,2 milliards de litres par an qui pourront être convertis en DME pour être utilisés comme carburant. La construction de ce site est prévue pour 2020, site qui devrait être opérationnel pour la production pour 2023.^{64,65}

L'intérêt des travaux sont de synthétiser directement le DME à partir de CO₂/H₂, selon l'équation équation 1-2, avec un catalyseur métallique adapté pour la synthèse de méthanol, couplé à un catalyseur acide pour permettre la déshydratation du méthanol en DME (équation 1-5).



1-2-2-1-3) Phase métallique

Il existe différents métaux, nobles ou non, comme catalyseurs pour la synthèse de méthanol par hydrogénation de CO₂.

Différents catalyseurs⁶⁶ à base de platine ont été étudiés, notamment des nanoparticules de platine. Les résultats montrent que malgré la présence de sites actifs faiblement coordonnés, nanoparticules de platine seules ne sont pas capables de catalyser la réaction en raison de leur faible interaction avec le CO₂. Cependant lorsque le platine est supporté sur des oxydes, tels que SiO₂ ou TiO₂, contenant des lacunes d'oxygène, la liaison avec le CO₂ est plus forte et l'activité pour l'hydrogénation de méthanol est ainsi augmentée.⁶⁶

D'autres métaux nobles ont également été utilisés en tant que catalyseur, tel que le palladium supporté par différents oxydes, notamment supporté sur CeO₂ qui a permis d'obtenir de très bonnes sélectivités en méthanol, mais de faibles conversions de CO₂ et une faible durabilité.⁶⁷

L'or a lui aussi été étudié dans les catalyseurs pour l'hydrogénation de CO₂. En effet, le catalyseur Au/ZnO a montré une bonne activité pour l'hydrogénation de CO₂, au détriment de la RWGS

⁶³ B. Stefansson, "CO₂-to-methanol: Nordic technology with global application," **2017**.

⁶⁴ C. Dias *et al.*, "<https://www.sdtc.ca/fr/juergen-puetter-president-aeolis-wind-power-et-blue-fuel-energy>," *Rev Esc Enferm USP*, **2013**, 47, 6, 1426–1430. (dernière visite le 16/06/18)

⁶⁵ 2018 CORPORATION, CANADIAN METHANOL, "<http://www.canadianmethanol.com/> (visité le 12/06/18)

⁶⁶ S. Kattel, *et al.*, *J. Catal.*, **2016**, 343, 115–126.

⁶⁷ L. I. Fan *et al.*, "Development of active and stable supported noble metal catalysts for hydrogenation of carbon dioxide to methanol" , **1995**, 36, 6, 633–636.

et cette réaction a été réalisée à faible pression (5 bar).⁶⁸ Le système Au/ZnO-TiO₂ a permis d'augmenter le rendement en méthanol en améliorant la dispersion de l'or, conduisant ainsi à des performances similaires aux catalyseurs classiques de type CuO-ZnO-Al₂O₃⁶⁹ mais beaucoup plus onéreux.

L'utilisation de l'argent, comme surface métallique active, a également été étudié. En effet, le catalyseur Ag-ZnO a montré une très bonne sélectivité en méthanol lors de l'hydrogénation de CO₂. En ajoutant Al₂O₃ dans ce type de catalyseur, la productivité a augmenté car l'alumine a permis de mieux disperser l'argent et finalement, avec l'ajout de Ga₂O₃, le rendement a augmenté davantage et a pu être expliqué par le caractère légèrement plus oxydant de la surface d'argent.⁷⁰

D'autres catalyseurs contenant un métal non noble, ont récemment été développés. En effet, un catalyseur à base de nickel et d'indium supportés sur de l'aluminium et de la silice (Ni-In-Al/SiO₂) a montré une activité dans l'hydrogénation de CO₂ doublée par rapport au catalyseur usuel CuO-ZnO-Al₂O₃.^{71,72}

D'autres systèmes catalytiques organométalliques plus complexes, à base de ruthénium et scandium, sont également étudiés pour la synthèse de méthanol en trois étapes par hydrogénation CO₂. Avec la première étape d'hydrogénation de CO₂ en acide formique avec le catalyseur (PMe₃)₄Ru(Cl)(OAc) puis une estérification pour générer le formiate grâce au catalyseur Sc(OTf)₃ et finalement l'hydrogénation de ce formiate en méthanol avec le catalyseur (PNN)Ru(CO)(H)^{71,73} mais cette catalyse sort du domaine de la catalyse hétérogène et tend plutôt vers la catalyse homogène avec des catalyseurs très onéreux.

Finalement, le métal privilégié pour la synthèse de méthanol par l'hydrogénation de CO₂ est principalement le cuivre,^{53,74-76} du fait de son abondance, son faible coût et son activité pour la synthèse de méthanol par hydrogénation de CO₂.

⁶⁸ Y. Hartadi *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2016**, *18*, 16, 10781–10791.

⁶⁹ H. Sakurai *et al.*, **1996**, *29*, 361–365.

⁷⁰ S. Sugawa, *et al.*, *Energy Convers. Manag.*, **1995**, *36*, 6–9, 665–668.

⁷¹ S. Dang *et al.*, *Catal. Today*, **2018**.

⁷² A. R. Richard *et al.*, *ACS Catal.*, **2017**, *7*, 9, 5679–5692.

⁷³ C. A. Huff *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 45, 18122–18125.

⁷⁴ Y. Zhang *et al.*, *J. CO₂ Util.*, **2016**, *15*, 72–82.

⁷⁵ F. Arena, *et al.*, *J. Catal.*, **2007**, *249*, 2, 185–194.

⁷⁶ S. Fujita, *et al.*, *Catal. Today*, **1998**, *45*, 1–4, 241–244.

1-2-2-1-4) Mécanisme réactionnel

Depuis plusieurs décennies, les chercheurs ont accepté le fait que l'espèce active du catalyseur d'hydrogénation de CO₂ en méthanol est le cuivre métallique. De nombreux chercheurs ont tenté de comprendre et de démontrer ce mécanisme qui n'est pas encore totalement connu à l'heure actuelle. Zhao *et al.*⁷⁷ ont proposé deux schémas réactionnels pour la synthèse de méthanol à partir de CO₂ sur Cu(111) à l'aide de calculs DFT. Leurs calculs ont montré (figure 1-17) que l'hydrogénation successive des formiates (*OCOH) en dioxyméthylene (*OCHOH) puis après plusieurs étapes en méthoxy (*OCH₃) et finalement en méthanol, n'est pas faisable à cause des trop hautes barrières d'activation de plusieurs étapes élémentaires (figure 1-18). Toutefois, ils ont montré que l'hydrogénation de CO₂ se réalisait par la voie hydrocarboxyl (trans-COOH) qui est cinétiquement plus favorable que la voie formiate. L'espèce trans-COOH est ensuite convertie en hydroxyméthylidène (*COH) via le dihydroxycarbène (*COHOH), suivi par trois hydrogénations successives pour former l'espèce hydroxyméthylene (*CHOH), hydroxyméthyl (*CH₂OH) et finalement le méthanol.

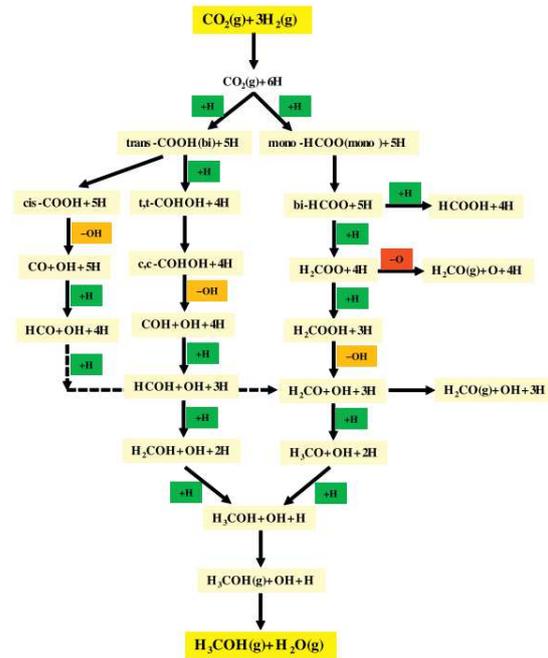


Figure 1-17 Mécanisme de la réaction d'hydrogénation de CO₂ en méthanol selon la voie formiate (mono-HCOO) ou hydroxycarbonyl (trans-COOH) sur Cu(111)⁷⁷

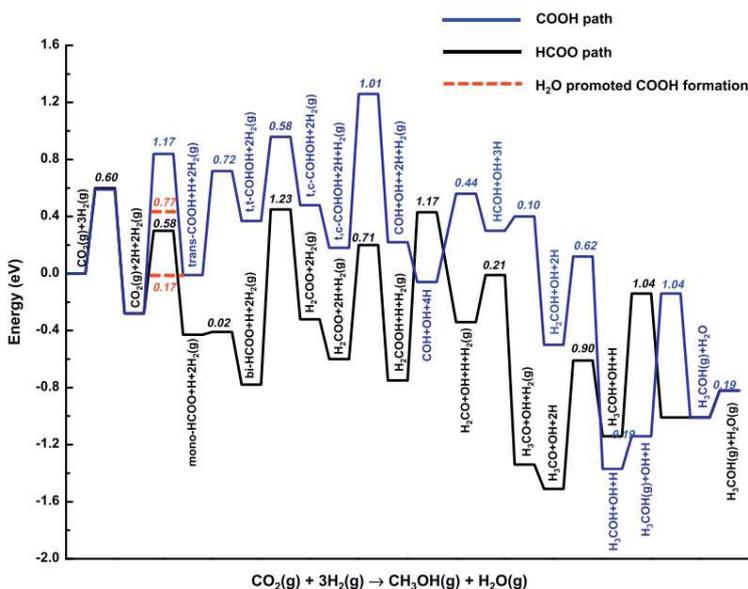


Figure 1-18 Energies calculées par DFT des étapes du mécanisme d'hydrogénation de CO₂ en méthanol selon la voie formiate (mono-HCOO) ou hydroxycarbonyl (trans-COOH) sur Cu(111)⁷⁷

⁷⁷ Y. F. Zhao, *et al.*, *J. Catal.*, 2011, 281, 2, 199–211.

d'augmenter la dispersion du cuivre métallique dans le catalyseur.^{75,78}

Il a également été montré que l'ajout de ZnO dans le catalyseur à base de cuivre permet de former des espèces actives telles que Cu⁺-O-Zn partiellement dissoutes dans les particules de cuivre, formant ainsi un alliage CuZn.⁷⁹ Cette création de site permet d'augmenter considérablement l'activité du catalyseur. Behrens *et al.*⁸⁰ ont plus récemment montré cet effet bénéfique de l'alliage CuZn dans le catalyseur. L'interaction avec le cuivre et le zinc est donc importante, comme l'indique les travaux de Fujitani *et al.*⁸¹ qui a montré que ce n'est pas uniquement le cuivre métallique seul qui est l'espèce active dans le mécanisme, mais également des sites Cu-Zn dans lesquels le cuivre métallique ainsi que Cu-Zn travaillent ensemble pour la formation de méthanol. En effet, ils ont proposé un mécanisme prenant en compte le support, dans lequel il y a une formation de formiates sur les atomes de Cu(111) de surface, puis une migration de ces espèces sur les sites Cu-Zn afin d'être hydrogénés plusieurs fois de suite pour former les espèces méthoxy. Le Zn permet donc la stabilisation des espèces formiates. Cependant, malgré un grand nombre d'études de surface *in situ*, de calculs numériques ainsi que de simulations, le mécanisme exact de la réaction d'hydrogénation n'est toujours pas totalement connu de la communauté scientifique.

Les catalyseurs industriels actuels pour la synthèse de méthanol du type CuO-ZnO-Al₂O₃ ont souvent été étudiés et constamment optimisés.^{80,82-84} Les différents travaux ont montré que l'alumine dans le catalyseur était un simple support, sans aucune activité directe, mais elle permet de mieux disperser la phase active du catalyseur et augmente la sélectivité ainsi que la productivité en méthanol.⁸⁵ D'autres supports pour ce type de catalyseur ont également été étudiés comme MgO et Cr₂O₃, mais l'activité catalytique n'est pas aussi bonne qu'avec Al₂O₃.⁸⁶ Très récemment, un nouveau type de support actif a émergé. L'oxyde d'indium, In₂O₃, a été étudié par Pérez-Ramírez *et al.*^{86,87} sur des catalyseurs de type Cu-ZnO et les résultats obtenus sont extrêmement prometteurs, avec des sélectivités en méthanol atteignant 100 % même à haute température et une stabilité sans perte d'activité spectaculaire de plus de 1000 h. La conversion de CO₂ n'est pas évoquée.

Intéressons-nous maintenant à l'ajout de ZrO₂ dans le support du catalyseur à base de CuO-ZnO. Il a montré depuis plusieurs années des performances catalytiques très encourageantes sur l'hydrogénation de CO₂ en méthanol. Pour commencer, ZrO₂ permet d'augmenter la dispersion du cuivre et de l'oxyde de zinc en diminuant la taille des cristallites et il permet également d'augmenter la surface spécifique.^{85,88} La zircone joue également un rôle important dans le mécanisme réactionnel. En effet, la zircone participe à l'adsorption de CO₂ à sa surface d'après les travaux de Arena *et al.*⁷⁵ Le

⁷⁸ F. Arena, *et al.*, *Catal. Today*, **2009**, *143*, 1–2, 80–85.

⁷⁹ Y. Choi, *et al.*, *Appl. Catal. A Gen.*, **2001**, *208*, 1–2, 163–167.

⁸⁰ M. Behrens *et al.*, *Science*, **2012**, *759*, 893–898.

⁸¹ T. Fujitani *et al.*, **2000**, *191*, 111–129.

⁸² M. Behrens, *J. Catal.*, **2009**, *267*, 1, 24–29.

⁸³ M. Behrens, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, **2016**, *55*, 48, 14906–14908.

⁸⁴ S. Kuld, *et al.*, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, **2014**, *53*, 23, 5941–5945.

⁸⁵ Z. Xu, *et al.*, *Bulletin of Chemical Society Japan*, **1991**, *64*, 1658–1663.

⁸⁶ O. Martin *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2016**, *55*, 6261–6265.

⁸⁷ M. S. Frei *et al.*, *J. Catal.*, vol. **2018**, *361*, 313–321.

⁸⁸ Y. Matsumura *et al.*, *J. Mol. Catal. A Chem.*, **2011**, *345*, 1–2, 44–53.

frittage du cuivre et de ZnO est diminué en présence de ZrO_2 ⁸⁸. Ro *et al.*⁸⁹ ont également observé que l'interface Cu/ ZrO_2 augmente le « turn over frequency » (TOF) d'un ordre de grandeur dans la synthèse de méthanol. Koepfel *et al.*⁹⁰ ont décrit cette interface Cu- ZrO_2 comme des particules microcristallines de cuivre stabilisées par une matrice amorphe de ZrO_2 permettant une amélioration de la formation de méthanol.

Des études portant sur le mécanisme de ce type de catalyseur ont été réalisées par Arena *et al.*^{75,91} et ont montré que ZrO_2 participait à la réaction (contrairement à Al_2O_3) en adsorbant CO_2 lors de l'hydrogénation de CO_2 en méthanol. Ils ont ainsi proposé un mécanisme, en *figure 1-19*, sur Cu-ZnO/ ZrO_2 .

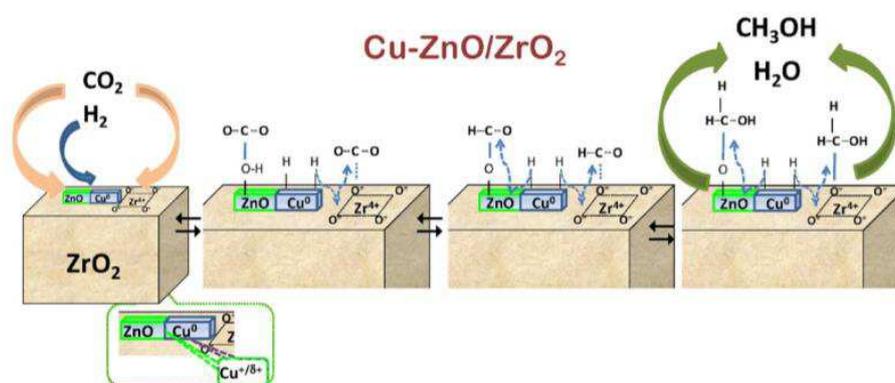


Figure 1-19 Schéma de la surface d'un catalyseur Cu-ZnO/ ZrO_2 avec proposition de mécanisme pour la réaction d'hydrogénation de CO_2 ⁹¹

Leurs travaux montrent que H_2 est adsorbé sur le cuivre métallique et le CO_2 est adsorbé sur ZnO et ZrO_2 proche des sites métalliques, permettant l'hydrogénation des formiates. Il est donc nécessaire d'avoir une interaction proche entre les trois espèces pour permettre la réaction d'hydrogénation.

1-2-2-1-5) Production de catalyseurs

Le mode de production de catalyseur le plus utilisé et le plus simple à mettre en œuvre est la coprécipitation. Cette méthode a pour but de faire précipiter un ou plusieurs cation(s) métallique(s) avec une solution de carbonate, généralement Na_2CO_3 ⁹²⁻⁹⁴, $NaHCO_3$ ⁷⁶, une solution d'ammoniaque, NH_4OH ^{86,95} ou encore une solution de hydrogénocarbonate d'ammonium $(NH_4)HCO_3$ ⁹⁶.

⁸⁹ I. Ro *et al.*, *ACS Catal.*, **2016**, 6, 10, 7040–7050.

⁹⁰ R. A. Koepfel *et al.*, *Appl. Catal. A Gen.*, **1992**, 84, 77–102.

⁹¹ F. Arena *et al.*, *Appl. Catal. A Gen.*, **2008**, 350, 1, 16–23.

⁹² P. Gao *et al.*, *J. CO₂ Util.*, **2015**, 11, 41–48.

⁹³ A. Le Valant *et al.*, *J. Catal.*, **2015**, 324, 41–49.

⁹⁴ L. Angelo *et al.*, *Comptes Rendus Chim.*, **2015**, 18, 3, 250–260.

⁹⁵ P. Mierczynski, *et al.*, *Catal. Today*, **2011**, 176, 1, 21–27.

⁹⁶ G. Prieto, *et al.*, *Catal. Today*, **2013**, 215, 142–151.

Les intérêts de la coprécipitation sont nombreux. En effet, ce type de synthèse est très simple à réaliser et nécessite peu de moyens. De plus, la coprécipitation permet d'obtenir un mélange intime des cations au niveau atomique et permet donc une bonne interaction entre les différents cations⁵⁰, notamment entre le cuivre et le zinc qui ont une taille atomique similaire.

La coprécipitation implique de prendre en compte de nombreux paramètres pour l'activité finale du catalyseur.

Baltes *et al.*⁵⁵ ont montré qu'un **temps de mûrissement** court, entre 20 et 60 min, est optimal pour les catalyseurs de type CuO-ZnO-Al₂O₃. Cependant, Jeong *et al.*⁹⁷ ont montré que plus le temps de mûrissement est long, plus le rendement en méthanol augmente grâce à une meilleure dispersion de cuivre et une acidité augmentée sur les catalyseur Cu-ZnO, mais un temps de mûrissement trop long peut être néfaste pour le catalyseur à cause d'un changement de structure cristalline qui forme des plus grosses particules de cuivre.⁹⁸ Le temps de mûrissement le plus récurrent relaté dans la littérature est de 3 h.^{97,99}

Le **pH de précipitation** a lui aussi un réel impact sur l'activité du catalyseur. En effet, Baltes *et al.*⁵⁵ ont montré que l'augmentation du pH jusqu'à 7 permet une amélioration de l'activité catalytique, mais celle-ci diminue lorsque le pH augmente jusqu'à 10. Ils ont pu corréliser ceci avec l'augmentation de la surface spécifique et la surface de cuivre métallique. Cependant, Jeong *et al.*¹⁰⁰ ont montré que plus le pH était élevé, meilleure sera l'activité catalytique pour la synthèse de méthanol. Dans tous les cas, le pH de précipitation ne doit pas être trop faible, au risque de ne pas précipiter une partie de zinc⁹⁹ et est généralement situé dans les environs de 7.

La **température** de précipitation et de mûrissement elles aussi, sont importantes dans la préparation du catalyseur. Ainsi, Farahani *et al.*⁹⁸ indiquent qu'une température trop faible de mûrissement (inférieure à 40 °C) n'est pas bénéfique pour le catalyseur, et que lorsque la température passe de 40 à 60 °C, l'activité du catalyseur augmente, mais diminue lorsque la température de mûrissement augmente à 80 °C. Ces résultats rejoignent ceux de Baltes *et al.*⁵⁵ qui montrent une activité de catalyseurs optimale vers 70 °C de mûrissement pour la synthèse de catalyseur CuO-ZnO-Al₂O₃. La température généralement utilisée dans ce type de coprécipitation est située entre 60 et 70 °C.^{94,99}

Le **lavage du précipité** a également effet, notamment avec l'utilisation de sel à base de sodium. Suh *et al.*¹⁰¹ ont montré que le sodium résiduel dû à la synthèse du catalyseur pouvait fortement diminuer les performances du catalyseur. Ils ont fait varier la quantité d'eau lors du lavage et ils ont trouvé une corrélation entre la quantité de sodium présent dans le catalyseur et la diminution de la conversion de CO₂, directement liée à l'activité catalytique pour la formation de méthanol par hydrogénation de CO₂. Ceci est expliqué par le fait que le sodium inhibe l'interaction entre CuO et ZnO, ce qui va fortement diminuer la dispersion de CuO car la taille des cristallites est fortement augmentée. Prieto *et al.*⁹⁶ ont également montré que l'augmentation du nombre de lavages permet d'augmenter

⁹⁷ Y. Jeong *et al.*, *J. Mol. Catal. A Chem.*, **2016**, 418–419, 168–174.

⁹⁸ B. V. Farahani *et al.*, *Appl. Catal. A Gen.*, **2014**, 482, 237–244.

⁹⁹ M. Behrens *et al.*, *Appl. Catal. A Gen.*, **2011**, 392, 1–2, 93–102.

¹⁰⁰ H. Jeong *et al.*, *React. Kinet. Mech. Catal.*, **2012**, 106, 2, 435–443.

¹⁰¹ Y.-W. Suh *et al.*, *Korean J. Chem. Eng.*, **2002**, 19, 1, 17–19.

la surface spécifique et la dispersion du cuivre métallique. De plus, le sodium sous forme NaNO_3 dans le catalyseur après calcination rend la réduction de CuO plus difficile et forme des sites basiques qui adsorbent fortement le CO_2 .¹⁰²

Finalement, la **température de calcination** du catalyseur a également un impact sur l'activité des catalyseurs pour la synthèse de méthanol. Ainsi, Laetitia Angelo¹⁰³ a montré dans sa thèse que la température optimale de calcination est 400 °C . En effet, dans ces travaux, trois températures de calcination ont été étudiées sur des catalyseurs de type $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ synthétisés par la méthode sol-gel. C'est le catalyseur calciné à 400 °C qui a présenté les meilleures conversions de CO_2 et H_2 , ainsi que la meilleure productivité en MeOH par masse de catalyseur.

D'autres méthodes de préparation pour les catalyseurs d'hydrogénation de CO_2 en méthanol existent, comme la synthèse sol-gel¹⁰⁴, l'imprégnation⁷⁹ et plus récemment par combustion¹⁰⁵, mais dans la suite de ce manuscrit, c'est uniquement la synthèse par coprécipitation qui sera étudiée.

1-2-2-2) Synthèse de diméthyléther (DME)

1-2-2-2-1) Panorama du DME

Le DME, ou encore éther méthylique, est le plus simple éther, de formule CH_3OCH_3 . Cet éther détient une masse molaire de $46,07\text{ g.mol}^{-1}$ et une masse volumique de $0,735\text{ g.cm}^{-3}$ à 25 °C . Sa température de fusion est de -141 °C et d'ébullition de -24 °C à pression atmosphérique. Le DME est un gaz incolore à température ambiante, mais il est possible de le liquéfier à une pression d'environ 5 bar, c'est sous cette forme qu'il est généralement stocké. La synthèse de DME habituelle est un procédé en deux étapes, avec la synthèse de méthanol à partir de CO/H_2 , puis dans un second temps, le méthanol est déshydraté en DME à pression atmosphérique sur un catalyseur acide.

Le DME étant le plus simple des éthers, possède uniquement des liaisons C-H et C-O, sans liaisons C-C et donc sans formation de particules lors de la combustion, contrairement au diesel, et génère très peu de NO_x ¹⁰⁶⁻¹⁰⁸ Le DME peut également avoir une autre utilisation comme alternative directe au diesel, en polymérisant le DME en « polyoxyméthylène diméthyl éther » (OME ou DMM_x).¹⁰⁹ Ces recherches¹¹⁰ sont actuellement en cours avec l'insertion d'unités de formaldéhyde (CH_2O) catalysée avec du rhénium.

¹⁰² K.-W. Jun *et al.*, *Appl. Catal. A Gen.*, **1998**, 174, 231–238.

¹⁰³ L. Angelo, "Développement de catalyseurs pour la synthèse de méthanol produit par hydrogénation de CO_2 - Thèse de doctorat," **2015**, 1–198.

¹⁰⁴ C. L. Carnes *et al.*, *J. Mol. Catal. A Chem.*, **2003**, 194, 1–2, 227–236.

¹⁰⁵ X. Guo, *et al.*, *J. Catal.*, **2010**, 271, 2, 178–185.

¹⁰⁶ Total, "Le Diméthyléther (DME), une source d' énergie pour demain," **2004**.

¹⁰⁷ C. Arcoumanis *et al.*, *Fuel*, **2008**, 87, 7, 1014–1030.

¹⁰⁸ L. Xinling *et al.*, *Sci. Total Environ.*, **2009**, 407, 7, 2234–2244.

¹⁰⁹ K. Kakinuma *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **2017**, 164, 12, 1226–1233.

¹¹⁰ Q. Zhang *et al.*, *Catalysts*, **2016**, 6, 3, 43, 2016.

La synthèse directe de DME s'est développée ces dernières années car le DME suscite un plus grand intérêt actuellement, elle permet aussi de valoriser le CO₂ et sa synthèse est une force motrice pour déplacer l'équilibre thermodynamique de la synthèse de méthanol.¹¹¹ La synthèse directe à partir de CO₂ est également plus économique que la synthèse indirecte avec le gaz synthétique (CO/H₂).¹¹² C'est pour tous les avantages du DME cités précédemment qu'il semble intéressant de développer ce nouveau type de synthèse.

1-2-2-2) Déshydratation du méthanol en DME

Les sites actifs des catalyseurs pour la synthèse de DME à partir de méthanol sont les sites acides. Les supports solides acides les plus prometteurs qui existent déjà pour cette déshydratation sont la Y-Al₂O₃, TiO₂, la montmorillonite K10, Al-TUD et les zéolithes.

La Y-Al₂O₃ a été choisie pour la formation de DME par déshydratation du méthanol par de nombreux chercheurs en raison de son coût très faible, sa grande surface spécifique, sa stabilité thermique et mécanique et sa sélectivité en DME élevée.¹¹³⁻¹¹⁵ Plusieurs modifications sont réalisables comme la modification de l'acidité pour améliorer l'activité de l'alumine,¹¹⁶ cependant l'alumine gamma présente plusieurs désavantages. D'abord, Y-Al₂O₃ présente uniquement de l'acidité de Lewis, qui n'est pas privilégiée pour la déshydratation. Ensuite, l'hydrophilie de l'alumine est néfaste pour les catalyseurs à cause de l'adsorption trop forte de l'eau sur la surface de l'alumine ce qui diminue fortement le taux de déshydratation du méthanol en DME.¹¹⁷⁻¹¹⁸

Plus récemment, TiO₂ a été utilisé pour la déshydratation de méthanol en DME et Xiong *et al.*¹¹⁹ ont montré que la surface de l'oxyde de titane n'était pas affectée par la forte adsorption d'eau contrairement à l'alumine lors de la réaction.

Une ancienne étudiante du laboratoire a également développé un nouveau type de catalyseur pour la déshydratation de méthanol sur la base du TUD-1^{120,121} (abréviation pour Technische Universiteit Delft). C'est une silice amorphe mésoporeuse qui présente une grande surface spécifique et une grande stabilité thermique. La taille des pores peut être modifiée et aucun surfactant n'est utilisé durant la préparation.¹²² L'introduction de l'aluminium dans le TUD-1 permet d'avoir des

¹¹¹ T. Witoon *et al.*, *Catal. Sci. Technol.*, **2015**, 5, 4, 2347–2357.

¹¹² F. Frusteri *et al.*, *Appl. Catal. B Environ.*, **2015**, 162, 57–65.

¹¹³ A. R. Keshavarz *et al.*, *Powder Technol.*, **2010**, 199, 2, 176–179.

¹¹⁴ M. Stiefel *et al.*, *Fuel Process. Technol.*, **2011**, 92, 8, 1466–1474.

¹¹⁵ Z. Azizi *et al.*, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, **2014**, 82, 150–172.

¹¹⁶ D. Mao *et al.*, *J. Mol. Catal. A Chem.*, **2006**, 250, 1–2, 138–144.

¹¹⁷ Z. Hosseini *et al.*, *J. Nat. Gas Chem.*, **2011**, 20, 2, 128–134.

¹¹⁸ S. Hosseini *et al.*, *J. Nat. Gas Chem.*, **2012**, 21, 3, 344–351.

¹¹⁹ F. Xiong *et al.*, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, **2016**, 55, 2, 623–628.

¹²⁰ Jiang Q, "Synthèse directe de diméthyléther à partir de CO₂/H₂ - Thèse de doctorat", **2017**, 1–150

¹²¹ R. Anand *et al.*, *J. Catal.*, **2006**, 242, 1, 82–91.

¹²² Z. Shan *et al.*, *Appl. Catal. A Gen.*, **2003**, 254, 2, 339–343.

aluminiums qui créent des sites acides de Brønsted et le remplacement de Si par Al dans la structure va permettre de former des sites acides de Lewis et Brønsted.^{121,123}

La montmorillonite K10, un type d'argile, a également été utilisée pour la synthèse de DME. Ce matériau est très facilement accessible, peu coûteux et stable thermiquement. Il permet une conversion de méthanol de 80 % avec une sélectivité de 100 % en DME à 300 °C.¹²⁴

Ce sont cependant les zéolithes qui ont suscité le plus grand intérêt pour la déshydratation du méthanol pour la synthèse de DME, et particulièrement la zéolithe ZSM-5 qui a été étudiée dans de nombreux travaux ces dernières années.^{112,118,125-127} Cette zéolithe possède une grande surface spécifique, est plus hydrophobe que γ -Al₂O₃ et possède des sites acides de Brønsted permettant la déshydratation du méthanol en DME. L'acidité de la zéolithe est facilement modifiable en changeant la quantité d'aluminium dans la structure.^{128,129} C'est ce type de zéolithe qui sera utilisé dans ces travaux pour la synthèse directe de DME à partir de l'hydrogénation de CO₂.

1-2-2-2-3) Préparation du catalyseur bifonctionnel

Pour la synthèse directe de DME à partir de CO₂/H₂, le catalyseur métallique à base de cuivre qui permet la synthèse de méthanol, doit être combiné à une zéolithe ZSM-5. Pour rassembler ces deux catalyseurs, plusieurs types de préparation existent tels que le mélange mécanique,¹¹¹ la pulvérisation physique,¹³⁰ l'imprégnation¹³¹ et la méthode core-shell.¹³² Cependant dans le cas de ces travaux, c'est uniquement le mélange mécanique qui sera envisagé pour la préparation du catalyseur bifonctionnel. En effet, d'après les travaux de thèse de Qian Jiang¹²⁰, cette méthode est la plus performante et la plus simple à mettre en œuvre. Les deux catalyseurs seront donc simplement mélangés pour permettre la synthèse de méthanol.

1-3) Objectifs de la thèse

Le but principal de la thèse est le développement de systèmes catalytiques performants et compétitifs par rapport à la littérature, pour la synthèse de méthanol et de diméthyléther à partir de l'hydrogénation de CO₂. Ces catalyseurs seront basés sur l'utilisation du couple Cu-ZnO avec un support

¹²³ C. Simons *et al.*, *Chem. - A Eur. J.*, **2004**, *10*, 22, 5829–5835.

¹²⁴ A. M. Bahmanpour *et al.*, *Appl. Catal. A Gen.*, **2018**, *560*, 165–170.

¹²⁵ D. Mao, *et al.*, *J. Catal.*, **2005**, *230*, 1, 140–149.

¹²⁶ C. Ortega *et al.*, *Chem. Eng. J.*, **2018**, *347*, 741–753.

¹²⁷ S. Hosseini *et al.*, *J. Nat. Gas Chem.*, **2012**, *21*, 3, 344–351.

¹²⁸ V. Blay *et al.*, *ACS Catal.*, **2017**, *7*, 10, 6542–6566.

¹²⁹ P. Losch *et al.*, *J. Catal.*, **2017**, *345*, 11–23.

¹³⁰ C. Zeng *et al.*, *Fuel*, **2013**, *112*, 140–144.

¹³¹ R. Khoshbin *et al.*, *Chem. Eng. Res. Des.*, **2013**, *91*, 6, 1111–1122.

¹³² Y. Wang, *et al.*, *Chem. Eng. J.*, **2014**, *250*, 248–256.

d'oxyde de zirconium (ZrO_2). Ce catalyseur sera ensuite couplé à une zéolithe acide (ZSM5) pour permettre la déshydratation du méthanol en DME.

L'influence de la substitution progressive de ZnO par ZrO_2 dans le support du catalyseur synthétisé en coprécipitation classique en batch va être étudiée. Ces catalyseurs seront caractérisés par différentes méthodes et leurs performances catalytiques seront évaluées dans un montage réactionnel à 50 bar entre 240 et 300 °C et permettra de définir la composition chimique optimale du catalyseur (Chapitre 2).

Le système catalytique le plus performant sera synthétisé à plus grande échelle en batch, pour permettre d'étudier l'influence de l'augmentation de la taille de synthèse sur les performances du catalyseur et également dans sa future utilisation dans un plus gros réacteur, à l'échelle pilote. (Chapitre 2). Une diminution de l'échelle de synthèse sera également étudiée avec la synthèse microfluidique.

Par la suite, une étude de l'optimisation de la méthode de synthèse par coprécipitation sera réalisée, avec le développement de la coprécipitation en continu en système microfluidique. Différents précurseurs simples, binaires et ternaires seront synthétisés en batch et en microfluidique puis analysés afin de comprendre les différentes interactions entre les espèces au cours de la synthèse par copécipitation mais également d'observer l'effet du système microfluidique sur les caractéristiques physicochimiques des catalyseurs (Chapitre 3).

La méthode microfluidique sera ensuite améliorée en modifiant les paramètres propres à ce type de synthèse, toujours dans le but d'optimisation de catalyseurs Cu-ZnO- ZrO_2 . Les performances catalytiques seront réalisées sur la plateforme de criblage catalytique haute performance REALCAT à Lille pour la première fois et permettront de valider cette plateforme pour l'hydrogénation de CO_2 mais également de déterminer les meilleures conditions de synthèse de matériaux catalytiques pour optimiser les catalyseurs de type CuO-ZnO- ZrO_2 (Chapitre 4).

Finalement, le catalyseur plus performant obtenu sera couplé à différentes zéolithes de type ZSM-5 pour développer un catalyseur bifonctionnel pour la synthèse directe de DME à partir de l'hydrogénation de CO_2 . Cette réaction devrait déplacer l'équilibre thermodynamique et donc permettre d'augmenter les rendements de production (Chapitre 5).

Ces travaux sont la continuité de trois autres thèses, réalisées au laboratoire en 2014, 2015 et 2017 par Laetitia Angelo, Killian Kobl et Qian Jiang, sur le développement de systèmes catalytiques pour la synthèse de méthanol par hydrogénation de CO_2 ¹⁰³ ainsi qu'un aspect mécanistique de cette réaction¹³³ et finalement la synthèse de DME à partir de CO_2 et H_2 .¹²⁰

¹³³ K. Kobl, "Aspects mécanistiques et cinétiques de la production catalytique de méthanol à partir de CO_2/H_2 - thèse de doctorat", 2015, 1-157.

CHAPITRE 2

DEVELOPPEMENT DE CATALYSEURS POUR LA SYNTHESE DE METHANOL

2. Développement de catalyseurs pour la synthèse de méthanol

Dans ce chapitre, l'effet de la composition chimique des catalyseurs de type CuO-ZnO-ZrO₂ sera étudié. Tous ces catalyseurs ont été synthétisés par coprécipitation classique en batch. Durant ce travail, chaque composition de catalyseur détient une teneur massique en cuivre constante de CuO et le support du catalyseur à base de ZnO a été substitué progressivement par ZrO₂ pour permettre d'étudier l'influence de la composition du support et de comprendre l'effet de ces oxydes au niveau des caractéristiques physicochimiques ainsi que pour les performances catalytiques dans ce type de catalyseur.

La synthèse correspondant à la meilleure composition de catalyseur pour l'hydrogénation de CO₂ en méthanol a été reproduite à plus grande échelle. Ceci s'inscrit dans le cadre d'une collaboration avec l'Université de Mons (Belgique). Cette étude permettra de mettre en évidence l'impact que peut avoir l'échelle de synthèse sur les caractéristiques du matériau et donc sur les performances du catalyseur.

2-1) Catalyseurs CuO-ZnO-ZrO₂ : étude de la composition du support

Les précurseurs de catalyseurs CuO-ZnO-ZrO₂ (CZZ) ont tous été synthétisés de manière classique par coprécipitation à pH constant en batch.^{94,99} Le pH constant et contrôlé est primordial dans cette synthèse afin de respecter la composition du catalyseur et de favoriser son homogénéité. En effet, d'après la *figure 2-1* qui présente les différents pH de précipitation des espèces mises en jeu lors de la synthèse du catalyseur, le pH de précipitation du précurseur de zirconium est plus bas que les autres, avec une valeur située entre 0,2 et 1,0. A pH plus élevé, c'est le cuivre qui va précipiter vers 2,2-3,2 et finalement le zinc vers un pH de 3,3-4,5. Ces pH ont été déterminés en précipitant les différentes espèces métalliques (pH acide) avec une solution de carbonate de sodium (pH basique).

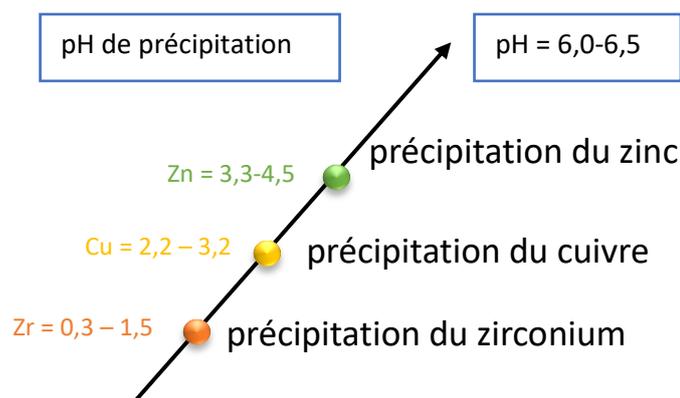


Figure 2-1 pH de précipitation des espèces présentes dans le précurseur de catalyseur, déterminé expérimentalement

Durant la synthèse de catalyseur, dès l'instant où la goutte des réactifs entre en contact avec le précipité déjà formé, le gradient de pH et de concentration sera élevé entre les gouttes des réactifs qui se rencontrent. Cela va générer de l'hétérogénéité dans le catalyseur. Si à un moment de la synthèse le pH est situé entre les valeurs déterminées précédemment, la précipitation sera incomplète et hétérogène, d'où la nécessité de toujours rester à un pH constant mais également supérieur aux pH de précipitation des espèces seules.

Les catalyseurs étudiés dans ce chapitre ont une teneur massique en CuO qui est gardée constante (30,0 % de Cu⁰, soit 37,5 % de CuO) et c'est uniquement la composition du support ZnO-ZrO₂ qui varie afin d'observer l'influence de la substitution progressive de ZnO par ZrO₂. C'est la composition du catalyseur qui présentera les meilleures performances catalytiques qui sera utilisée dans la suite du travail.

2-1-1) Préparation des catalyseurs

Dans ce chapitre, tous les catalyseurs étudiés sont produits par coprécipitation classique à pH constant et sont composés de 30,0 % massique de Cu⁰, soit 37,5 % de CuO dans le catalyseur frais. L'exemple de synthèse présentée ici (*figure 2-2*) est pour un catalyseur possédant un rapport massique ZnO/ZrO₂ de 2.

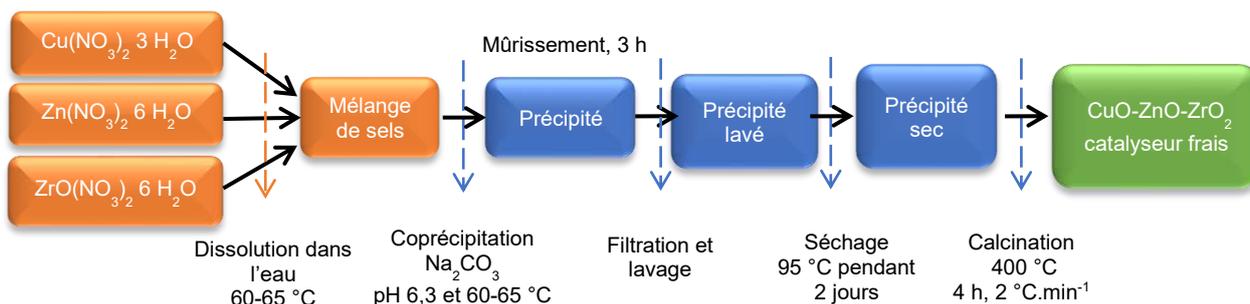


Figure 2-2 Schéma de la synthèse de catalyseur en coprécipitation classique en batch

Pour la préparation de 4,00 g de catalyseur frais, une solution de Cu(NO₃)₂ · 3 H₂O (19,3 mmol, 4,71 g), Zn(NO₃)₂ · 6 H₂O (20,4 mmol, 6,28 g) et ZrO(NO₃)₂ · 6 H₂O (14,1 mmol, 2,38 g) est préparée en dissolvant ces sels dans environ 47 mL d'eau distillée, chauffée entre 60-65 °C, afin d'obtenir une solution de concentration totale 1,0 mol.L⁻¹ en cations métalliques (pH = - 0,4). Une deuxième solution à 1,6 mol.L⁻¹ de Na₂CO₃ (pH = 12,4) est préparée et le pH de cette solution est préalablement ajusté avec de l'acide nitrique concentré, pour que le mélange des deux solutions à un rapport molaire carbonates/nitrates de 1,1 ait un pH situé entre 6 et 6,5. Le rapport molaire carbonates/nitrates de 1,1 est choisi pour que le léger excès de carbonates assure la précipitation de la totalité des cations métalliques. Ces solutions sont ajoutées goutte à goutte dans 100 mL d'eau distillée à pH = 6,3 et entre 60-65 °C. Cet ajout dure une vingtaine de minutes et le pH est proche de 6,4 jusqu'à la fin de l'ajout. Le pH et la température sont contrôlés pendant la réaction à l'aide d'un testeur de pH HANNA instrument HI-207. Après la réaction, le précipité est mûri sous faible agitation dans les eaux mères

pendant 3 h. Ce précipité est ensuite filtré et lavé avec de l'eau distillée. Le lavage est terminé quand la conductivité des eaux de lavage est proche de celle de l'eau distillée, environ $15 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, mesurée avec un conductimètre VWR CO 3100L. Le précipité est ensuite séché à l'étuve à 95°C pendant deux jours. Le solide bleu clair ainsi obtenu est, par la suite, calciné à 400°C pendant 4 h avec une rampe de température de $2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Le solide obtenu (3,93 g, rendement 98 %) est caractérisé et tamisé à une granulométrie de 100-125 μm pour les tests catalytiques.

Pour simplifier l'écriture dans la suite de cette partie, les catalyseurs sont identifiés de la manière suivante : $\text{CZZ}_{x/y}$, avec x la teneur massique (en %) en ZnO dans le support et y la teneur massique (en %) en ZrO_2 dans le support. Dans toute cette étude, la teneur massique en cuivre est fixe à 30,0 % de Cu^0 soit 37,5 % massique de CuO .

Exemple : $\text{CZZ}_{66/34}$ correspond à un catalyseur composé de 30,0 % massique de cuivre métallique, et un support composé 66,0 % massique de ZnO et 34,0 % de ZrO_2 .

Les différents catalyseurs synthétisés dans ce chapitre sont $\text{CZZ}_{100/0}$, $\text{CZZ}_{66/34}$, $\text{CZZ}_{50/50}$, $\text{CZZ}_{34/66}$ et $\text{CZZ}_{0/100}$.

2-1-2) Caractérisation physicochimique des catalyseurs

2-1-2-1) Densité apparente

La densité apparente des catalyseurs ($d_{app\,cata}$) a été déterminée à l'aide d'un tube en verre de diamètre interne $\varnothing 1,5 \text{ mm}$, à partir du catalyseur frais et tamisé entre 100 et 125 μm . Cinq mesures par catalyseur ont été faites à différentes hauteurs, la densité apparente considérée résulte d'une moyenne de ces cinq valeurs.

La *figure 2-3* présente la densité apparente des catalyseurs CZZ en fonction de la teneur massique de ZrO_2 dans le support. La densité apparente des catalyseurs augmente de façon quasi linéaire avec l'enrichissement en ZrO_2 du support, passant ainsi de 0,32 pour le catalyseur sans ZrO_2 dans le support ($\text{CZZ}_{100/0}$) à 1,15 pour un catalyseur avec 100 % de ZrO_2 dans le support ($\text{CZZ}_{0/100}$). La densité apparente des catalyseurs est donc directement liée à la teneur en ZrO_2 dans le support du catalyseur.

Développement de catalyseurs pour la synthèse de méthanol

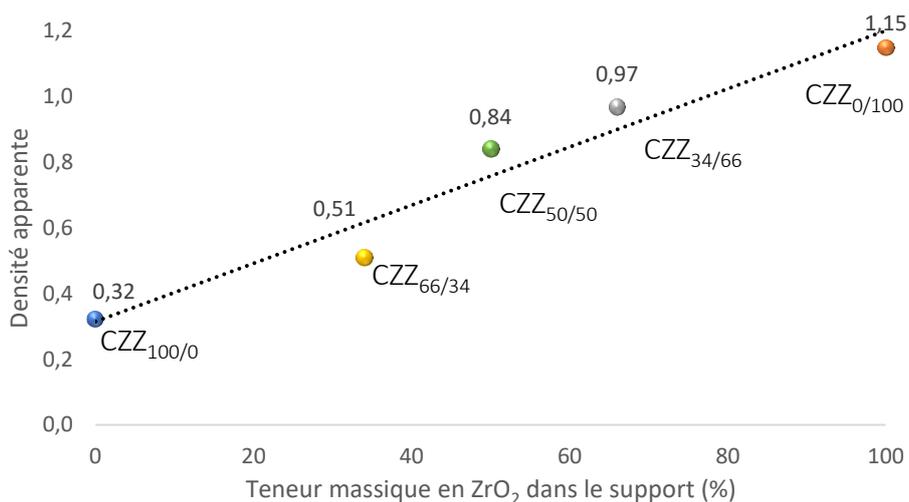


Figure 2-3 : Densité des catalyseurs CZZ en fonction de la teneur massique en ZrO₂ dans le support

2-1-2-2) Surface spécifique et porosité

Les surfaces spécifiques ont été déterminées par physisorption d'azote à 77 K (- 196 °C) en utilisant la méthode de Brunauer-Emmet-Teller (BET) avec un appareil Micromeritics ASAP 2420. Les échantillons ont préalablement été dégazés à 250 °C pendant une nuit pour éliminer l'humidité de surface, ainsi que d'autres gaz adsorbés. Pour l'analyse, 30 à 50 mg sont utilisés.

Le *tableau 2-1* et la *figure 2-4* résument les différents résultats obtenus. Les valeurs de la surface spécifique s'étendent de 41 à 156 m².g⁻¹. C'est lorsque la teneur en ZrO₂ est nulle que la surface spécifique est la plus faible et lorsque la teneur en ZrO₂ est maximale que la surface spécifique est la plus grande. La variation de la surface spécifique est linéaire avec la teneur massique en zircon.

Tableau 2-1 : Surface spécifique et volume des pores des catalyseurs CZZ obtenus par physisorption de N₂

Catalyseurs	S _{BET} ^a (m ² .g ⁻¹)	V _{pore} ^b (cm ³ .g ⁻¹)
CZZ_{100/0}	41	0,23
CZZ_{66/34}	79	0,38
CZZ_{50/50}	97	0,39
CZZ_{34/66}	109	0,26
CZZ_{0/100}	156	0,23

^a surface spécifique,

^b volume des pores

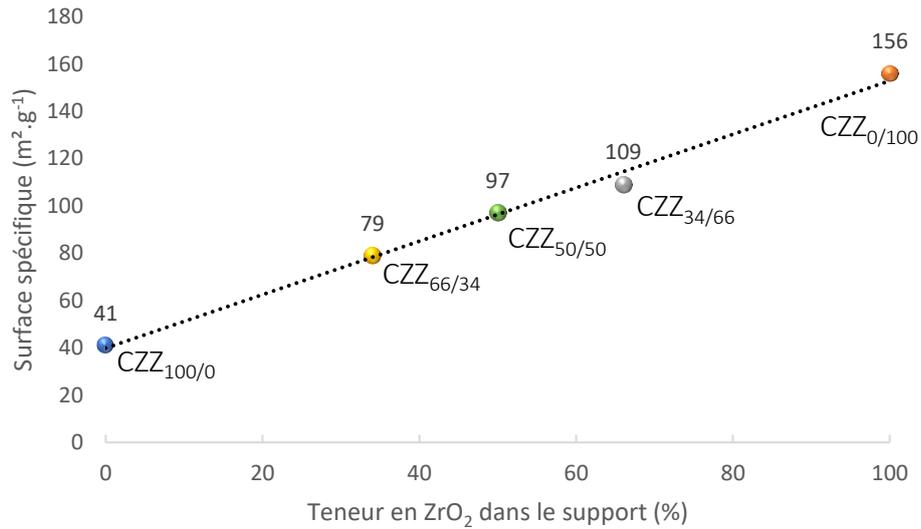


Figure 2-4 : Surface spécifique en fonction de la teneur en ZrO₂ dans le support pour les catalyseurs CZZ

Sur les isothermes de physisorption en *figure 2-5(a)*, l'ajout de ZrO₂ dans le support du catalyseur modifie la morphologie des pores du matériau. En effet, CZZ_{100/0} semble peu poreux (absence de boucle d'hystérésis à une pression relative située entre 0,4 et 0,7 P/P₀), alors que pour CZZ_{0/100}, une boucle d'hystérésis est observée qui indique de la mésoporosité. Plus la teneur en zirconium augmente dans le support du catalyseur, plus la présence des mésopores de 4 nm augmente dans le matériau, d'où l'augmentation de la surface spécifique (*figure 2-5(b)*).

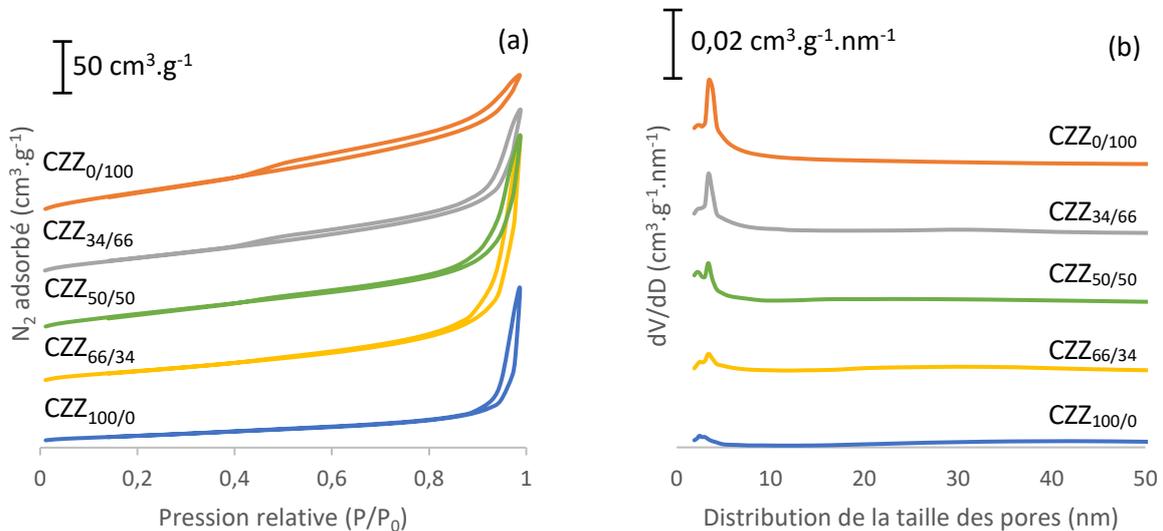


Figure 2-5 (a) Isotherme d'adsorption et (b) distribution de la taille des pores catalyseurs CZZ

2-1-2-3) Structure cristalline

La structure cristalline des catalyseurs a été déterminée par diffraction des Rayons X (DRX) avec un appareil Brüker D8 Advance, muni d'un détecteur LYNXEYE avec un filtre au nickel pour filtrer les émissions $K\alpha$ du cuivre. Les mesures ont été effectuées sur un intervalle 2θ de 10 à 95 ° et un pas de 0,016 ° toutes les 0,5 s. Les phases identifiées sont CuO et ZnO. Les raies de diffraction correspondant à ZrO_2 ne sont pas distinguées sur les diffractogrammes suggérant que ZrO_2 est dans un état amorphe. La taille moyenne des cristallites a été déterminée grâce à l'équation de Debye-Scherrer : $D = \frac{K \times \lambda}{B \times \cos \theta}$ où K correspond à la constante de Scherrer (habituellement $K = 0,9$), λ correspond à la longueur d'onde du rayon X incident utilisé ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), B la largeur à mi-hauteur des raies de diffraction en radian et θ l'angle de réflexion de Bragg en radian. La taille des cristallites en calculées à partir de la raie (111) de CuO à $2\theta = 38,9^\circ$ ((fiche JCPDS n° 48-1548) et d'après les raies (100) et (110) de ZnO respectivement à $2\theta = 31,9^\circ$ et $56,8^\circ$ (fiche JCPDS n° 36-1451).

La *figure 2-6* présente une superposition des diffractogrammes des rayons X des différents catalyseurs CZZ. L'augmentation de la teneur en ZnO dans le support du catalyseur est perceptible sur les diffractogrammes, avec l'intensité de la raie caractéristique de ZnO correspondant au plan (100) qui augmente par rapport à l'intensité de la raie de CuO correspondant au plan (111).

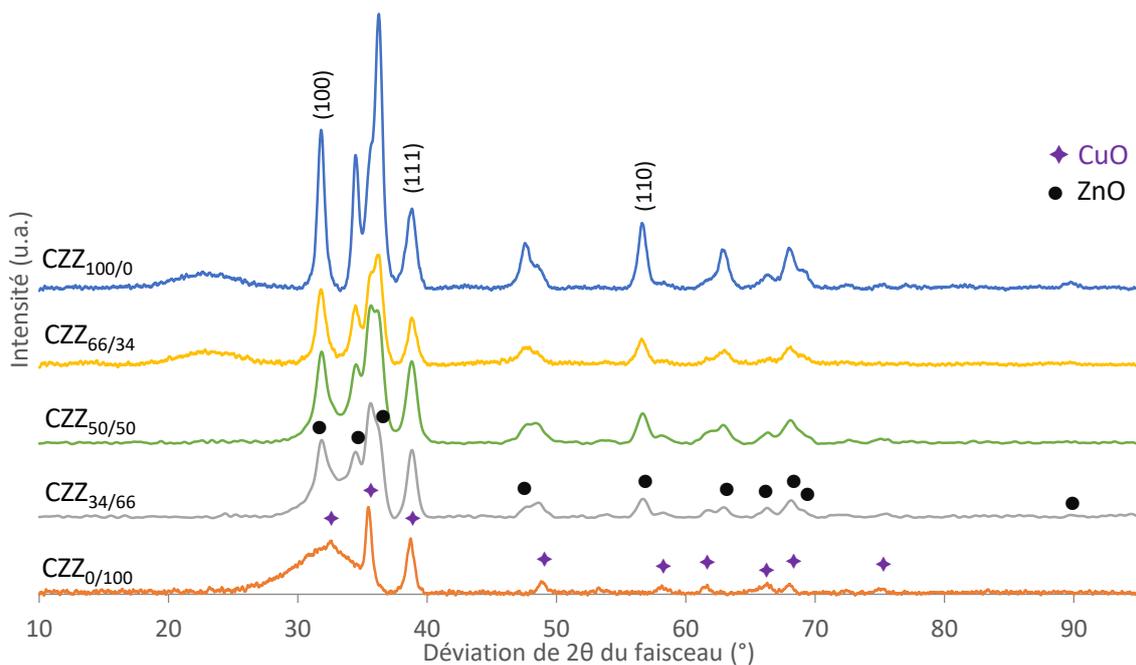


Figure 2-6 Diffractogramme des rayons X des catalyseurs CZZ

Le *tableau 2-2* résume la taille des cristallites de CuO et ZnO déterminée d'après les diffractogrammes. La tailles des cristallites de CuO est légèrement différente avec une taille qui varie de 10 nm pour le catalyseur CZZ_{66/34} à 13 nm pour CZZ_{34/66}. Pour la taille des cristallites de ZnO, celle-ci varie de 9 nm pour CZZ_{50/50} à 13 nm pour CZZ_{100/0}. Cela indique que ZrO_2 peut interagir avec ZnO et diminue sa taille de cristallites.

Tableau 2-2 Taille des cristallites de CuO et ZnO pour les catalyseurs CZZ

Catalyseurs	Taille des cristallites (nm)	
	CuO	ZnO
CZZ_{100/0}	12	13
CZZ_{66/34}	10	10
CZZ_{50/50}	12	9
CZZ_{34/66}	13	11
CZZ_{0/100}	11	/

2-1-2-4) Etude de réductibilité

Des études de réductibilité de l'oxyde de cuivre des catalyseurs CZZ ont été réalisées par réduction thermo-programmée (TPR) avec un appareil Micromeritics AutoChem II 2920, sous un flux de 50 mL.min⁻¹ (STP) de gaz réducteur (10 % d'hydrogène dans l'argon) avec une rampe de 10 °C.min⁻¹ jusqu'à 500 °C. Cette température est maintenue pendant 1 h. Environ 50 mg de catalyseur frais sont utilisés pour réaliser l'analyse.

Les profils de réduction en température programmée (TPR) sont présentés sur la *figure 2-7* pour chaque catalyseur. La réduction de l'oxyde de cuivre pour le catalyseur CZZ_{100/0} se passe autour de 235 °C, de façon homogène (un seul pic de consommation d'H₂ de 4,17 mmol_{H₂}.g⁻¹). Lorsque la teneur en ZrO₂ passe à 34 % dans le support du catalyseur, la température de réduction de l'oxyde de cuivre diminue mais la consommation d'hydrogène augmente (4,49 mmol_{H₂}.g⁻¹ pour CZZ_{66/34}). La consommation d'hydrogène la plus élevée est atteinte à 100 % de ZrO₂ dans le support du catalyseur, 4,69 mmol_{H₂}.g⁻¹ pour CZZ_{0/100}. La diminution de la température de réduction de CuO et l'augmentation de la consommation d'H₂, lorsque la teneur en ZrO₂ augmente, indique une interaction plus faible entre l'oxyde de cuivre et le support, et une meilleure réductibilité de CuO dans les catalyseurs si on suppose que la composition chimique des catalyseurs est respectée, mais aucune analyse élémentaire n'a été réalisée pour confirmer cette hypothèse. Lorsque la teneur en ZrO₂ augmente, passant de 34 à 50 %, un épaulement de pic est observé vers 210 °C, qui se transforme progressivement en une deuxième zone de réduction quand la teneur en ZrO₂ passe de 50 à 66 % dans le support jusqu'à se doubler totalement avec une teneur de 100 % de ZrO₂ dans le support. Lorsque la teneur en ZrO₂ est élevée, la réduction s'effectue clairement en deux temps : la première zone de consommation d'H₂, avant 200 °C et la deuxième vers 220 °C. Ce dédoublement peut s'expliquer par différentes insertions ou interactions entre le cuivre et le support¹³⁴ ou par une hétérogénéité de la répartition de la taille des particules de CuO.¹³⁵

¹³⁴ F. Arena *et al.*, *Applied Catalysis B: Environmental*, **2003**, *45*, 51-62.

¹³⁵ G. Bonura, *et al.*, *Catalysis Today*, **2011**, *171*, 251-256.

Développement de catalyseurs pour la synthèse de méthanol

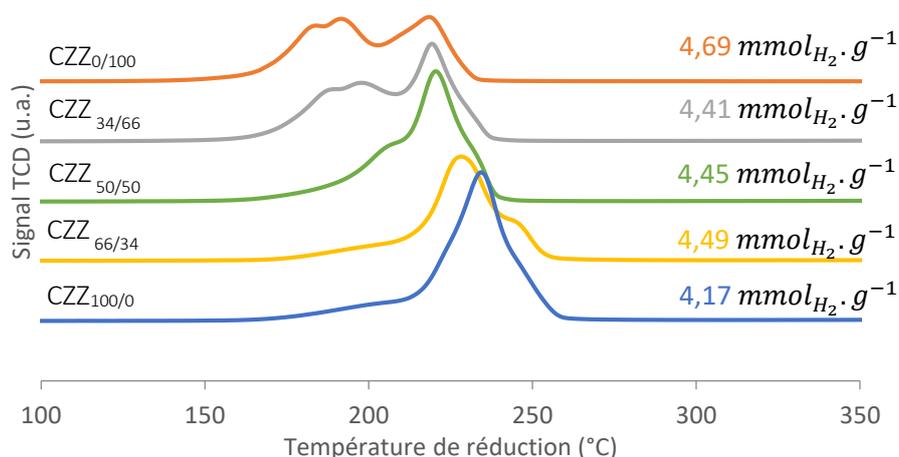


Figure 2-7 Consommation d'H₂ en température programmée pour les catalyseurs CZZ

Si l'on suppose que c'est uniquement le CuO qui se réduit, le pourcentage de réductibilité est calculé à partir de la quantité de cuivre métallique théorique présente dans un catalyseur (30,0 % massique). L'équation de réduction de CuO avec H₂ dans le catalyseur se déroule selon l'équation 2-1:



La réductibilité de CuO (%) est calculée d'après le rapport de la quantité de H₂ consommée sur la quantité de H₂ théorique. Sachant que dans le catalyseur, il y a théoriquement 30,0 % massique de cuivre métallique (w_{Cu^0}), la consommation maximale d'H₂ peut être déterminée de la façon suivante :

$$n_{\text{H}_2\text{théorique}} = \frac{w_{\text{Cu}^0}}{M_{\text{Cu}^0}} \times m_{\text{cata/TPR}} \quad (2-2)$$

Avec w_{Cu^0} , la teneur massique théorique de cuivre métallique dans le catalyseur, M_{Cu} , la masse molaire du cuivre métallique (63,546 g.mol⁻¹) et $m_{\text{cata/TPR}}$ la masse de catalyseur utilisée lors de l'analyse de TPR.

La consommation théorique d'H₂ pour ces catalyseurs est de 4,72 mmol.g⁻¹. La réductibilité expérimentale l'oxyde de cuivre d'après la composition théorique des catalyseurs est présentée dans le tableau 2-3 :

Tableau 2-3 Réductibilité expérimentale de CuO des catalyseurs CZZ_x

Catalyseurs	Réductibilité (%) théorique
CZZ _{100/0}	88
CZZ _{66/34}	95
CZZ _{50/50}	94
CZZ _{34/66}	93
CZZ _{0/100}	99

La réductibilité théorique augmente avec la teneur en ZrO₂, il semblerait que ZrO₂ se réduit partiellement et augmente la consommation d'H₂.

2-1-2-5) Surface métallique

La mesure de la surface de cuivre métallique a été faite par une méthode de chimisorption de N_2O avec un appareil Micromeritics AutoChem II 2920. Le catalyseur est préréduit (dans des conditions identiques à celles utilisées avant les tests catalytiques) sous un flux de $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de gaz réducteur (10 % H_2 /Ar) avec une rampe de $1 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ jusqu'à $280 \text{ }^\circ\text{C}$, température maintenue pendant 12 h. Une fois le catalyseur refroidi à $50 \text{ }^\circ\text{C}$ sous flux d'argon, un flux de $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de gaz oxydant (2 % N_2O /Ar) est admis sur l'échantillon pendant 20 min. Durant l'analyse, le réacteur en quartz est chargé avec environ 400 mg de catalyseur frais. Le cuivre métallique de surface s'oxyde en présence de N_2O en formant Cu_2O et N_2 selon la réaction (2-3) suivante :



La connaissance de la surface de cuivre métallique de chaque catalyseur, donc la quantité de sites métalliques par masse de catalyseur, est nécessaire pour comparer les activités catalytiques.

La *figure 2-8* permet d'illustrer la variation de la surface de cuivre en fonction de la teneur massique en ZrO_2 dans le support. Quand le support du catalyseur est composé uniquement d'un oxyde, la surface de cuivre dans le catalyseur est faible (respectivement $6,4$ et $4,4 \text{ m}_{Cu}^2\cdot\text{g}_{Cata}^{-1}$ pour $CZZ_{100/0}$ et $CZZ_{0/100}$) malgré leur grande différence en surface spécifique, ce qui montre que la surface de cuivre n'est pas nécessairement liée à la surface spécifique, du moins dans ce cas précis mais aux interactions synergiques entre ZnO et ZrO_2 , qui seront détaillées dans le *chapitre 3*. En effet, lorsque les 2 oxydes (ZrO_2 et ZnO) sont présents dans le support, le cuivre métallique est mieux dispersé et atteint une surface optimale de $12,4 \text{ m}_{Cu}^2\cdot\text{g}_{Cata}^{-1}$ quand la teneur massique de ZrO_2 et ZnO est 50/50. La présence commune de ZrO_2 et ZnO dans le support permet d'augmenter la surface de cuivre métallique du catalyseur.

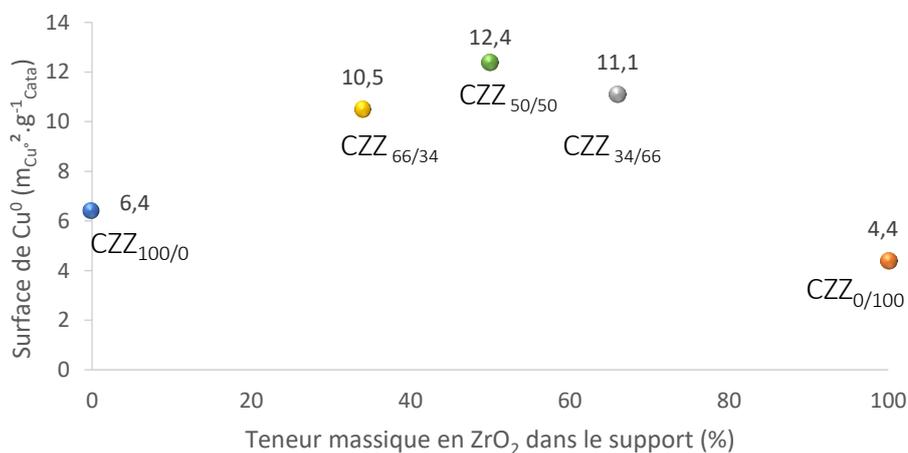


Figure 2-8 : Surface du cuivre métallique dans les catalyseurs CZZ en fonction de la teneur massique en ZrO_2 dans le support

2-1-2-6) Morphologie

L'étude de la morphologie de surface des catalyseurs a été réalisée par microscopie électronique à balayage (MEB). La microscopie électronique à balayage a été réalisée par Thierry ROMERO, assistant ingénieur à l'ICPEES.

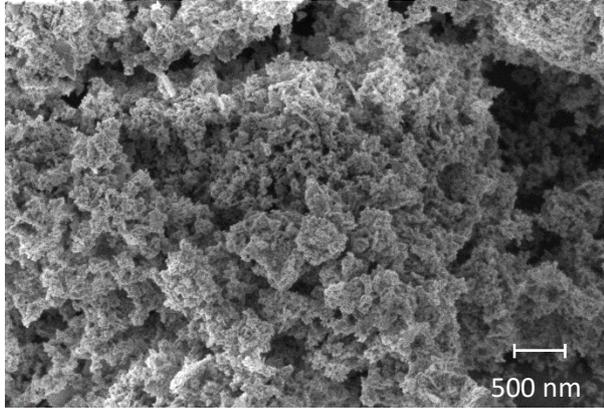


Figure 2-9 Image MEB du catalyseur CZZ_{66/34}

L'appareil utilisé pour les analyses est un microscope électronique à balayage ZEISS GEMINI SEM 500 avec une résolution de 1,2 nm à 500 V et 1,1 nm à 1 kV, équipé d'un détecteur Inlens électrons secondaires (SE) et un détecteur SE2.

Dans la *figure 2-9*, est présentée la morphologie du catalyseur CZZ_{66/34} analysé en MEB. Cette la morphologie est granuleuse et assez compacte. L'échelle n'est pas assez grande pour permettre d'observer les mésopores mis en évidence par physisorption de N₂.

La microscopie électronique en transmission a également été réalisée sur le même catalyseur. Elle a été réalisée par de Corinne BOUILLET, ingénieure de recherche du Département Surfaces et Interfaces (DSI) de l'IPCMS à Strasbourg.

L'appareil utilisé lors des analyses MET est un microscope électronique en transmission JEOL 2100, équipé d'un filament LaB₆ et d'une pièce polaire Haute Résolution (HR) permettant une résolution point à point de 0,2 nm à 200 kV (tension maximale) équipé d'un détecteur de rayons X émis (spectrométrie à rayons X à dispersion d'énergie EDX) de type SDD (Silicon drift detector).

La préparation de l'échantillon avant analyse est réalisée de la façon suivante : l'échantillon solide est broyé très finement dans un mortier puis est dispersé dans de l'éthanol absolu, placé pendant 1 min dans un bain à ultrasons pour séparer les agrégats formés lors du broyage et finalement une goutte de cette suspension est déposée sur une grille extrêmement fine en cuivre.

Seul le catalyseur CZZ_{66/34} a été analysé et les images sont présentées dans la *figure 2-10*. Sur l'image (a), deux zones bien distinctes composées de cristaux de tailles différentes sont observées. La zone A (en violet), semble plutôt granuleuse avec des cristaux de petites tailles (environ 4 à 7 nm). La zone B (en bleu) est composée de cristaux de plus grosse taille, située entre 20 et 30 nm, ce qui est supérieur à la taille des cristallites déterminée par DRX (entre 9 et 13 nm). Dans les images (b) et (c), l'hétérogénéité de la taille des cristaux est également visible. Une zone de grains fins, semblable à une phase amorphe sur le bord des cristaux, est observée (flèches orange). Cette phase amorphe est probablement ZrO₂ et permet d'expliquer l'absence de raies caractéristiques en DRX.

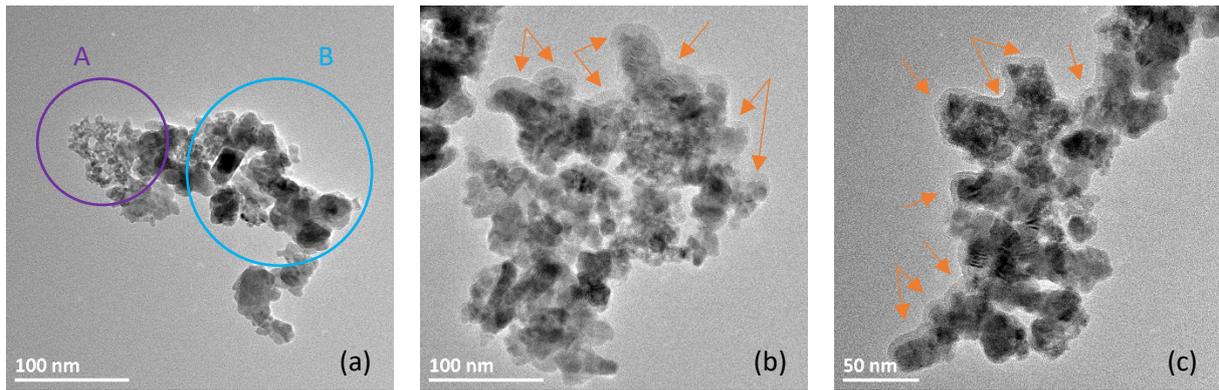


Figure 2-10 Images MET en champs clair du catalyseur CZZ_{66/34}

Finalement, la spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX) a permis d'analyser la composition de zones étudiées en microscopie, présentées sur la *figure 2-11*. Les teneurs massiques en oxyde sont calculées à partir de la répartition molaire atomique des cations métalliques obtenue lors de l'analyse. Elles seront comparées aux teneurs massiques théoriques des oxydes dans le catalyseur : 37,5 % CuO, 41,5 % ZnO et 21 % ZrO₂.

La zone C apparaît plutôt foncée et compacte et est constituée de 55 % massique de CuO, 42 % massique de ZnO et seulement 3 % massique en ZrO₂. La zone D (en vert), plutôt granuleuse est composée de 40 % massique de CuO, 25 % massique de ZnO et 35 % de ZrO₂. Les analyses EDX montrent une hétérogénéité de composition chimique dans les zones C et D (*figure 2-11*).

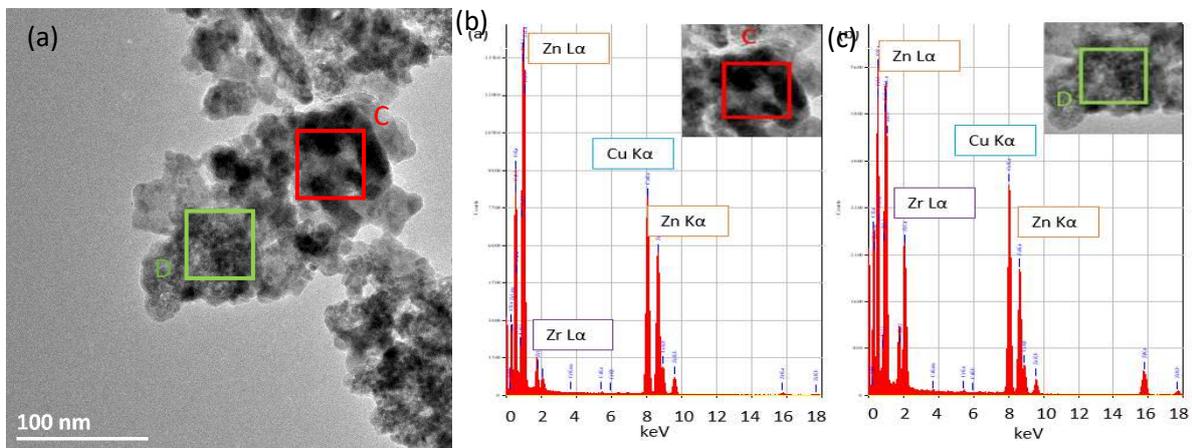


Figure 2-11 (a) Image MET en champ clair du catalyseur CZZ_{66/34} et (b) analyse EDX sur poudre de la zone C et (c) D du catalyseur CZZ_{66/34}

La zone D, composée de petits cristaux est plus riche en ZrO₂ contrairement à la zone C, pauvre en ZrO₂, composée de plus gros cristaux. D'après le *tableau 2-4*, les valeurs des compositions massiques obtenues pour la zone C sont très éloignées de la composition théorique contrairement à la zone D qui s'en approche, mais qui contient tout de même plus de zirconium et moins de zinc. La forte teneur en cuivre révélée par les spectres EDX est faussée par l'utilisation d'une grille en cuivre.

Tableau 2-4 Composition massique (%) des zones C et D d'après l'analyse EDX

Composé	Zone C	Zone D	Composition théorique (%)
CuO	55	40	37,5
ZnO	42	25	41,5
ZrO ₂	3	35	21,0

D'après les caractérisations physicochimiques réalisées pour les catalyseurs CZZ coprécipités en batch, ceux qui semblent le plus prometteur sont les catalyseurs composés des trois oxydes qui présentent les meilleures surfaces métalliques ainsi qu'une interaction entre les trois oxydes. Chaque catalyseur sera testé par la suite en hydrogénation de CO₂ pour la synthèse de méthanol.

2-1-3) Activité catalytique

Dans la suite de cette partie, tous les catalyseurs CuO-ZnO-ZrO₂ synthétisés et caractérisés ont été testés en hydrogénation de CO₂ en méthanol. Les performances catalytiques seront comparées pour permettre d'observer l'influence de la composition chimique du support du catalyseur dans cette réaction d'hydrogénation. Durant tous les tests catalytiques réalisés au laboratoire, la composition du mélange réactionnel est gardée constante avec un débit volumique total de 40,0 mL.min⁻¹ (STP), de H₂/CO₂/N₂ (rapport molaire 3,9/1,0/0,7) comprenant 35,0 mL.min⁻¹ d'un mélange de H₂/CO₂ et de 5,0 mL.min⁻¹ de N₂ (étalon interne).

2-1-3-1) Etude thermodynamique

La réaction d'hydrogénation de CO₂ en méthanol est une réaction limitée thermodynamiquement et pour permettre de déterminer l'efficacité des catalyseurs synthétisés, il faut dans un premier temps s'intéresser à cet équilibre thermodynamique ainsi qu'aux autres réactions pouvant se produire dans le système.



La réaction d'hydrogénation de CO₂ en méthanol (2-4) est une réaction exothermique et la variation du nombre de moles en phase gaz est $\delta_{(2-4)} = -2$. La réaction inverse du gaz à l'eau (2-5) est endothermique et la variation du nombre de moles en phase gaz est de $\delta_{(2-5)} = 0$. Selon la loi de Le Chatelier, la réaction qui dégage de la chaleur et qui conduit à une diminution du volume, ici, la synthèse de méthanol, est favorisée à basse température et à haute pression.

Les calculs de simulation thermodynamique ont été réalisés à partir de l'effluent d'un réacteur à l'équilibre à l'aide d'un logiciel de simulation ProSimPlus3 selon le modèle thermodynamique Soave-

Redlich-Kwong. Un réacteur de Gibbs est utilisé, basé sur la minimisation de l'énergie de Gibbs du système thermodynamique défini.

Le flux de gaz réactionnel utilisé lors de la simulation est identique aux conditions réelles de test catalytique, à savoir un mélange $H_2/CO_2/N_2$ (rapport molaire 3,9/1,0/0,7). Les produits formés à partir de ce mélange réactionnel sont le méthanol, le monoxyde de carbone et l'eau. L'ensemble de ces réactifs/produits constitue le système thermodynamique. Cette simulation a permis de déterminer, en fonction de la température et la pression considérées, les conversions de CO_2 et d' H_2 , ainsi que les sélectivités en méthanol et CO, à l'équilibre thermodynamique et également le rendement en méthanol.

Dans un premier temps, les calculs thermodynamiques ont été réalisés en faisant varier la température du réacteur de 100 °C à 400 °C, sous une pression constante de 50 bar. Cette pression correspond à la pression de travail, supportée par le montage réactionnel utilisé durant les tests catalytiques. Les résultats obtenus sont présentés dans la *figure 2-12*. Les conversions de CO_2 et H_2 sont optimales à basse température avec respectivement 88 et 68 % à 100 °C. La conversion de H_2 n'est pas la même que celle de CO_2 car H_2 est en excès. Ces conversions entament une diminution jusqu'à environ 360 et 280 °C respectivement pour H_2 et CO_2 , pour ensuite augmenter à nouveau. La sélectivité en méthanol est maximale de 100 °C à 160 °C et commence à diminuer très rapidement à partir de 180 °C, passant ainsi de 98 à 50 % à 275 °C. Cette rapide diminution de sélectivité continue à plus haute température. Elle n'est plus que d'environ 4 % à 360 °C et 1 % vers 400 °C. Comme le CO est le seul autre produit carboné dans le système thermodynamique sa courbe de sélectivité est l'exacte opposée de la sélectivité en méthanol. Le rendement en méthanol de 100 % à 70 °C décline également très rapidement jusqu'à être quasi nul vers 400 °C. Le rendement en méthanol est de 88 % à 100 °C et décroît rapidement pour tendre vers 0 % à 400 °C. Les sélectivités ainsi que le rendement en méthanol sont basés sur le bilan carbone. Cette simulation thermodynamique en fonction de la température a permis de montrer que les meilleures conditions pour l'hydrogénation de CO_2 en méthanol se situent à basse température. Cependant une basse température ne permet pas d'activer le catalyseur et la cinétique chimique est insuffisante. C'est pourquoi, dans la suite des travaux, les températures de réaction seront comprises dans une gamme allant de 200 à 320 °C.

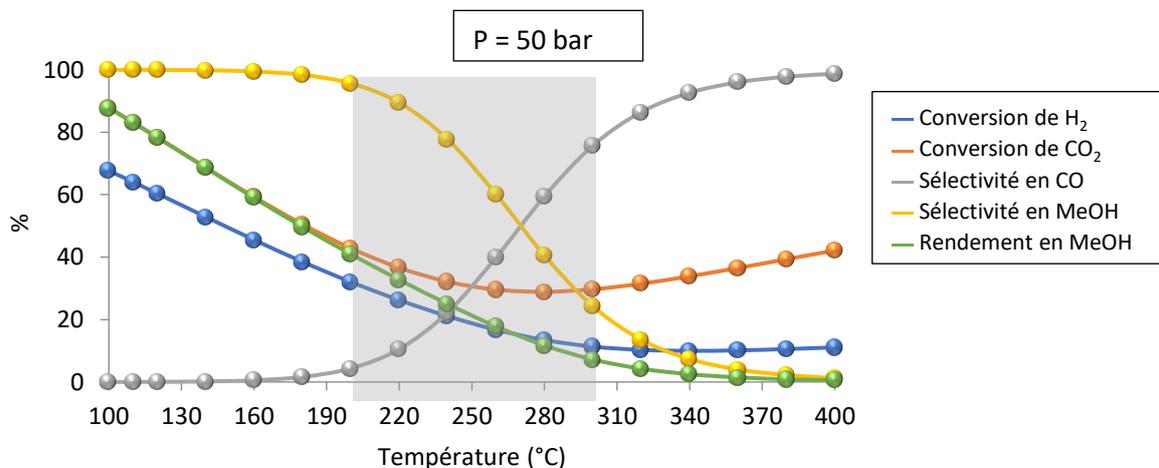


Figure 2-12 Conversions et sélectivités à l'équilibre thermodynamique en fonction de la température pour l'hydrogénation de CO_2 en méthanol

Dans un second temps, la simulation thermodynamique a été réalisée en faisant varier la pression totale du système, en gardant la température constante de 280 °C, dans la gamme des températures utilisées pour les tests catalytiques. Les résultats sont présentés en *figure 2-13*. Les conversions de H₂ et de CO₂ augmentent de façon quasi linéaire en fonction de la pression, de la même façon que le rendement en méthanol. La sélectivité en MeOH quant à elle augmente très rapidement entre 1 à 100 bar, passant ainsi de 0 à environ 73 %. Ces résultats confirment l'effet bénéfique de l'augmentation de la pression totale sur la formation de méthanol par hydrogénation de CO₂.

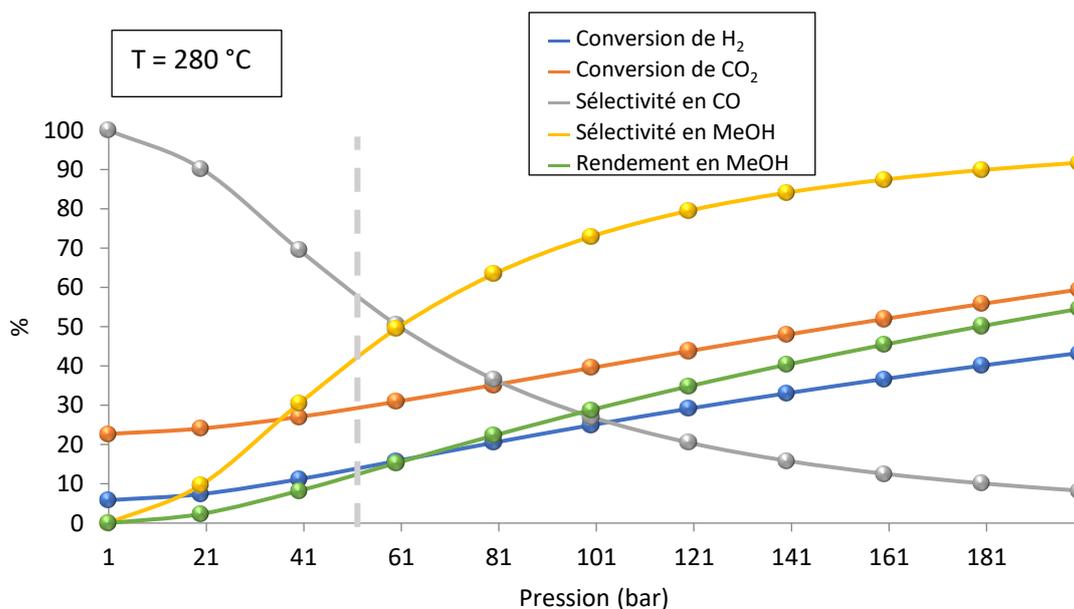


Figure 2-13 Conversions et sélectivités à l'équilibre thermodynamique en fonction de la pression à 280 °C pour l'hydrogénation de CO₂ en méthanol

Les conditions choisies pour les tests catalytiques seront situées entre 200 et 320 °C à une pression de 50 bar.

2-1-3-2) Conditions opératoires

Les tests catalytiques pour la synthèse de méthanol à partir de CO₂ ont été effectués avec un montage en acier inoxydable pouvant supporter une pression de 50 bar, pour les tests catalytiques. Le schéma du montage est présenté *figure 2-14*. Pour éviter les problèmes de condensation du CO₂ sous pression, celui-ci est introduit dans le réacteur sous forme de mélange (% molaire) avec de l'hydrogène et de l'azote (63,5 % d'H₂, 31,5 % de CO₂ et 5,0 % de N₂). De l'hydrogène et de l'azote (étalon) supplémentaires proviennent de bouteilles dédiées. Les bouteilles utilisées sont reliées au montage avec des lignes en inox de diamètre externe 1/8". Les débits sont contrôlés par des régulateurs de débit massique *Brooks Smart Mass Flow* qui sont pilotés par un boîtier électronique *Brooks 0254*. Les flux de gaz sortent des régulateurs de débit par des tubes en inox de diamètre externe 1/4" puis dans un mélangeur en inox de diamètre externe 1/2" rempli de bille en verre. Un premier indicateur de pression *Keller Léo 2* indique la pression en amont du réacteur. La présence d'une vanne 3 voies permet de dévier le flux de gaz, sans passer par le réacteur pour mesurer les débits. Le débit total est contrôlé par

un régulateur de débit Brooks Delta Smart II Mass Flow, lui aussi contrôlé par un boîtier électronique Brooks 0254. Une vanne simple et une vanne de régulation haute pression permettent d'isoler le réacteur. Le flux de gaz passe ensuite dans le réacteur qui est un tube en inox de diamètre externe $\frac{3}{8}$ " et de diamètre interne de 6,0 mm avec une épaisseur de paroi de 1,8 mm, d'une longueur totale de 27 cm. L'étanchéité des raccords du réacteur est assurée par des couteaux cylindriques qui écrasent un joint métallique à usage unique (système VCR de Swaglok®). Le catalyseur, sous forme de poudre, est placé dans le réacteur sous forme de lit fixe entre deux morceaux de laine de quartz. Le tout est maintenu par une tige en quartz dans le réacteur, elle-même posée sur une grille en inox pour éviter tout mouvement du lit catalytique lors de variations de pression. Le réacteur est chauffé avec une résistance chauffante Thermocoax (3,8 m) de 11 Ω , enroulée autour du réacteur et isolée avec une épaisse couche de laine de quartz compacte. A l'extérieur du réacteur, au niveau du lit catalytique, un thermocouple contrôlé par un régulateur PID Minicor 42 de Coreci à ± 1 °C est placé entre deux spires, en contact avec la paroi métallique du réacteur, afin d'obtenir une température dans le lit catalytique la plus proche de la température de consigne. L'effluent du réacteur se trouve vers le bas et entre dans un piège en inox de diamètre externe $\frac{1}{2}$ " qui permet de liquéfier la phase condensable. Un 2^{ème} indicateur de pression (sonde Keller avec un boîtier de contrôle West 8200) en aval du piège et finalement le flux gazeux arrive dans un dernier contrôleur de pression Brooks 5866 contrôlé par un boîtier électronique Brooks 0254, placé juste avant la partie analytique. Le micro-chromatographe est précédé d'un piège en inox à membrane (Genie Membrane Separator) permettant de condenser les phases afin de protéger les colonnes.

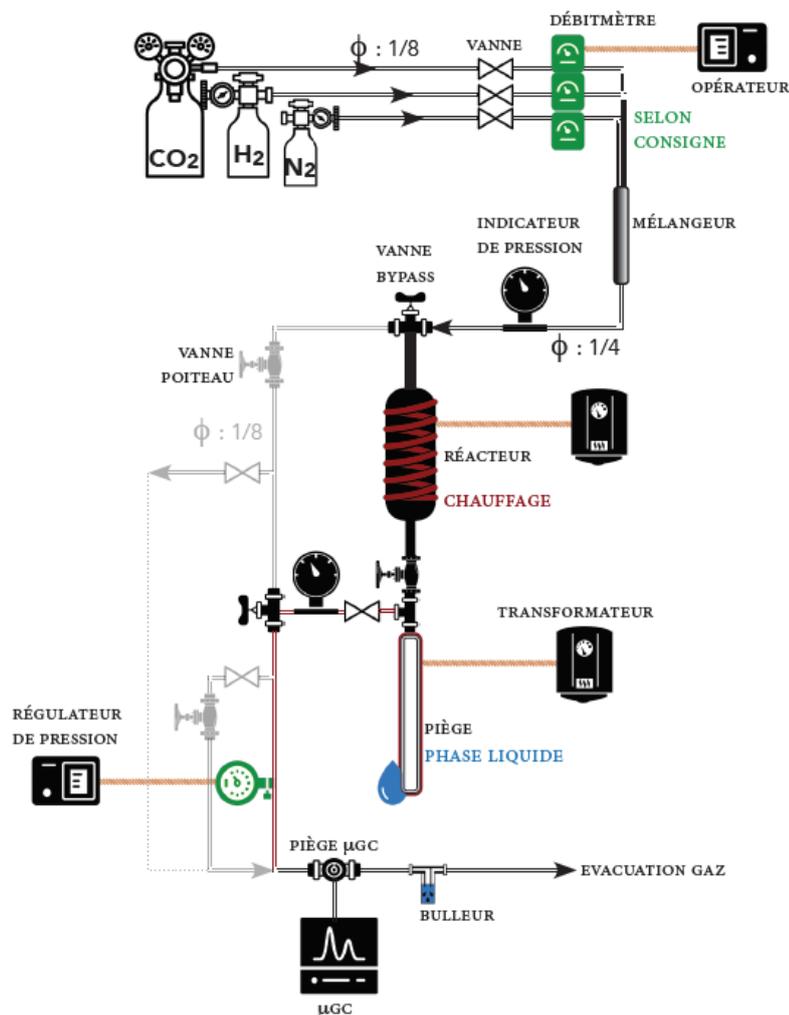


Figure 2-14 Schéma du montage réactionnel pour les tests catalytiques

Pour un test catalytique classique, le catalyseur en poudre de granulométrie 100-125 μm est placé dans le réacteur en inox sous forme de lit fixe entre deux morceaux de laine de quartz, le tout maintenu par une tige en quartz dans le réacteur, elle-même posée sur une grille en inox pour éviter tout mouvement du lit catalytique lors de variation de pression.

Pour déterminer la quantité de catalyseur à utiliser lors d'un test catalytique, une relation mettant en lien $d_{appcata}$, la densité apparente du catalyseur, Q_{total} le débit volumique de réactifs, m_{cata} la masse de catalyseur et VVH , la vitesse volumique horaire existe selon (2-6).

$$VVH = \frac{Q_{total} \times d_{appcata}}{m_{cata}} \quad (2-6)$$

Le réacteur est ensuite isolé et les différents débits réactionnels sont mesurés à l'aide d'un indicateur de débit Agilent ADM 1000. Le réacteur est mis sous pression d' H_2 jusqu'à atteindre la pression de travail de 50 bar. Le catalyseur est réduit sous un flux d' H_2 de 6,2 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ (STP) avec un chauffage de 1 $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ jusqu'à 300 $^\circ\text{C}$ suivi d'un palier de 12 h. Après la réduction, la température est abaissée à 100 $^\circ\text{C}$ puis le réacteur est purgé, toujours sous pression, avec les gaz réactionnels. Quand

les aires du micro-chromatographe sont stables, ce qui indique une purge complète du montage, la température est augmentée à 150 °C avec une rampe de 1 °C.min⁻¹. L'absence de réaction catalytique est vérifiée par une série de cinq analyses qui sont donc considérées comme blanc avant réaction. La température du réacteur est augmentée, toujours à 1 °C.min⁻¹, jusqu'à la température de réaction. Le moment où cette température est atteinte définit le temps 0 de réaction. Après une quarantaine d'heures de réaction, les composés condensables sont récupérés dans le piège à température ambiante. Pour cela, le réacteur est isolé du reste du montage à l'aide d'une vanne de réglage haute pression, puis le piège est dépressurisé et la phase liquide est pesée et analysée. Le piège est replacé sur le montage et la pression est réajustée à 50 bar. La température du réacteur est augmentée à la température suivante. A la fin du test catalytique, un autre blanc à 150 °C est réalisé pour contrôler la composition du mélange réactionnel et ainsi valider le test catalytique.

2-1-3-3) Conditions analytiques

L'effluent gazeux circule dans une ligne inox 1/8" chauffée jusqu'au micro-chromatographe en phase gazeuse Inficon 3000, équipé de deux modules : d'abord un module MS5A avec un backflush, une précolonne Poraplot U (3 m x 320 µm x 30 µm) et une colonne Molsieve (10 m x 320 µm x 30 µm) à 100 °C pour la séparation de l'hydrogène, l'azote, le méthane et le monoxyde de carbone (gaz vecteur : argon- 99,999 %, 33,0 psi). Puis un module PPQ avec un backflush, une précolonne poraplot Q (1 m x 320 µm x 10 µm) et une colonne Poraplot Q (8 m x 320 µm x 10 µm) à 60 °C pour la séparation des gaz légers (N₂, O₂, CO, CH₄, Ar), de CO₂ et finalement de MeOH (gaz vecteur : hélium-99,999 %, 19,0 psi). La détection se fait par conductivité thermique (TCD). Dans ces conditions d'analyse les temps de rétention sont : H₂ 23,5 s, N₂ 40,5 s, CH₄ 52,5 s, CO 70,5 s ; pic commun 23,0 s, CO₂ 29,0 s et MeOH 80,5 s.

Pendant le temps t de réaction à une température donnée, les produits gazeux sont analysés en ligne toutes les 30 min (Δt) aux différentes températures de réaction. Les produits condensés dans le piège, tels que l'eau et le méthanol, sont analysés après chaque température de réaction à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse Agilent 6890N. Ce chromatographe est équipé d'un injecteur, chauffé à 150 °C, d'une colonne Solgelwax de SGE Analyticals (60 m x 320 µm x 0,25 µm), chauffée à 70 °C pendant 2 min, puis un gradient de température de 10 °C.min⁻¹ jusqu'à 160 °C est appliqué (gaz vecteur : hélium 99,999 % 20,4 psi) et d'un détecteur à ionisation de flamme (FID) (chauffé à 250 °C). Pour l'analyse, une quantité connue (environ 0,5 g) de produit condensé est mélangée à une quantité connue (environ 0,05 g) de 1-propanol (étalon externe). Un volume de 1 µL est prélevé puis injecté et finalement séparé dans le chromatographe (temps de rétention du méthanol 6,38 min et du 1-propanol 7,40 min, dans ces conditions d'analyse). La quantité de méthanol dans l'échantillon liquide $m_{\text{MeOH,liq}}$ est calculée selon (2-7) :

$$m_{\text{MeOH,liq}} = m_{\text{PrOH}} \times \frac{A_{\text{MeOH}}}{A_{\text{PrOH}}} \times f_{\text{MeOH}} \quad (2-7)$$

Avec m_{PrOH} la masse de 1-propanol ajoutée, A_{MeOH} et A_{PrOH} les aires de méthanol et 1-propanol mesurées et $f_{\text{MeOH}} = 1,9$, le facteur de réponse du méthanol par rapport au 1-propanol. Comme l'eau n'est pas détectée avec le chromatographe, la quantité d'eau contenue dans l'échantillon

est déterminée par bilan matière en masse. La fraction massique de méthanol w_{MeOH} (hors 1-propanol) de méthanol dans l'échantillon est identique à celle de la phase liquide récupérée dans le piège $m_{piège}$, donc la masse totale de méthanol obtenue en phase liquide dans le piège $m_{MeOH,piège}$ peut s'écrire selon (2-8) :

$$m_{MeOH,piège} = w_{MeOH} \times m_{piège} \quad (2-8)$$

Le débit molaire de CO en sortie de réacteur, F_{CO} , est calculé à partir des aires de CO issues du micro-chromatographe en phase gaz selon (2-9).

$$F_{CO} = \frac{F_{N_2,SATP} \times A_{CO}}{V_{m,SATP} \times A_{N_2}} \times f_{CO} \quad (2-9)$$

Avec $F_{N_2,SATP}$ le débit molaire de l'azote, étalon interne, et $V_{m,SATP}$ le volume molaire à pression et température standard ($V_{m,SATP} = 24 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$), A_{CO} et A_{N_2} respectivement les aires de CO et de N_2 obtenues en chromatographie et f_{CO} le facteur de réponse de CO par rapport à CH_4 . Les facteurs de réponses ont préalablement été déterminés à l'aide d'une bouteille de gaz composée de H_2 , N_2 , CO, CH_4 et CO_2 en quantité connue, ici 20 % volumique. Le nombre total de moles de CO, n_{CO} , produit pendant le temps t est obtenu en faisant la somme sur les produits (2-10).

$$n_{CO} = \sum_0^t F_{CO}(t_i) \times \Delta t_i \quad (2-10)$$

Une faible quantité de MeOH qui correspond à sa pression de vapeur saturante est toujours observée en phase gaz. La quantité de méthanol sortant du réacteur et analysée en micro-chromatographie pendant le temps de réaction t , $n_{MeOH,gaz}$, est déterminée de la même manière que n_{CO} .

$$F_{MeOH} = \frac{Q_{N_2,SATP} \times A_{MeOH}}{V_{m,SATP} \times A_{N_2}} \times f_{MeOH} \quad (2-11)$$

Avec f_{MeOH} le facteur de réponse du méthanol pour un TCD issu de la littérature¹³⁶

$$n_{MeOH,gaz} = \sum_{i=t_0}^{t_{fin}} F_{MeOH}(t_i) \times \Delta t_i \quad (2-12)$$

On obtient finalement :

$$n_{MeOH,total} = n_{MeOH,gaz} + \frac{m_{MeOH,piège}}{M_{MeOH}} \quad (2-13)$$

Avec $n_{MeOH,total}$ le nombre de moles total de méthanol formé et M_{MeOH} la masse molaire du méthanol ($M_{MeOH} = 32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$).

¹³⁶ W.A. Dietz, *Esso Research and Engineering Compagny*, 1966

Les conversions de CO_2 , X_{CO_2} , et d' H_2 , X_{H_2} , sont des conversions moyennes, calculées sur toute la durée du test.

$$X_{\text{CO}_2} = 100 \% \times \frac{n_{\text{MeOH},\text{total}} + n_{\text{CO}}}{n_{\text{CO}_2\ \text{total}}} \quad (2-14)$$

$$X_{\text{H}_2} = 100 \% \times \frac{2 \times n_{\text{MeOH},\text{total}} + n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{H}_2\ \text{total}}} \quad (2-15)$$

Avec $n_{\text{CO}_2\ \text{total}}$ et $n_{\text{H}_2\ \text{total}}$ la quantité en moles de CO_2 et H_2 introduites dans le réacteur pendant le temps. Elles sont calculées de la façon suivante :

$$n_{\text{CO}_2\ \text{total}} = t\ (\text{h}) \times F_{\text{CO}_2\ \text{total}}\ (\text{mol} \cdot \text{h}^{-1}) \quad (2-16)$$

$$n_{\text{H}_2\ \text{total}} = t\ (\text{h}) \times F_{\text{H}_2\ \text{total}}\ (\text{mol} \cdot \text{h}^{-1}) \quad (2-17)$$

Avec t le temps de la réaction en heure et $F_{\text{CO}_2\ \text{total}}$ et $F_{\text{H}_2\ \text{total}}$ le débit molaire de CO_2 et H_2 en $(\text{mol} \cdot \text{h}^{-1})$.

Les sélectivités en MeOH, S_{MeOH} , et en CO, S_{CO} , sont calculées uniquement à partir des produits carbonés formés.

$$S_{\text{MeOH}} = 100 \% \times \frac{n_{\text{MeOH},\text{total}}}{n_{\text{MeOH},\text{total}} + n_{\text{CO}}} \quad (2-18)$$

$$S_{\text{CO}} = 100 \% \times \frac{n_{\text{CO}}}{n_{\text{MeOH},\text{total}} + n_{\text{CO}}} \quad (2-19)$$

La productivité en méthanol, en gramme de méthanol par kilogramme de catalyseur et par heure, a été calculée de la façon suivante, à partir de la masse totale de méthanol obtenue, de la masse de catalyseur utilisée m_{cata} lors des tests et du temps t de réaction :

$$P_{\text{MeOH}} = \frac{m_{\text{MeOH},\text{total}}}{m_{\text{cata}} \times t} \quad (2-20)$$

2-1-3-4) Résultats catalytiques

Les cinq catalyseurs synthétisés avec un rapport ZnO/ZrO_2 différents, ont tous été testés lors de l'hydrogénation de CO_2 en méthanol. Les tests catalytiques sont réalisés à 50 bar, entre 240 et 300 °C avec une vitesse volumique horaire (VVH) de 10 000 h^{-1} .

Les résultats catalytiques obtenus pour les cinq catalyseurs de rapports ZnO/ZrO_2 différents sont présentés dans le *tableau 2-5*.

Développement de catalyseurs pour la synthèse de méthanol

Tableau 2-5 : Résultats des tests catalytiques à 50 bar et 10 000 h⁻¹ pour les catalyseurs CZZ

Catalyseur (Masse de cata)	T (°C)	Conversion CO ₂ (%)	Conversion H ₂ (%)	Sel MeOH (%)	Rendement MeOH (%)	Prod MeOH (g.kg _{cata} ⁻¹ .h ⁻¹)
CZZ _{100/0} (76,8 mg)	240	9,1	4,3	42	3,8	281
	260	15,4	6,8	33	5,1	378
	280	21,2	8,7	28	5,9	435
	300	24,6	9,1	21	5,2	380
CZZ _{66/34} (122,4 mg)	240	13,7	7,2	50	6,9	314
	260	19,6	9,4	50	9,8	453
	280	22,2	10,0	34	7,5	346
	300	24,0	9,6	22	5,3	248
CZZ _{50/50} (201,6 mg)	240	/	/	/	/	/
	260	17,2	7,5	39	6,7	189
	280	21,9	10,1	37	8,1	230
	300	24,0	9,8	28	6,6	188
CZZ _{34/66} (232,8 mg)	240	14,3	7,3	45	6,5	159
	260	23,6	11,0	45	10,7	261
	280	25,4	10,9	36	9,1	223
	300	/	/	/	/	/
CZZ _{0/100} (276,0 mg)	240	13,2	7,0	53	7,0	145
	260	18,6	9,0	43	8,0	167
	280	23,2	9,6	29	6,7	139
	300	25,7	10,1	22	5,7	115
Thermo	240	33,4	22,4	80	26,8	/
	260	30,5	17,8	64	19,4	/
	280	29,5	14,3	44	13,0	/
	300	30,1	11,9	27	8,1	/

Le tableau résume les différentes valeurs de conversions, de sélectivité en méthanol ainsi que le rendement et la productivité en méthanol par masse de catalyseur. Toutes ces valeurs seront détaillées dans les figures suivantes.

Les conversions de chaque catalyseur augmentent avec la température de réaction et tendent vers les valeurs thermodynamiques. La sélectivité en MeOH baisse rapidement de 240 à 300 °C. Le rendement en méthanol ainsi que la productivité en méthanol par masse de catalyseur augmentent jusqu'à 260-280 °C pour diminuer à nouveau à 300 °C.

Le catalyseur CZZ_{100/0} présente la conversion de CO₂ la plus faible (9,4 % à 240 °C). L'ajout de ZrO₂ dans le support permet d'augmenter cette conversion, passant ainsi à environ 14 % pour les catalyseurs CZZ_{66/34} et CZZ_{34/66} à la même température. Les catalyseurs CZZ_{66/34} et CZZ_{34/66} présentent également les meilleures conversions d'H₂ à 240 °C avec 7,2 et 7,3 %. Ces conversions augmentent avec la température et se rapprochent des valeurs thermodynamiques pour chaque catalyseur vers 300 °C (environ 25 % pour le CO₂ et 10 % pour H₂) (figure 2-15).

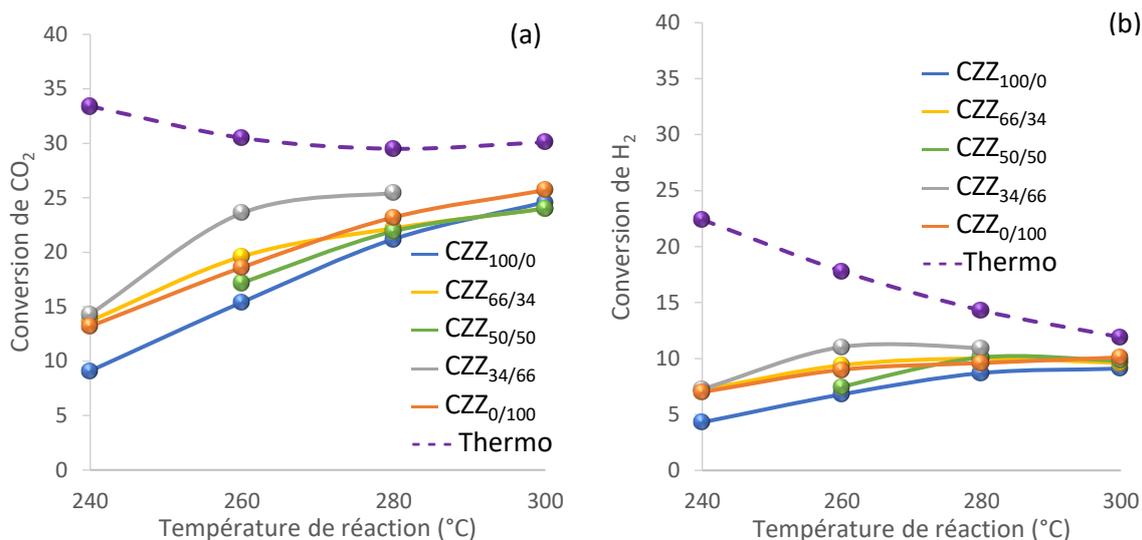


Figure 2-15 (a) Conversion de CO₂ et (b) de H₂ à 50 bar et 10 000 h⁻¹ pour les catalyseurs CZZ

La sélectivité en méthanol est également augmentée avec l'ajout de ZrO₂ dans le support du catalyseur, passant ainsi de 33 % pour CZZ_{100/0} à 50 % à isoconversion de CO₂ pour les catalyseurs CZZ_{66/34} et CZZ_{34/66}. La comparaison des sélectivités en méthanol à isoconversion de CO₂ (figure 2-16) indique que le catalyseur CZZ_{66/34} présente la meilleure sélectivité à isoconversion de CO₂ (50 % de sélectivité en MeOH à 14 % de conversion de CO₂).

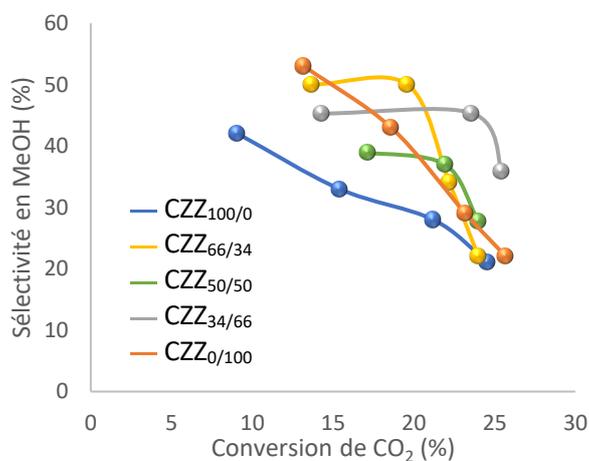


Figure 2-16 Sélectivité en MeOH en fonction de la conversion de CO₂ pour les catalyseurs CZZ

Les rendements en méthanol sont présentés dans le tableau 2-5. Lorsque ZnO est progressivement substitué par ZrO₂ dans le support du catalyseur, le rendement augmente jusqu'à atteindre un maximum à 10,7 % pour le catalyseur CZZ_{34/66} à 260 °C. Cependant lorsque la totalité de ZnO est substituée par ZrO₂, le rendement diminue pour le catalyseur CZZ_{0/100}. Cela indique que la présence conjointe de ZnO et ZrO₂ dans le support du catalyseur est nécessaire et permet d'améliorer les performances catalytiques.

Finalement, ce n'est pas le catalyseur avec la plus grande surface de cuivre métallique qui présente les meilleures performances catalytiques. Lorsque les performances catalytiques sont

évaluées en productivité en méthanol par masse de catalyseur ($\text{g}_{\text{MeOH}} \cdot \text{kg}_{\text{Cata}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) (figure 2-17), l'effet de la substitution progressive de ZnO par ZrO_2 est plus marqué. En effet, lorsque la teneur en ZrO_2 augmente dans le support du catalyseur, la productivité en méthanol diminue assez rapidement. Une exception est observée pour le catalyseur CZZ_{66/34}. Ainsi ce catalyseur présente la meilleure productivité, $453 \text{ g}_{\text{MeOH}} \cdot \text{kg}_{\text{Cata}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ à $260 \text{ }^\circ\text{C}$. Lorsque la teneur en ZrO_2 dépasse 34 % massique dans le support, la productivité en méthanol par masse de catalyseur diminue et atteint $167 \text{ g}_{\text{MeOH}} \cdot \text{kg}_{\text{Cata}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ à $260 \text{ }^\circ\text{C}$.

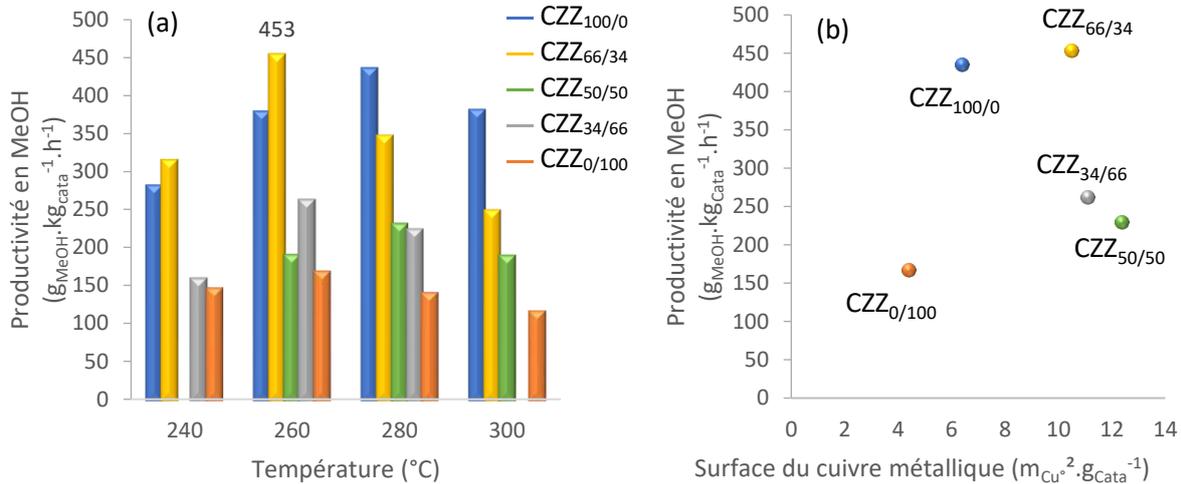


Figure 2-17 Productivité en MeOH par masse de catalyseur en fonction de (a) la température et de (b) surface de cuivre métallique à 50 bar et $10\,000 \text{ h}^{-1}$ pour les catalyseurs CZZ

Finalement, en traçant la productivité en méthanol en fonction de la surface de cuivre métallique (figure 2-17(b)), aucune relation de proportionnalité entre ces deux grandeurs semble exister. Ceci indique qu'il y a également un effet de composition du support du catalyseur pour la synthèse de méthanol par hydrogénation de CO_2

2-1-4) Bilan : modification du couple ZnO/ ZrO_2

La substitution progressive de ZnO par ZrO_2 dans le support des catalyseurs CZZ a permis de voir l'effet de la présence de ZrO_2 sur le catalyseur, aussi bien sur les caractéristiques physicochimiques qu'au niveau des performances catalytiques pour la synthèse de méthanol à partir de CO_2 .

Lors de cette substitution progressive, la densité apparente des catalyseurs, ainsi que la surface spécifique et la température de réduction de CuO augmentent avec la teneur en ZrO_2 . Différentes interactions CuO-support se sont formées lors de l'ajout de ZrO_2 .

La surface de cuivre est faible pour les catalyseurs composés d'un seul oxyde (respectivement $6,4$ et $4,4 \text{ m}_{\text{Cu}}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ avec ZnO et ZrO_2) dans le support, mais augmente fortement avec la présence conjointe de ZnO et ZrO_2 dans le support (jusqu'à $12,4 \text{ m}_{\text{Cu}}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour CZZ_{50/50}). La zircone seule n'a pas d'impact sur la dispersion du cuivre métallique mais il est nécessaire d'avoir une interaction entre ZnO et ZrO_2 pour augmenter cette surface.

Tous ces catalyseurs ont été testés lors de l'hydrogénation de CO_2 en méthanol et le catalyseur $\text{CZZ}_{66/34}$ (37,5 % m CuO, 41,5 % m ZnO et 21,0 % m ZrO_2) a présenté une productivité en méthanol par masse de catalyseur optimale ($453 \text{ g}_{\text{MeOH}} \cdot \text{kg}_{\text{Cata}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ à 260 °C avec une sélectivité en méthanol de 50 % à 19,6 % de conversion de CO_2).

Cependant, une trop forte teneur en ZrO_2 dans le support du catalyseur fait chuter la productivité en méthanol et finalement, ce n'est pas le catalyseur avec la plus grande surface active de cuivre métallique qui présente les meilleures performances catalytiques ($230 \text{ g}_{\text{MeOH}} \cdot \text{kg}_{\text{Cata}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ à 280 °C et 37 % de sélectivité en MeOH à 22 % de conversion de CO_2 pour $\text{CZZ}_{50/50}$).

La présence conjointe de ZnO et ZrO_2 au sein du support du catalyseur à base de cuivre est nécessaire pour permettre de meilleures performances catalytiques. Il semble donc y avoir une synergie entre ces trois oxydes dans le catalyseur, permettant d'augmenter les performances catalytiques pour la synthèse de méthanol par hydrogénation de CO_2 .

C'est donc de catalyseur de composition $\text{CZZ}_{66/34}$ qui a été choisie dans la suite de ces travaux. Une synthèse de catalyseur à plus grande échelle a été réalisée. Cette synthèse a également permis d'étudier l'effet de l'échelle de la synthèse du catalyseur sur les performances catalytiques. Ces résultats seront exposés dans la section suivante.

2-2) Augmentation de l'échelle de synthèse

Dans le cadre d'une collaboration avec l'équipe de Guy De Weireld de l'Université de Mons en Belgique, le catalyseur de composition optimale déterminée dans la partie précédente ($\text{CZZ}_{66/34}$) a été produit à plus grande échelle pour permettre de synthétiser environ 100 g de catalyseur frais (contre 4 g habituellement). La synthèse du catalyseur a été réalisée en coprécipitation à pH constant, de la même manière que précédemment.

La production, les caractéristiques physicochimiques ainsi que les tests catalytiques seront présentés. Ce catalyseur « grande échelle » sera d'abord testé à l'échelle du laboratoire dans un micro pilote et il sera à l'avenir, testé sur une plus grande quantité à l'échelle pilote à l'Université de Mons. Ce catalyseur, nommé $\text{CZZ}_{66/34-GE}$ (GE pour grande échelle) est comparé au catalyseur $\text{CZZ}_{66/34}$ réalisé à plus petite échelle, nommé $\text{CZZ}_{66/34-PE}$ (PE pour petit échelle) dans cette partie. Les tests catalytiques ont été réalisés à 50 bar à isomasse de catalyseur.

2-2-1) Production grande échelle

Les différentes étapes de synthèse pour la production de ce catalyseur sont identiques à la préparation petite échelle présentée en précédemment. La différence ici est que l'agent coprécipitant n'est plus le carbonate de sodium (Na_2CO_3) mais le carbonate d'ammonium ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$). L'étape qui va clairement poser un problème dans cette synthèse est la filtration ainsi que le lavage du précipité qui est une étape essentielle pour supprimer les résidus de sodium qui peuvent avoir un effet néfaste sur

l'hydrogénation de CO₂ en méthanol.^{96,101,102} La présence de sodium résiduel, due à un mauvais lavage des précurseurs, diminue la conversion de CO₂ et donc la formation de méthanol sur des catalyseurs à base de CuO et ZnO. Dans le cas de la production grande échelle, il n'est pas possible de laver le précurseur de la même façon que le catalyseur petit échelle. C'est pourquoi le carbonate d'ammonium est utilisé, car tous les résidus seront dégradés lors du séchage et de la calcination du catalyseur.

Pour la préparation de 120 g de catalyseur frais, une solution de Cu(NO₃)₂ · 3 H₂O (0,57 mol, 142,29 g), Zn(NO₃)₂ · 6 H₂O (0,61 mol, 184,30 g) et ZrO(NO₃)₂ · 6 H₂O (0,21 mol, 70,14 g) est préparée en dissolvant ces sels dans environ 1400 mL d'eau distillée chauffée entre 60-65 °C pour avoir une solution de 1,0 mol.L⁻¹ en cations métalliques (pH = 0,8). Une deuxième solution à 1,6 mol.L⁻¹ de (NH₄)₂CO₃ · 1 H₂O (1,33 mol, 152,0 g, pH = 9,2) est préparée et le pH de cette solution est préalablement ajusté avec de l'ammoniaque concentré (30 % massique), pour que le mélange des deux solutions ait un pH égal à 6,3, tout en ayant le bon rapport carbonates/nitrates égale à 1,1 permettant d'obtenir léger excès de carbonates et ainsi précipiter la totalité des cations métalliques. Le pH et la température sont contrôlés pendant la réaction à l'aide d'un testeur de pH étanche HANNA instrument HI-207. Ces solutions (14 burettes de 50 mL de nitrate et 14 burettes de 35 mL de carbonates) sont ajoutées goutte à goutte dans 300 mL d'eau distillée à pH = 6,3 et entre 60-65 °C simultanément. L'ajout de ces deux solutions dure environ 5 h. Le pH est proche de 6,3 pendant à la fin de l'addition des solutions. A la fin de l'ajout, 1 L d'eau distillée à pH = 6,3 est chauffé et ajouté dans le réacteur car l'agitation est difficile. Après mûrissement (agitation et chauffage) de 24 h, le pH de la solution est d'environ 7. Ce précipité est ensuite filtré et lavé avec de l'eau distillée chauffée à 65 °C. Le lavage est stoppé quand la conductivité des eaux de lavage est environ 120 µS.cm⁻¹ mesurée avec un conductimètre VWR CO 3100L. Le précipité est ensuite séché à 100 °C pendant 30 h. Le solide bleu clair ainsi obtenu est, par la suite, calciné à 400 °C pendant 4 h avec une rampe de température de 2 °C.min⁻¹. Le solide obtenu (111 g, rendement 94 %) est caractérisé et tamisé à une granulométrie de 100-125 µm pour les tests catalytiques.

Problèmes rencontrés :

Lors de la pesée du carbonate d'ammonium, le degré d'hydratation a été sous-estimé, le composé supposé anhydre, contenait une molécule d'eau : (NH₄)₂CO₃ · 1 H₂O¹³⁷. La concentration en carbonate d'ammonium est donc sous-estimée, 1,40 mol.L⁻¹ au lieu de 1,60 mol.L⁻¹ et le rapport carbonates/nitrates est également sous-estimé : 0,95 au lieu de 1,10. Les nitrates métalliques sont donc le réactif limitant et une baisse de la quantité de catalyseur final est à prévoir (114 g au lieu de 120 g).

Une autre erreur a été commise et concerne la préparation de la solution de carbonate. En effet, lors de la basification de la solution avec de l'ammoniaque, pour obtenir une solution de carbonate d'ammonium d'un pH de 9,7 (supérieur au $pK_a_{NH_4^+/NH_3} = 9,25$), l'ammoniaque est présent en solution et n'est pas sous forme protonée (NH₄⁺) et une complexation du Cu²⁺ en solution est possible sous forme de [Cu(NH₃)_x(H₂O)_y]²⁺ d'où la couleur bleue foncée des eaux mères, plus foncée que la solution de nitrate métallique initiale. Après évaporation des eaux mères puis calcination du

¹³⁷ Handbook of Chemistry and Physics, 1967, 47

précipité bleu translucide obtenu, il s'avère que, d'après une analyse par diffraction des rayons X, le produit obtenu semble être uniquement de l'oxyde de cuivre et risque de modifier la composition finale du catalyseur.

2-2-2) Caractérisations physico-chimiques des catalyseurs

Dans cette section, les deux catalyseurs CZZ_{66/34-PE} et CZZ_{66/34-GE} (de composition identique) sont comparés, au niveau des caractérisations physico-chimiques.

L'analyse élémentaire pour déterminer les teneurs massiques (%) des deux catalyseurs a été réalisée, et les résultats sont présentés dans le *tableau 2-6*. Ces analyses ont été réalisées par fluorescence des rayons X avec un spectromètre SPECTRO XEPOS équipé d'un tube à rayons X de 50 W pour exciter les échantillons. Les mesures ont été effectuées dans une atmosphère inerte d'hélium.

Tableau 2-6 Teneurs massique (%) des catalyseurs CZZ_{66/34-PE} et CZZ_{66/34-GE} obtenues par analyse élémentaire par XRF

Catalyseurs	CuO	ZnO	ZrO ₂
CZZ_{66/34-PE}	39,8	34,3	25,9
CZZ_{66/34-GE}	39,6	39,7	20,7
Théorique	37,5	41,5	21,0

*Analyses réalisées par Elisa Silva Gomes du Laboratoire de Réactivité de Surface (UMR 7197) à l'Université Pierre et Marie Curie, à Paris.

Dans les deux catalyseurs, la teneur massique en CuO est similaire et proche de la valeur théorique. Cependant, pour le catalyseur CZZ_{66/34-PE}, les teneurs massiques en ZnO et ZrO₂ s'éloignent de la valeur théorique, avec 34,3 % de ZnO et 25,9 % de ZrO₂ contre 41,5 et 21,0 % théorique. Il semblerait qu'une partie des oxydes ne soit pas complètement précipitée et affecte la composition finale du catalyseur. Les teneurs massiques du catalyseur CZZ_{66/34-GE}, sont très proches des valeurs théoriques.

Dans le *tableau 2-7* est présenté un résumé des caractérisations physicochimiques effectuées pour les deux catalyseurs permettant voir l'influence de la taille de l'échelle de préparation du catalyseur.

Tableau 2-7 Résumé des caractérisations physicochimiques des catalyseurs CZZ_{66/34-PE} et CZZ_{66/34-GE}

Catalyseurs	d _{appCata} (100-125 μm)	S _{BET} ^a	Taille des cristallites (nm) ^b		T red ^c (°C)	Conso H ₂ (mmol _{H2} ·g _{Cata} ⁻¹)	% réductibilité (exp)	S _{Cu} ^e
			CuO	ZnO				
CZZ _{66/34-PE}	0,51	79	10	10	212	4,49	90	10,5
CZZ _{66/34-GE}	0,70	73	9	9	217	4,91	99	11,8

a : Surface spécifique du catalyseur (m²·g_{Cata}⁻¹) déterminée par physisorption d'azote

b : Taille des cristallites obtenue par DRX (nm)

c : Température de réduction du catalyseur (°C) déterminée par TPR

d : Réductibilité expérimentale (%) calculée à partir des teneur massique en cuivre métallique obtenue par ICP

e : Surface de cuivre métallique (m_{Cu}²·g_{Cata}⁻¹) obtenue par chimisorption de N₂O

La densité apparente du catalyseur CZZ_{66/34-GE} est supérieure à la densité apparente de CZZ_{66/34-PE} (0,70 contre 0,51). Les mesures de physisorption d'azote indiquent que les surfaces spécifiques sont proches pour les deux catalyseurs, avec 79 et 73 m².g⁻¹ respectivement pour CZZ_{66/34-PE} et CZZ_{66/34-GE}. Les tailles des cristallites (CuO et ZnO) déterminées par DRX ne sont pas très différentes, avec environ 9 nm pour CZZ_{66/34-PE} et 10 nm pour CZZ_{66/34-GE}. La température de réduction de CuO est proche pour les deux catalyseurs avec une température de 217 °C pour le catalyseur CZZ_{66/34-PE} et 212 °C pour CZZ_{66/34-GE}. La réductibilité des catalyseurs a été déterminée à partir de la teneur massique expérimentale en CuO et montre que le catalyseur produit à petite échelle présente une réductibilité de 90 % par rapport à CZZ_{66/34-GE} qui présente une réductibilité totale. Finalement, la surface de cuivre métallique a révélé que CZZ_{66/34-GE} présente une surface de cuivre métallique de 11,8 m_{Cu}².g⁻¹ contre 10,5 m_{Cu}².g⁻¹ pour le catalyseur CZZ_{66/34-PE}.

Finalement, la morphologie des deux catalyseurs CZZ_{66/34-PE} et CZZ_{66/34-GE} a été étudiée à l'aide de la microscopie électronique à balayage, présentée dans la *figure 2-18*. La morphologie du catalyseur produit à petite échelle, CZZ_{66/34-PE} et à grande échelle, CZZ_{66/34-GE} est similaire. Dans les deux cas une morphologie compacte et granuleuse est observée.

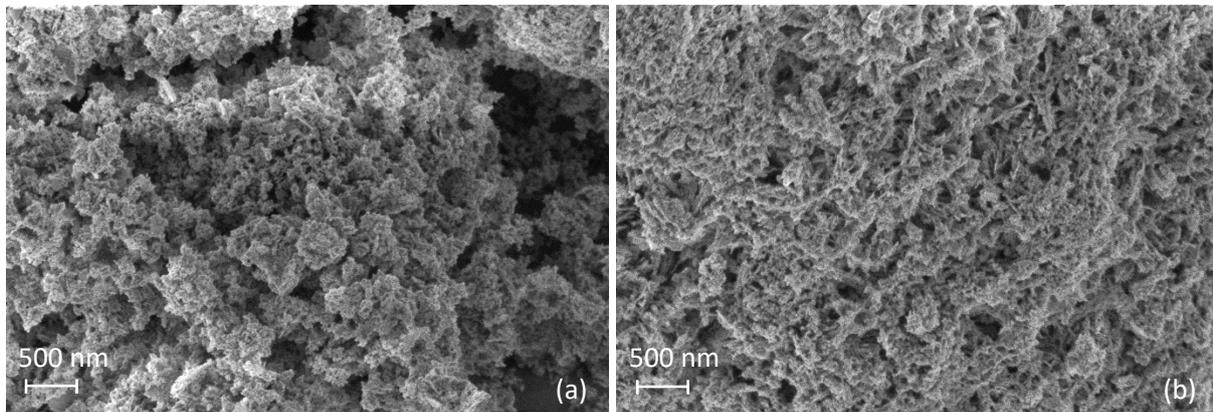


Figure 2-18 Images de microscopie électronique à balayage pour les catalyseurs (a) CZZ_{66/34-PE} et (b) CZZ_{66/34-GE}

Les catalyseurs CZZ_{66/34-PE} et CZZ_{66/34-GE} présentent des caractéristiques structurales similaires. L'augmentation d'échelle de la production de catalyseur ne semble pas affecter ces caractérisations.

2-2-3) Activités catalytiques

Les résultats catalytiques de CZZ_{66/34-PE} et CZZ_{66/34-GE} sont présentés ci-après. Ils ont été réalisés sur le même montage réactionnel que précédemment, à 50 bar à une température comprise entre 240 et 300 °C. Les tests catalytiques sont réalisés à isomasse (48,0 mg de catalyseur) dilués dans du carbure de silicium (SiC). Ce diluant est un bon conducteur de chaleur et permet d'éviter les points chauds au sein du réacteur, ce qui a pour but d'éviter la désactivation du catalyseur par frittage de la phase active et permet également d'éviter d'atteindre les valeurs thermodynamiques. Comme la densité des deux catalyseurs ne sont pas identiques, les vitesses volumiques horaires (VVH) sont différentes. Le catalyseur CZZ_{66/34-PE} est testé avec une VVH de 25 000 h⁻¹ et 35 000 h⁻¹ pour CZZ_{66/34-GE}.

La conversion de CO_2 est légèrement inférieure pour le catalyseur $\text{CZZ}_{66/34\text{-PE}}$ comparée à $\text{CZZ}_{66/34\text{-GE}}$ passant ainsi de 6,9 à 22,7% pour $\text{CZZ}_{66/34\text{-PE}}$ contre 7,6 à 24,5 % pour $\text{CZZ}_{66/34\text{-GE}}$. La conversion de H_2 présente la même tendance.

Les catalyseurs $\text{CZZ}_{66/34\text{-PE}}$ et $\text{CZZ}_{66/34\text{-GE}}$ présentent un rendement en méthanol similaire. Le rendement optimal à 280 °C pour les deux réactions, avec 6,7 % pour $\text{CZZ}_{66/34\text{-PE}}$ et 7,2 % pour $\text{CZZ}_{66/34\text{-GE}}$.

Finalement, dans la *figure 2-19* sont présentées les productivités en méthanol des deux catalyseurs.

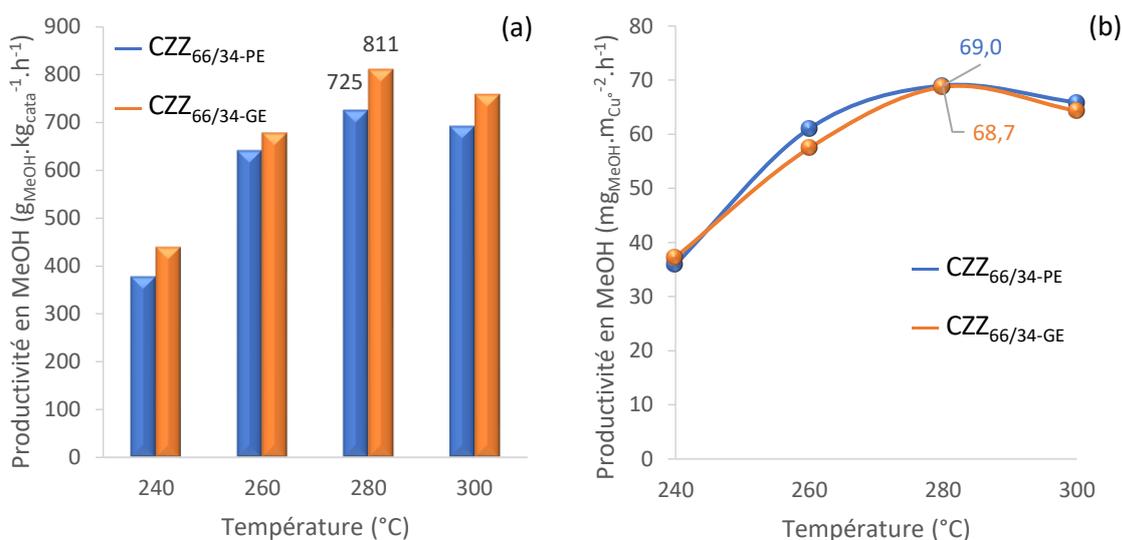


Figure 2-19 Productivité en méthanol par (a) masse de catalyseur et par (b) surface de cuivre métallique à isomasse à 50 bar en fonction de la température de réaction pour les catalyseurs $\text{CZZ}_{66/34\text{-PE}}$ et $\text{CZZ}_{66/34\text{-GE}}$

Dans la *figure 2-19(a)* est présentée la productivité en méthanol par masse de catalyseur en fonction de la température de réaction. Le catalyseur produit à « grande échelle », $\text{CZZ}_{66/34\text{-GE}}$ présente une productivité en méthanol légèrement supérieure au catalyseur « petite échelle », $\text{CZZ}_{66/34\text{-PE}}$ atteignant 811 $\text{g}_{\text{MeOH}} \cdot \text{kg}_{\text{Cata}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ contre 725 $\text{g}_{\text{MeOH}} \cdot \text{kg}_{\text{Cata}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ pour le catalyseur $\text{CZZ}_{66/34\text{-PE}}$ à 280 °C. Cette différence peut être expliquée par la VVH qui est plus élevée pour le catalyseur $\text{CZZ}_{66/34\text{-GE}}$ avec une VVH de 35 000 h^{-1} contre 25 000 h^{-1} pour $\text{CZZ}_{66/34\text{-PE}}$. D'après la *figure 2-19(b)* qui montre la productivité en méthanol par surface de cuivre métallique, les deux catalyseurs présentent la même activité intrinsèque, atteignant 69,0 $\text{mg}_{\text{MeOH}} \cdot \text{m}_{\text{Cu}}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$. Cette activité intrinsèque similaire indique que l'échelle de synthèse, au niveau macroscopique, n'a pas d'influence sur les performances du catalyseur.

2-2-4) Bilan : grande échelle

L'objectif de cette section était d'étudier l'influence de l'augmentation de la taille de l'échelle de production d'un catalyseur sur les caractéristiques physicochimiques ainsi que sur les performances

catalytiques lorsque celui-ci est produit à grande échelle (production supérieure à 100 g de catalyseur frais) dans le cadre d'une collaboration avec l'Université de Mons pour permettre de tester un catalyseur à l'échelle pilote.

Les différentes méthodes de caractérisation ont démontré que le catalyseur produit à grande échelle comporte plusieurs similitudes avec le catalyseur produit à l'échelle du laboratoire (4 g de catalyseurs frais). En effet, la surface spécifique est similaire entre ces deux catalyseurs (79 et 73 $\text{m}^2 \cdot \text{g}_{\text{Cata}}^{-1}$). La taille des cristallites est proche pour les deux matériaux catalytiques (environ 9-10 nm). La morphologie des deux catalyseurs est granuleuse et compacte. Les températures de réduction sont similaires (212 °C pour CZZ_{66/34-PE} et 217 °C pour CZZ_{66/34-GE}). D'après les analyses de fluorescence X, la teneur massique en CuO est identique dans les deux catalyseurs, mais le rapport ZnO/ZrO₂ est plus faible pour le catalyseur synthétisé à petite échelle. La surface de cuivre métallique a présenté une différence avec 10,5 et 11,8 $\text{m}^2_{\text{Cu}} \cdot \text{g}^{-1}$ respectivement pour CZZ_{66/34-PE} et CZZ_{66/34-GE}. De légères différences ont été observées au niveau de la densité apparente du catalyseur, avec une valeur plus élevée pour le catalyseur synthétisé à grande échelle (0,51 contre 0,70).

Finalement, lors des tests catalytiques à isomasse, les conversions, le rendement et productivités en méthanol similaires, avec une activité intrinsèque des catalyseurs identiques, atteignant 69 $\text{mg}_{\text{MeOH}} \cdot \text{m}_{\text{Cu}}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$. Ces performances indiquent que l'augmentation de l'échelle de production de catalyseur, n'affecte pas les performances du catalyseur. Ce catalyseur sera testé à l'avenir à l'Université de Mons en Belgique dans un réacteur pilote.

2-3) Conclusion

Dans ce chapitre, les catalyseurs de compositions CuO-ZnO-ZrO₂ qui ont été produit par coprécipitation classique en batch, caractérisés et finalement testés, ont montré une bonne activité pour l'hydrogénation de CO₂ en méthanol.

L'effet du couple ZnO/ZrO₂ dans le support du catalyseur a été étudié. Ces catalyseurs ont été réalisés en coprécipitation classique en batch en substituant progressivement ZnO par ZrO₂ dans le support. Les résultats ont montré que le support du catalyseur joue un rôle important dans la réaction et il est nécessaire d'obtenir la présence conjointe de CuO, ZnO et ZrO₂ pour acquérir les meilleures performances catalytiques grâce à cette synergie.

Le catalyseur qui a montré les meilleures performances est composé de 30 % massique de cuivre métallique et d'un support de ZnO et ZrO₂, ayant un rapport massique de 66/34. Il permet d'avoir une productivité en méthanol de 435 $\text{g}_{\text{MeOH}} \cdot \text{kg}_{\text{Cata}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ à 10 000 h^{-1} et 725 $\text{g}_{\text{MeOH}} \cdot \text{kg}_{\text{Cata}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ à 25 000 h^{-1} à 50 bar.

Ce catalyseur a par la suite été synthétisé à plus grande échelle dans le but de le tester à l'avenir sur un montage pilote mais également pour étudier l'influence sur l'échelle de synthèse. Cette étude a montré qu'il n'y avait pas de différence sur les caractérisations ni sur les performances catalytiques et donc que l'augmentation de la taille de la synthèse n'influence pas les performances catalytiques.

Cependant, même si l'augmentation de l'échelle de synthèse ne modifie pas les caractéristiques du catalyseur, la synthèse en batch ne permet pas d'avoir un catalyseur homogène comme l'a montré la microscopie électronique à transmission. Ce gradient de composition est dû au gradient de concentration et de pH lors de la synthèse en batch. Or, une meilleure homogénéité des trois oxydes dans le catalyseur devrait permettre d'améliorer les performances du catalyseur.

Ainsi, dans les chapitres suivants, la taille de l'échelle de production de catalyseur sera réduite, afin de restreindre la taille de la zone de coprécipitation, pour diminuer ces gradients de concentration et de pH. Un nouveau type de synthèse sera développé, où la taille de la zone de coprécipitation sera mieux gérée. Ainsi, il sera envisageable de modifier de façon contrôlée les paramètres de synthèse et les effets ne seront pas « dissimulés » derrière l'hétérogénéité du catalyseur.

CHAPITRE 3

ÉTUDE DE LA COPRECIPITATION EN BATCH ET EN SYSTEME MICROFLUIDIQUE

3. Etude de la coprécipitation en batch et en système microfluidique

Le chapitre précédent a permis de montrer l'effet du support en substituant progressivement ZnO par ZrO₂ dans le catalyseur pour la synthèse de méthanol. Au sein du catalyseur, il était nécessaire d'avoir un support composé à la fois de ZnO et ZrO₂ pour améliorer les performances catalytiques. En ayant une présence conjointe de ces deux oxydes dans le support du catalyseur, le cuivre métallique est mieux dispersé et présente de meilleures performances catalytiques. Le catalyseur le plus performant a ensuite été produit à plus grande échelle et les caractérisations ainsi que les performances du catalyseur n'ont pas été dégradées.

Si à l'échelle macroscopique, aucun changement n'est observé, qu'en est-il de l'échelle microscopique ? Un nouveau type de préparation, la coprécipitation continue assistée par un système microfluidique, a été développé au laboratoire pour cette étude. Cette méthode de préparation permet de réduire très fortement la taille de la zone de coprécipitation tout en contrôlant d'une meilleure façon les conditions de synthèse.

Les travaux de ce chapitre vont permettre d'expliquer de façon plus précise les phénomènes qui se produisent lors de la diminution significative de la taille de l'échelle et de la taille de la zone de coprécipitation lors de la production de catalyseur. Les interactions entre les trois différents oxydes seront également étudiées par la préparation et la caractérisation de matériaux simples, binaires et ternaires. Ces matériaux ont été préparés à la fois de manière classique (batch) de la même manière qu'au *chapitre 2* et à l'aide du système microfluidique. Ces précurseurs avant calcination seront caractérisés par analyse thermogravimétrique (ATG) et DRX. Les oxydes obtenus après calcination de ces précurseurs ont été caractérisés par BET, TPR, chimisorption de N₂O et microscopie électronique.

3-2) Préparation par coprécipitation en continu en système microfluidique

Synthèse microfluidique :

La coprécipitation en continu a été réalisée à l'aide d'un système microfluidique présenté schématiquement sur la *figure 3-1*. Elle a été développée par l'équipe de Christophe Serra¹³⁸⁻¹⁴¹ de l'Institut Charles Sadron (ICS) à Strasbourg pour la synthèse contrôlée de polymères et a été modifiée au laboratoire pour permettre la production de matériaux catalytiques.

¹³⁸ C. Serra, *et al.*, *Langmuir*, **2007**, 23, 7745-50

¹³⁹ M. Bouquey, *et al.*, *Chem. Eng. J.*, **2007**, 135, 1, 93-98.

¹⁴⁰ F. Bally, C. *et al.*, *Chem. Eng. Sci.*, vol. **2011**, 66, 7, 1449-1462.

¹⁴¹ Y.-T. Yang, *et al.*, *Adv. Powder Technol.*, **2015**, 26, 1, 156-162.

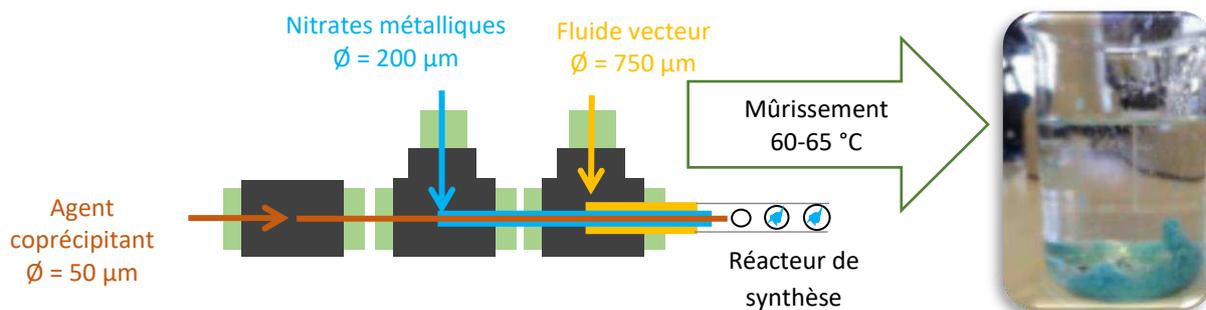


Figure 3-1 Schématisation de la coprécipitation en continu à l'aide d'un système microfluidique

Le système microfluidique permet de synthétiser entre 50 et 100 mg de catalyseur par heure. Il est réalisé de la manière suivante : un capillaire central en silice fondue (d_{int} 50 μm et d_{ext} 150 μm) contenant une solution à 1,6 mol.L⁻¹ de carbonate de sodium est au centre d'un deuxième capillaire de plus gros diamètre (d_{int} 200 μm et d_{ext} 365 μm) contenant une solution de nitrates métalliques à 1,0 mol.L⁻¹ de cations métalliques (mélange de nitrate de cuivre, nitrate de zinc et oxynitrate de zirconium). Les solutions circulent à travers ces capillaires avec un débit connu et constant à l'aide de micropompes Gilson 307. Le débit total est fixé à 34,5 $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ et le débit de la solution de carbonates et de la solution de nitrates sont déterminées en fonction du rapport molaire carbonates/nitrates (c/n) désiré. Ce rapport sera égal à 3,5 dans cette étude. Avant chaque synthèse, le pH de la solution de carbonates de sodium est ajusté avec de l'acide nitrique concentré (67 % massique) afin d'obtenir le pH de précipitation désiré, généralement situé entre 6,0 et 6,5 dans la goutte formée à la sortie des capillaires et un rapport carbonates/nitrates contrôlé. Le précipité bleu formé à la sortie des capillaires est cisailé (sous forme de petites gouttelettes) grâce à un flux de fluide vecteur beaucoup plus important (1,7 mL.min⁻¹) injecté dans le réacteur de synthèse de plus gros diamètre (d_{int} 1,6 mm et d_{ext} 3,0 mm) à l'aide d'une troisième pompe, de type gérotor mZR-7205 de HMP Mikrosystem. La formation des gouttelettes et leur taille sont surveillées *in situ* par un microscope Motic SMZ-171 et la mesure de la taille des gouttelettes est déterminée par le logiciel Motic Image Plus 2.0 (figure3-2)

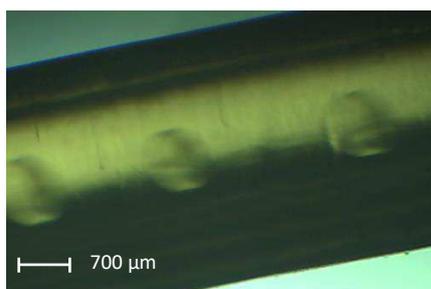


Figure 3-2 Image au microscope optique de gouttelettes formées lors de la coprécipitation en système microfluidique dans l'huile de silicone

Ces gouttelettes sont ensuite collectées dans un récipient chauffé à environ 60-65 °C après un temps de résidence connu dans le réacteur de synthèse. Le récipient est chauffé durant 3 h pour procéder au mûrissement du précipité formé. Après chaque synthèse, le débit de carbonates et de nitrates est recalculé par différence de masse des solutions, entre le début et la fin de la synthèse, ce qui permet de vérifier le rapport carbonates/nitrates ainsi que le pH de précipitation expérimental.

Le précipité présent dans la phase aqueuse est alors séparé du fluide vecteur par filtration, puis lavage avec de l'eau distillée. Le lavage est terminé quand la conductivité des eaux de lavage est proche de celle de l'eau distillée, environ $15 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Le précipité est ensuite séché à l'étuve à 95°C pendant deux jours. Le précurseur obtenu est, par la suite, calciné à 400°C pendant 4 h avec une rampe de température de $2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (section 2-1-1 figure 2-2).

Exemple de synthèse : - Le précurseur cuivre-zinc avant calcination :

Ce précurseur est synthétisé par une méthode de coprécipitation en continu contenant 50,3 % massique de CuO (soit 40,0 % massique de cuivre métallique) et 49,7 % de ZnO. Les sels métalliques, respectivement $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (12,9 mmol, 3,13 g) et $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (12,4 mmol, 3,60 g) sont dissous dans 25 mL d'eau distillée pour obtenir une solution de $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en cations métalliques (pH = 3,9). En parallèle, une solution de Na_2CO_3 de $1,6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ est préparée et servira d'agent coprécipitant (pH = 12,6). Le pH de cette solution est ajusté avec de l'acide nitrique concentré (67 % massique) jusqu'à obtenir un pH de la solution de carbonates d'environ 8,7 pour que le mélange des solutions de nitrates et de carbonates soit 6,4 avec un rapport carbonates/nitrates contrôlé de 3,5. Après mûrissement (3 h), filtration, lavage et séchage, le précipité est calciné. Le matériau obtenu (420 mg, rendement 87 %, calculé d'après la quantité de réactif consommé durant un temps t de synthèse).

La composition des précurseurs avant calcination est déterminée à partir de la composition massique des oxydes après calcination. La composition de ces oxydes calcinés est présentée dans le *tableau 3-1*.

Tableau 3-1 Composition et teneurs massique théorique (%) des oxydes simples, binaires et ternaires calcinés

Précipité métallique	Composition ^a	Teneur massique théorique (%) ^b
Simple	Ox ₁	100
Binaire	Ox ₁ / Ox ₂	50/50
Ternaire	Ox ₁ / Ox ₂ / Ox ₃	33/33/33

a : composition finale du matériau en oxyde(s) métallique(s)

b : teneur massique théorique (%) en oxyde(s) dans le matériau après calcination

La nomenclature utilisée dans ce chapitre est la suivante : $z\text{X}_{(\gamma)}$, avec z qui indique si le précurseur est non calciné : _{PreC} ou s'il est calciné : _{Calc}, X qui correspond à l'espèce métallique présente dans le précurseur, γ correspond au type de synthèse : _B pour batch et _{MF} pour microfluidique.

Tous ces matériaux ont été par la suite caractérisés avant et après calcination pour obtenir un maximum d'informations sur ces interactions, sur les caractérisations structurales et observer l'effet du type de synthèse sur tous ces précurseurs.

Exemple :

Le composé ${}_{\text{PreC}}\text{CuZn}_{(\text{B})}$ correspond au **précurseur non calciné** du mélange binaire composé de **CuZn** avant calcination, synthétisé en **batch**.

Le composé $\text{Ca}_{\text{calc}}\text{ZnZr}_{(\mu\text{F})}$ correspond au **catalyseur calciné** du mélange binaire composé de **ZnZr** après calcination, synthétisé en **système microfluidique**.

3-3) Compréhension des interactions entre les espèces métalliques

Cette section sera divisée en deux grandes parties. La première portera sur l'ensemble des précurseurs avant calcination préparés en batch de la même manière que dans le *chapitre 2* et en système microfluidique. Cette première partie sera divisée en trois sous parties comprenant les caractéristiques physicochimiques des précurseurs simples, puis binaires et finalement ternaires. La deuxième partie portera sur les matériaux après calcination et sera développée de la même manière que la première partie.

L'objectif de la synthèse en système microfluidique dans cette partie est d'observer s'il est possible d'améliorer l'affinité entre les précurseurs simples lors de la préparation de précurseurs binaires et ternaires afin d'obtenir un matériau plus homogène et avec des interactions entre le cuivre, le zinc et le zirconium plus fortes.

3-3-1) Précurseurs avant calcination

3-3-1-1) Précurseurs simples

Précurseurs simples à base de cuivre

Dans *figure 3-3* sont présentés les diffractogrammes des précurseurs simples à base de cuivre, synthétisés en coprécipitation classique ($\text{Pre}_{\text{rec}}\text{Cu}_{(\text{B})}$) et en système microfluidique, ($\text{Pre}_{\text{rec}}\text{Cu}_{(\mu\text{F})}$). Le diffractogramme obtenu pour le précurseur $\text{Pre}_{\text{rec}}\text{Cu}_{(\text{B})}$ indique la présence de la structure d'un hydroxycarbonate, la malachite $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ (JCPDS n° 41-1390). Le précurseur synthétisé en système microfluidique présente la même structure, avec des raies beaucoup moins intenses. D'autres raies caractéristiques de la structure de CuO (JCPDS n° 48-1548) sont distinguées sur le diffractogramme du précurseur préparé en système microfluidique, contrairement au diffractogramme du précurseur réalisé en batch.

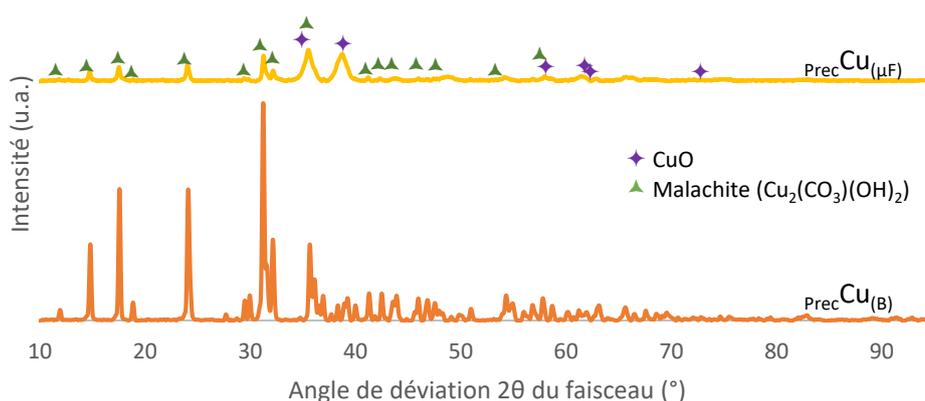


Figure 3-3 Diffractogramme des rayons X des précurseurs $\text{PrecCu}_{(\text{B})}$ et $\text{PrecCu}_{(\mu\text{F})}$

Les précurseurs ont également été caractérisés par ATG. Ces analyses thermogravimétriques ont été réalisées avec un appareil TGA Q5000 de TA instrument. Une masse de 1 à 4 mg de précurseur non calciné est placée dans une nacelle en platine, puis l'échantillon est chauffé dans le four de l'appareil jusqu'à 600 °C avec une rampe de 10 °C.min⁻¹ et un flux d'air constant de 25 mL.min⁻¹ (STP). L'ATG des précurseurs non calcinés permet de suivre l'évolution en température de la transformation des précurseurs en oxydes, donnant ainsi des informations sur la nature de ces précurseurs.

Les ATG réalisées sur les précurseurs à base de cuivre sont présentées dans la *figure 3-4(a)*. La perte de masse de l'échantillon en fonction de la température est unique et très rapide, autour de 300 °C, pour $\text{PrecCu}_{(\text{B})}$. Le précurseur synthétisé en système microfluidique présente une perte de masse totalement différente, avec une perte de masse plus étalée en température, entre 150 et 350 °C et plus faible : 14,8 % pour $\text{PrecCu}_{(\mu\text{F})}$ contre 29,6 % pour $\text{PrecCu}_{(\text{B})}$. Ceci montre clairement une nature différente de ces deux précurseurs. La perte de masse de $\text{PrecCu}_{(\text{B})}$ est proche de la perte de masse théorique de la malachite qui est 28,0 %.

Lors de la synthèse en système microfluidique, le précurseur synthétisé à base cuivre se dégrade très vite. En effet, alors que le précurseur synthétisé en batch est vert avant calcination, le précipité préparé en microfluidique devient noir après quelques heures de synthèse avec la présence de CuO mise en évidence en DRX.

Sur la *figure 3-4(b)* est présentée la dérivée de la perte de masse en fonction de la température. Les pics visibles sur cette figure correspondent aux températures de perte de masse des échantillons. Les températures de décomposition du précurseur sont de 324 °C pour $\text{PrecCu}_{(\mu\text{F})}$ et 332 °C pour le composé $\text{PrecCu}_{(\text{B})}$.

Etude de la coprécipitation en batch et en système microfluidique

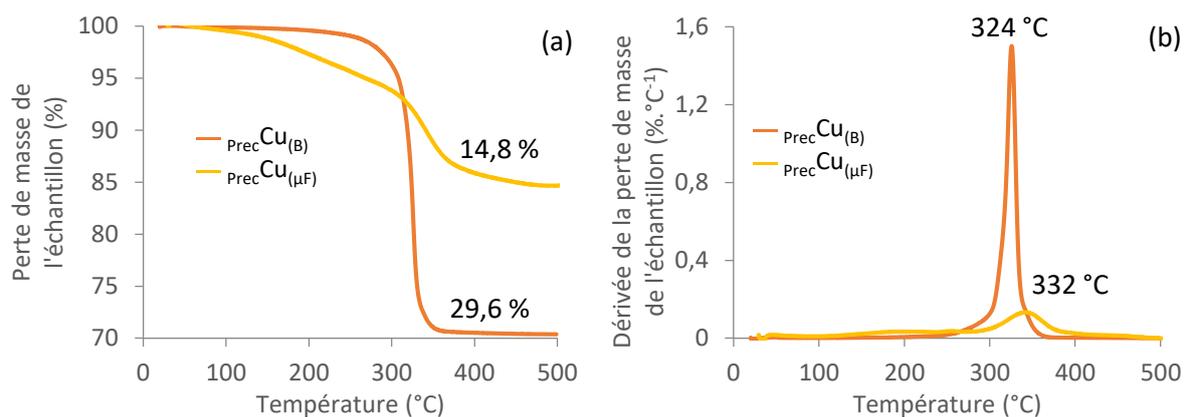


Figure 3-4 (a) Analyse thermogravimétrique et (b) dérivée de la perte de masse de $\text{PrecCu}_{(B)}$ et $\text{PrecCu}_{(\mu F)}$ à $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

Ces caractérisations ont permis de montrer que les carbonates de cuivre précipitent sous la forme de la malachite. Lors de la synthèse microfluidique, la malachite se forme également mais se dégrade rapidement en oxyde de cuivre.

Précurseurs simples à base de zinc

Le deuxième précurseur simple est composé de zinc. Dans la *figure 3-5* sont présentés les diffractogrammes des deux précurseurs préparés en batch et en système microfluidique. Les diffractogrammes obtenus pour le précurseur $\text{PrecZn}_{(B)}$ ainsi que pour $\text{PrecZn}_{(\mu F)}$ indiquent la structure d'un hydroxycarbonate, l'hydrozincite $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ (Fiche JCPDS n° 72-1100). Aucune différence n'est perceptible entre les deux types de synthèse. Les raies sont d'une intensité similaire et aucune dégradation de l'hydrozincite en oxyde de zinc n'est perceptible.

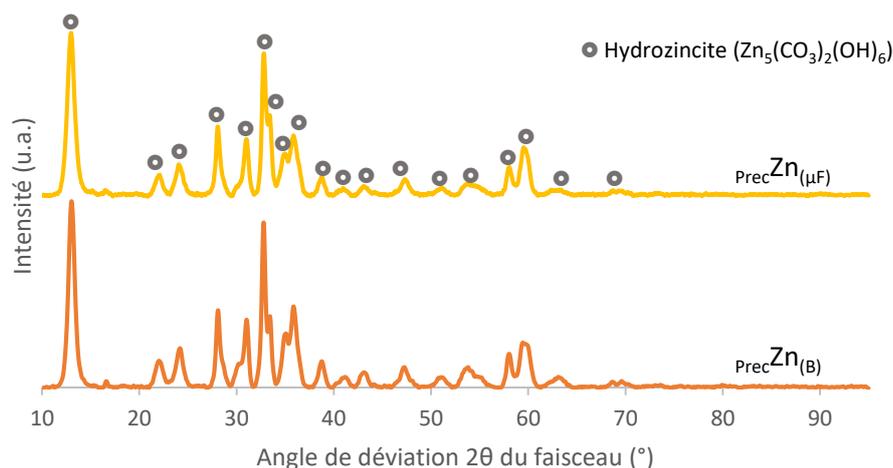


Figure 3-5 Diffractogramme des rayons X des précurseurs $\text{PrecZn}_{(B)}$ et $\text{PrecZn}_{(\mu F)}$

L'analyse thermogravimétrique des précurseurs à base de zinc présentée en *figure 3-6(a)* indique que la perte de masse est unique et identique pour les deux types de synthèse. Peu de différences sont observables entre les deux matériaux synthétisés de manières différentes. La perte

de masse d'environ 26 % correspond à la perte de masse théorique de l'hydrozincite $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ qui est de 25,9 % ou de $Zn_4(CO_3)(OH)_6 \cdot H_2O$ qui est 26,3 %. En observant la *figure 3-6(b)* qui présente la dérivée de la perte de masse en fonction de la température, les températures de perte de masse sont sensiblement les mêmes, 237 °C. Le type de synthèse ne semble pas affecter le précurseur à base de zinc.

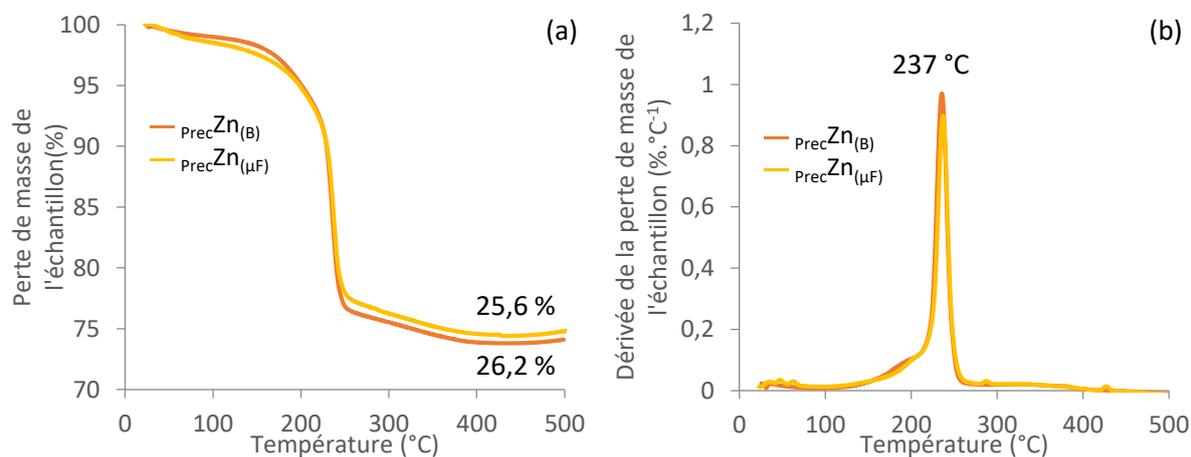


Figure 3-6 (a) Analyse thermogravimétrique et (b) dérivée de la perte de masse de $PrecZn_{(B)}$ et $PrecZn_{(\mu F)}$ à $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

Précurseurs simples à base de zirconium

Le précurseur de zirconium n'est pas détecté en DRX car cette espèce est amorphe. Son diffractogramme ne sera pas montré ici.

Le dernier précurseur simple est composé de zirconium. Les ATG des précurseurs de zirconium sont plus difficiles à réaliser que les autres précurseurs simples. En effet, d'après la *figure 3-7(a)* dès le début de la montée en température, la perte de masse débute. Ce phénomène n'a pas été expliqué, cependant l'hypothèse qui peut être retenue est l'hygroscopicité de ces précurseurs. L'eau très légèrement physisorbée sur la surface du matériau qui désorbe à basse température à cause d'un flux d'air constant présent dans le four ($25\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$).

Les pertes de masse sont très étalées et donc difficiles à déterminer, contrairement aux précurseurs de cuivre ou zinc. Peu de différences apparaissent sur les profils de décomposition, selon le type de synthèse. L'échantillon $PrecZr_{(B)}$ a été pollué avec du cuivre, d'où la perte de masse située à $333\text{ }^{\circ}\text{C}$ (*figure 3-7(b)*). Concernant la perte de masse finale, la synthèse batch est distinguée de la synthèse microfluidique. En effet, pour le précurseur synthétisé de manière classique, la perte de masse finale est 20,1 % pour $PrecZr_{(B)}$, alors que pour le précurseur synthétisé en système

microfluidique, la perte de masse est plus faible, avec 17,2 % pour $\text{PrecZr}_{(\mu\text{F})}$. La seule forme stable d'hydroxycarbonate de zirconium¹³⁷ est sous la forme d'un trimère : $3(\text{ZrO}_2(\text{CO}_3)(\text{OH}))$. Cependant, la perte de masse théorique de cette espèce est 33,5 % et ne correspond pas à la perte de masse obtenue avec les matériaux synthétisés en laboratoire. Il est possible que lors du mûrissement et durant le séchage, de l'oxyde de zirconium soit formé. Dans ce cas, le précipité pourrait être composé approximativement de $\frac{2}{3}$ de $3(\text{ZrO}_2(\text{CO}_3)(\text{OH}))$ et $\frac{1}{3}$ de ZrO_2 pour obtenir une perte de masse proche de celle obtenue. La perte de masse de l'espèce $\text{PrecZr}_{\mu\text{F}}$ est plus faible en système microfluidique et peut indiquer une plus forte teneur en ZrO_2 , mais cette hypothèse n'a pas été confirmée.

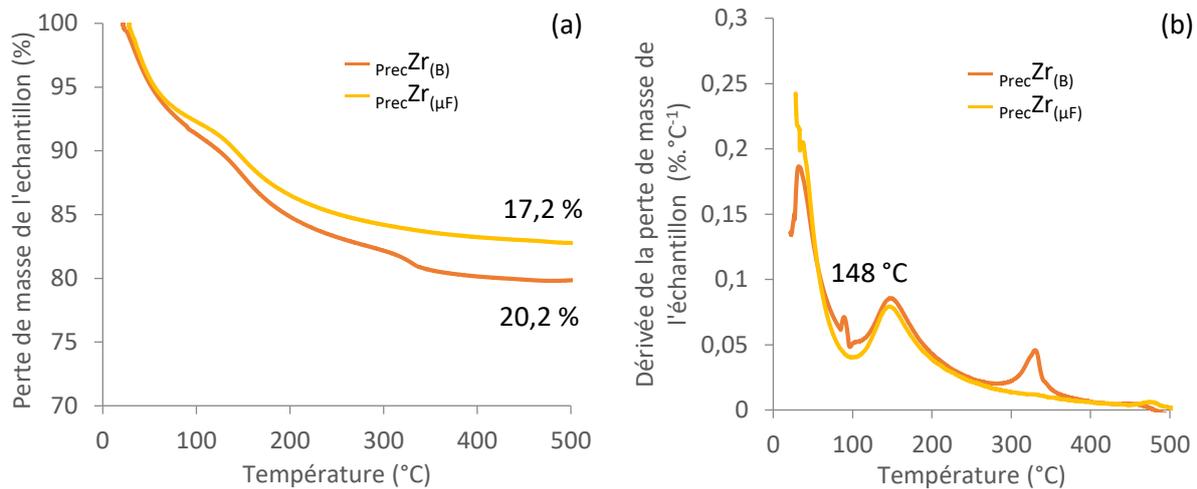


Figure 3-7 (a) Analyse thermogravimétrique et (b) dérivée de la perte de masse de $\text{PrecZr}_{(\text{B})}$ et $\text{PrecZr}_{(\mu\text{F})}$ à $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

3-3-1-2) Précurseurs binaires

Précurseurs binaires à base de cuivre-zinc

Dans la *figure 3-8* sont présentés le diffractogrammes des précurseurs binaires composés de cuivre et de zinc. Ces précurseurs sont cristallisés sous la forme d'aurichalcite, $(\text{Zn,Cu})_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ (fiche JCPDS n° 82- 1253) déterminé d'après les raies caractéristiques. C'est une structure mixte, qui pourra générer des oxydes mixtes après calcination. De la même manière qu'avec les précurseurs à base de cuivre, des traces d'oxyde de cuivre sont présentes lors de la synthèse microfluidique.

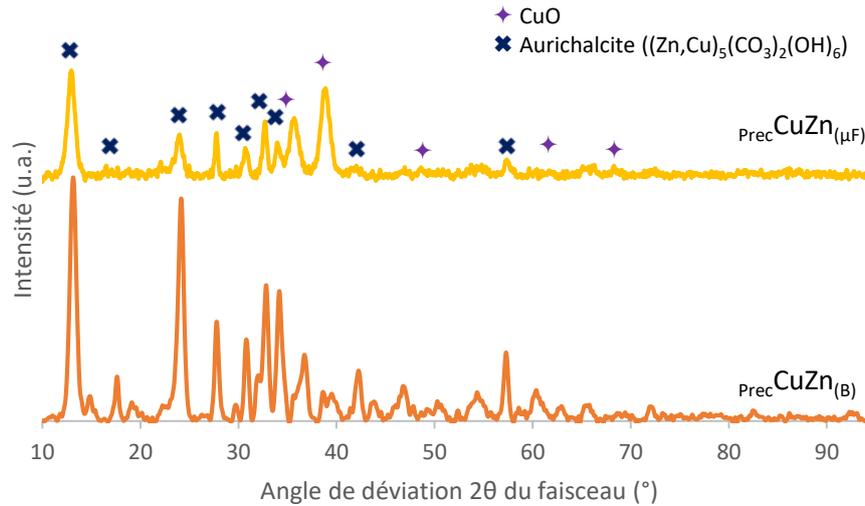


Figure 3-8 Diffractogramme des rayons X des précurseurs $_{PrecCuZn(B)}$ et $_{PrecCuZn(\mu F)}$

Dans la *figure 3-9* sont présentés les profils des ATG des précurseurs binaires de cuivre et zinc synthétisés de manière classique et en système microfluidique. Les pertes de masse ne sont pas similaires lorsque le type de synthèse est réalisé en batch ou en microfluidique. En effet, pour $_{PrecCuZn(B)}$ la perte de masse est de 26,3 % alors que pour $_{PrecCuZn(\mu F)}$ la perte de masse est de 19,3 %. Le *tableau 3-2*, résume les différentes pertes de masse issues des précurseurs à base de cuivre, zinc et cuivre zinc. Dans les deux cas (en batch et en microfluidique), la perte de masse du précurseur binaire cuivre et zinc n'est pas égale à une moyenne pondérée des deux pertes de masse des précurseurs simples qui indiquerait un simple mélange de précurseurs. Cela indique que de nouvelles espèces sont formées dans le précurseur binaire.

Tableau 3-2 Récapitulatif des pertes de masse des précurseurs $_{PrecCu}$, $_{PrecZn}$ et $_{PrecCuZn}$

Précurseurs (batch)	Perte de masse (%) [moyenne pondérée]	Précurseurs (microfluidique)	Perte de masse (%) [moyenne pondérée]
$_{PrecCu(B)}$	29,6	$_{PrecCu(\mu F)}$	14,8
$_{PrecCuZn(B)}$	26,3 [27,9]	$_{PrecCuZn(\mu F)}$	19,3 [20,2]
$_{PrecZn(B)}$	26,2	$_{PrecZn(\mu F)}$	25,6

Concernant les températures de décomposition (*figure 3-9(b)*), plusieurs pertes de masse sont observées. Pour le précurseur $_{PrecCuZn(B)}$, les températures à 216 et 297 °C peuvent coïncider avec l'espèce zinc et cuivre simple et celles qui sont situées à 415 et 466 °C indiquent la formation d'une nouvelle espèce, qui pourrait correspondre à la formation d'un oxyde mixte ($Cu_xZn_{(1-x)}O$). Pour le précurseur synthétisé en système microfluidique, $_{PrecCuZn(\mu F)}$, les pertes de masse situées à 216 et 279 °C, qui peuvent également correspondre aux espèces de zinc et cuivre simples, sont moins importantes. La température la plus élevée de la perte de masse est 462 °C. Aucune perte de masse n'est située vers 415 °C contrairement au matériau synthétisé en batch. Ceci peut indiquer une meilleure homogénéité de l'espèce mixte synthétisée en système microfluidique.

Etude de la coprécipitation en batch et en système microfluidique

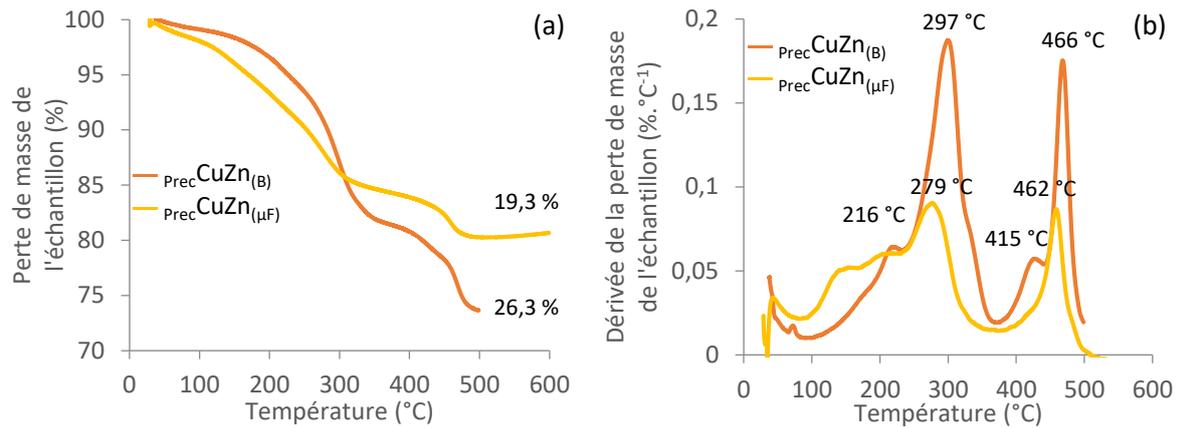


Figure 3-9 (a) Analyse thermogravimétrique et (b) dérivée de la perte de masse de $_{\text{Prec}}\text{CuZn}_{(\text{B})}$ et $_{\text{Prec}}\text{CuZn}_{(\mu\text{F})}$ à $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

D'après les caractérisations, une nouvelle espèce est formée lors de la préparation de précurseurs à base de cuivre et de zinc. Cette nouvelle espèce a été déterminée en DRX et correspond à l'aurichalcite. Lors de sa dégradation avec l'augmentation de la température, elle va générer un oxyde mixte ($\text{Cu}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{O}$). La température de décomposition de cette espèce mixte est supérieure à la température de calcination de $400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Cependant, la rampe de température de l'ATG est plus grande que lors de la calcination habituelle ($10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ contre $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) et la dégradation de l'aurichalcite en oxyde mixte est attendue avant $400\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Précurseurs binaires à base de cuivre-zirconium

Dans la *figure 3-10* présentant les diffractogrammes des précurseurs composés de cuivre et de zirconium. Les raies de diffractions sont à nouveau moins intenses pour le précurseur synthétisé en système microfluidique. Aucune trace d'oxyde de cuivre n'est observée en système microfluidique, contrairement au précurseur binaire de cuivre et zinc. L'ajout de zirconium permet d'éviter la dégradation précoce de la malachite en CuO dans le précurseur.

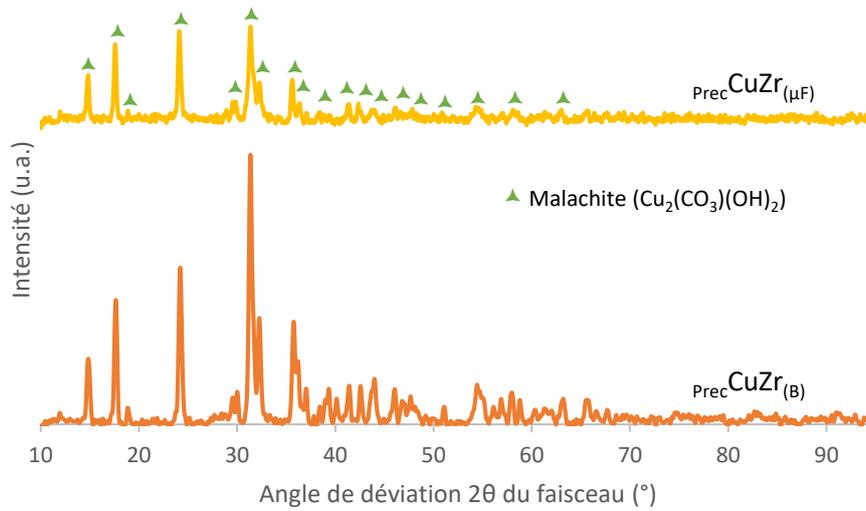


Figure 3-10 Diffractogramme des rayons X des précurseurs $PrecCuZr_{(B)}$ et $PrecCuZr_{(\mu F)}$

Concernant les pertes de masse des précurseurs durant l’ATG en *figure 3-11*, la perte de masse de $PrecCuZr_{(\mu F)}$ est à nouveau plus faible que $PrecCuZr_{(B)}$, avec respectivement 21,9 et 23,6 %. Dans les deux cas (en batch et en microfluidique), la perte de masse du précurseur binaire cuivre et zirconium n’est pas une moyenne pondérée de la valeur de perte de masse deux précurseurs simples (*tableau 3-3*). La valeur de la perte de masse de $PrecCuZr_{(\mu F)}$ est supérieure à celle du précurseur de cuivre et de zirconium. Cela indique que le zirconium, dans le précurseur $PrecCuZr_{(\mu F)}$, empêche la dégradation de la malachite en CuO durant le mûrissement du précurseur et permet de former une espèce mixte qui stabilise le précurseur et pourrait permettre d’éviter l’agglomération de CuO.

Tableau 3-3 Récapitulatif des pertes de masse des précurseurs $PrecCu$, $PrecZr$ et $PrecCuZr$

Précurseurs (batch)	Perte de masse (%) [moyenne pondérée]	Précurseurs (microfluidique)	Perte de masse (%) [moyenne pondérée]
$PrecCu_{(B)}$	29,6	$PrecCu_{(\mu F)}$	14,8
$PrecCuZr_{(B)}$	23,6 [24,9]	$PrecCuZr_{(\mu F)}$	21,9 [16,0]
$PrecZr_{(B)}$	20,2	$PrecZr_{(\mu F)}$	17,2

Etude de la coprécipitation en batch et en système microfluidique

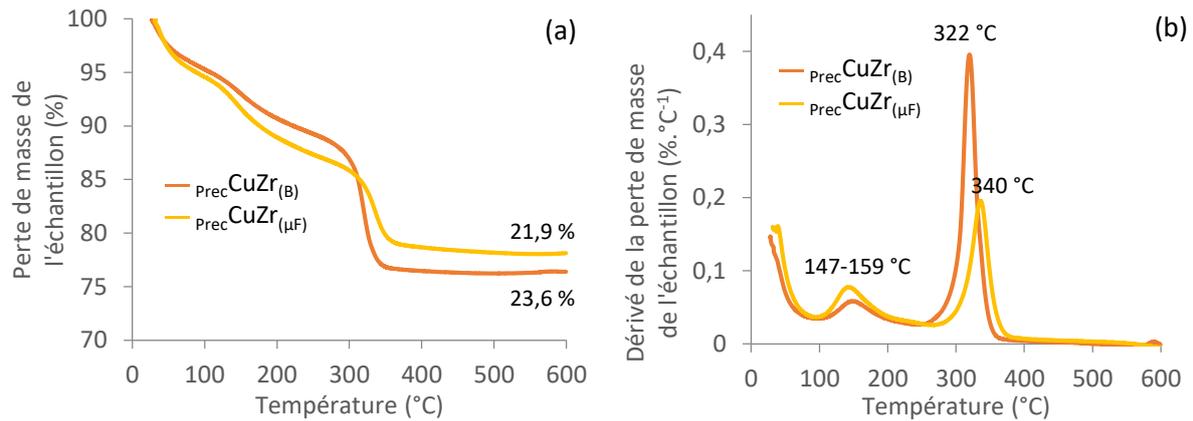


Figure 3-11 Analyse thermogravimétrique et (b) dérivée de la perte de masse de $\text{PrecCuZr}_{(B)}$ et $\text{PrecCuZr}_{(\mu F)}$ à $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

Précurseurs binaires à base de zinc-zirconium

Sur la *figure 3-12* qui présente les ATG des précurseurs binaires de zinc et zirconium, PrecZnZr , deux zones de perte de masse sont observées ; la première correspond à la perte de masse avec une perte dès le début de l'analyse vers 35-45 °C et une autre perte vers 147 °C, identiques aux pertes de masse du précurseur de zirconium seul. La deuxième zone correspond à la perte de masse du précurseur de zinc seul à 237 °C, identique à la température de décomposition du zinc seul. Quel que soit le type de synthèse, les profils de perte de masse ainsi que les dérivées sont identiques. La perte de masse finale est située entre 21,5 et 20,5 %. Peu de différences sont visibles entre la synthèse microfluidique et la synthèse en batch de la même façon que $\text{PrecZn}_{(B)}$ et $\text{PrecZn}_{(\mu F)}$. Le zinc possède une cinétique de précipitation plus lente que les précurseurs de cuivre et zirconium (expérimentalement, la formation du précipité se forme beaucoup plus lentement). Il est donc envisageable de penser que d'autres paramètres de synthèse tels que la température ou le pH de précipitation puissent avoir une influence sur les interactions entre le zinc et le zirconium.

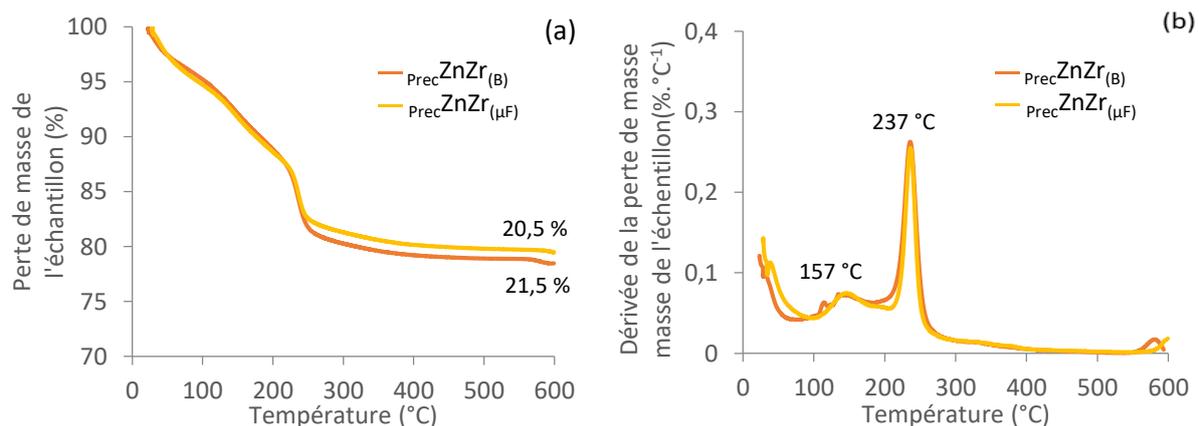


Figure 3-12 (a) Analyse thermogravimétrique et (b) dérivée de la perte de masse de $\text{PrecZnZr}_{(B)}$ et $\text{PrecZnZr}_{(\mu F)}$ à $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

Il ne semble pas y avoir d'influence sur la méthode de synthèse qui permet d'améliorer l'interaction entre le zinc et le zirconium. Cependant il serait intéressant d'observer le comportement de zinc et zirconium avec l'ajout de cuivre. En effet, étant donné que le cuivre paraît intimement lié au

zinc et que le cuivre semble interagir légèrement avec le zirconium lorsque le précurseur est synthétisé en système microfluidique, il est possible que le cuivre fasse le lien entre le zinc et le zirconium et ainsi permette une meilleure homogénéisation et une meilleure interaction entre les trois espèces.

3-3-1-3) Précurseurs ternaires

Précurseurs ternaires à base de cuivre-zinc-zirconium

La *figure 3-13* présente les pertes de masse des précurseurs ternaires $\text{Pre}_{\text{CuZnZr}}(\text{B})$ et $\text{Pre}_{\text{CuZnZr}}(\mu\text{F})$ avant calcination, ainsi que les dérivées des pertes de masse de ces précurseurs. La perte de masse totale est de 23,4 % et 19,0 % respectivement pour $\text{Pre}_{\text{CuZnZr}}(\text{B})$ et $\text{Pre}_{\text{CuZnZr}}(\mu\text{F})$. Comme avec tous les autres précurseurs synthétisés en système microfluidique, l'ATG indique une perte de masse plus faible. Cela indique une composition des précurseurs avant calcination différente selon la synthèse utilisée, avec probablement une plus grande quantité d'oxyde de cuivre pour les précurseurs synthétisés de manière microfluidique.

Les profils de perte de masse, ainsi que leurs dérivées sont différents. En effet, quatre différentes pertes de masse successives sont observées pour $\text{Pre}_{\text{CuZnZr}}(\text{B})$. D'abord à 161 °C qui correspond à la perte de masse du précurseur de zirconium, puis celle à 232 °C qui correspond à la perte de masse du précurseur à base de zinc, suivi de la perte de masse à 316 °C qui correspond au cuivre et finalement une perte de masse à 492 °C qui semble correspondre au précurseur mixte CuZn. Pour le composé $\text{Pre}_{\text{CuZnZr}}(\mu\text{F})$, les pertes de masse sont différentes. En effet, uniquement trois pertes de masse sont observées dont une identique à 161 °C qui correspond au composé à base de zirconium. La deuxième perte située à 368 °C et la troisième 409 °C n'ont pas été expliquées. Le zirconium semble interagir avec le précurseur mixte composé de cuivre et de zinc grâce au système microfluidique, changeant ainsi la température de décomposition du précurseur. Les pertes de masse caractéristiques de l'espèce cuivre et zinc seule ne sont plus présentes. La totalité de ces espèces sont sous forme de précurseur mixte dans le précurseur.

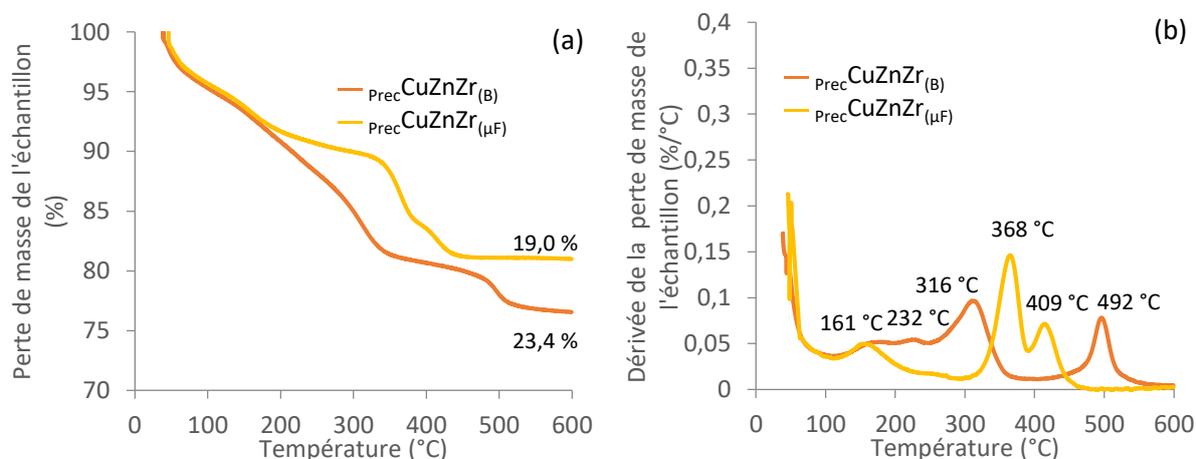


Figure 3-13 (a) Analyse thermogravimétrique et (b) dérivée de la perte de masse de $\text{Pre}_{\text{CuZnZr}}(\text{B})$ et $\text{Pre}_{\text{CuZnZr}}(\mu\text{F})$ à $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

3-3-1-4) Bilan précurseurs

La diffraction des rayons X a permis de montrer dans cette section, que les précurseurs synthétisés, cristallisent sous différentes phases. En effet, le précurseur à base de cuivre est sous la forme de malachite : $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$. Le précurseur à base de zinc est cristallisé sous forme d'hydrozincite : $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ et le précurseur mixte à base de cuivre et de zinc, precCuZn , est sous la forme d'aurichalcite : $(\text{Zn,Cu})_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$, formant une nouvelle espèce mixte. Le zirconium n'étant pas observable en DRX, sa structure n'a pas été déterminée. La cristallisation des précurseurs est mieux définie en synthèse classique par rapport à la synthèse microfluidique.

Avec la synthèse microfluidique, les précurseurs avant calcination sont partiellement composés d'oxydes. Ceci confirme la perte de masse plus faible en ATG pour ce type de précurseur. Cependant, le zirconium semble stabiliser la malachite puisque qu'aucune trace d'oxyde de cuivre n'est présente dans le précurseur mixte à base de cuivre et de zirconium synthétisé en système microfluidique. L'ajout de zinc dans la structure de cuivre a permis la formation d'un oxyde mixte $(\text{Cu}_x\text{Zn}_{(1-x)})\text{O}$.

Finalement, la synthèse microfluidique a permis de former de nouvelles espèces, probablement composées de cuivre, zinc et zirconium, qui pourraient indiquer une meilleure interaction entre ces trois espèces.

3-3-2) Précurseurs après calcination

Dans cette section, tous les précurseurs étudiés précédemment ont été calcinés dans les mêmes conditions qu'un catalyseur synthétisé en laboratoire, à savoir 400 °C pendant 4 h, avec une rampe de 2 °C.min⁻¹. Tous ces matériaux ont ensuite été caractérisés par physisorption de N₂ pour déterminer leur surface spécifique, le volume des pores ainsi que la distribution de la taille des pores. La MEB a également été réalisée sur ces catalyseurs pour étudier la morphologie de ces matériaux avec le même microscope que dans le chapitre 2. Pour les catalyseurs à base de cuivre, la TPR ainsi que la chimisorption de N₂O ont été réalisées.

Dans cette partie, la nomenclature des matériaux sera la suivante : $\text{CalcX}_{(Y)}$ avec Calc signifiant calciné, X étant l'espèce métallique du matériau et Y signifiant le type de synthèse utilisée. Ainsi, le matériau $\text{CalcCuZn}_{(B)}$ correspond au matériau composé de cuivre et de zinc calciné, synthétisé en batch avec un rapport carbonates/nitrates de 3,5.

3-3-2-1) Catalyseurs simples

Le *tableau 3-4* présente la surface spécifique (S_{BET}) et le volume de pores (V_{pores}), des catalyseurs simples de cuivre, zinc et zirconium obtenus par physisorption de N₂.

Tableau 3-4 Résumé des résultats surface spécifique, volume de pores et TPR des catalyseurs simples

Catalyseurs	Synthèse	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_{pores} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	T réd ($^{\circ}\text{C}$)	Conso H_2 ($\text{mmol}_{\text{H}_2} \cdot \text{g}^{-1}$)
$\text{CalcCu}_{(\text{B})}$	Batch	16±1	0,09	241	11,41
$\text{CalcZn}_{(\text{B})}$	Batch	29±1	0,08	/	/
$\text{CalcZn}_{(\mu\text{F})}$	$\mu\text{Fluidique}$	63±1	0,30	/	/
$\text{CalcZr}_{(\text{B})}$	Batch	46±1	0,03	/	/
$\text{CalcZr}_{(\mu\text{F})}$	$\mu\text{Fluidique}$	137±1	0,11	/	/

Catalyseur simple à base de cuivre

La surface spécifique du catalyseur simple à base de cuivre présente une surface faible, de $16 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ainsi qu'un volume de pores de $0,09 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.

La TPR indique une température de réductibilité de $241 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ainsi qu'une consommation d' H_2 de $11,41 \text{ mmol}_{\text{H}_2} \cdot \text{g}^{-1}$. La consommation théorique d' H_2 est $12,57 \text{ mmol}_{\text{H}_2} \cdot \text{g}^{-1}$ puisque l'échantillon est composé de 100 % de CuO . Il semblerait qu'une partie du cuivre ne soit pas réductible avant $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

La *figure 3-14* indique que le catalyseur $\text{CalcCu}_{(\text{B})}$ s'est cristallisé sous forme de cristaux de grande taille, monocliniques et poreux. Ces gros cristaux expliquent la faible surface spécifique de $16 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

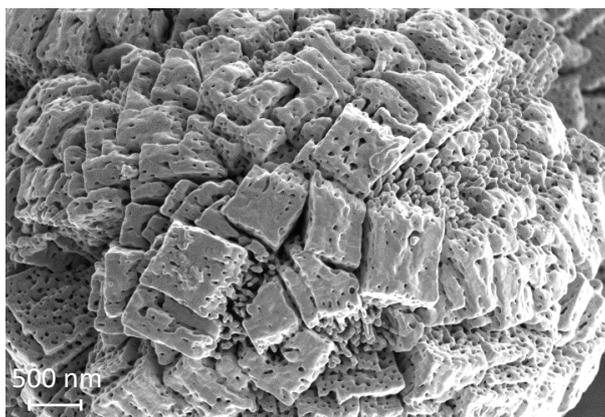


Figure 3-14 Image de microscopie électronique à balayage du catalyseur $\text{CalcCu}_{(\text{B})}$

Catalyseurs simples à base de zinc

Le matériau $\text{CalcZn}_{(\text{B})}$ présente une surface spécifique inférieure à son homologue préparé en système microfluidique, $\text{CalcZn}_{(\mu\text{F})}$ avec respectivement 29 et $63 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. La tendance est la même pour le volume des pores, avec un volume passant de $0,08 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ à $0,30 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ pour le matériau réalisé en système microfluidique.

La morphologie de $\text{CalcZn}_{(\text{B})}$ présentée dans la *figure 3-15(a)* indique un rendu quasi végétal voire « mousseux ». Lorsque le catalyseur est préparé par système microfluidique, $\text{CalcZn}_{(\mu\text{F})}$, la morphologie du matériau est totalement différente. Ainsi, des feuillets fins et poreux sont observés

dans la *figure 3-15(b)*. Cette morphologie peut expliquer l'augmentation de la surface spécifique du catalyseur.

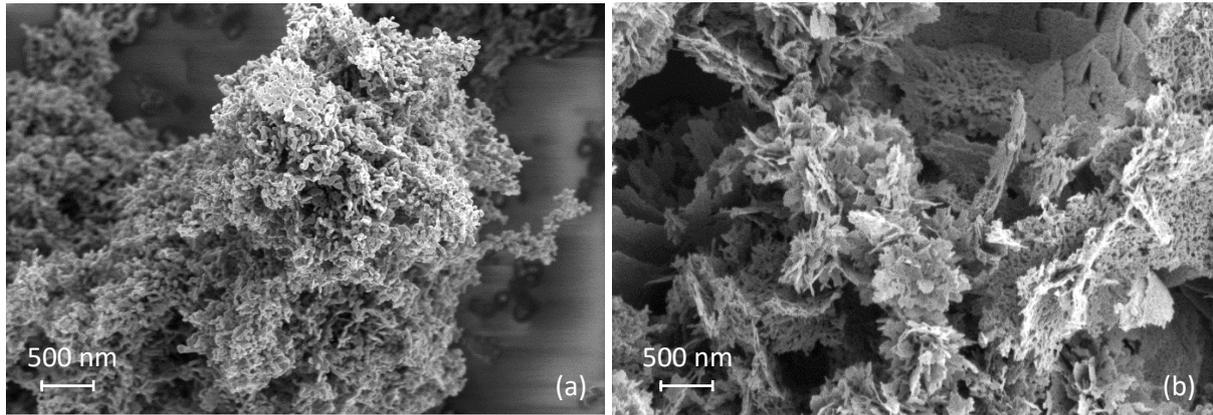


Figure 3-15 Image de microscopie électronique à balayage des catalyseurs (a) $\text{CalcZn}_{(B)}$ et (b) $\text{CalcZn}_{(\mu F)}$

Catalyseurs simples à base zirconium

La différence de surface est encore plus importante pour les catalyseurs à base de zirconium. En effet, la surface spécifique passe de 46 à $137 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, soit une surface trois fois plus grande pour le catalyseur réalisé en système microfluidique $\text{CalcZn}_{(\mu F)}$. La tendance est la même pour le volume des pores. Ainsi, le matériau synthétisé en batch présente un volume de pores très faible de $0,03 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ alors que le volume des pores du matériaux réalisé en système microfluidique est de $0,11 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.

Enfin, la morphologie de $\text{CalcZr}_{(B)}$ est quant à elle, très compacte d'après (*figure 3-16*)(a). Un visuel beaucoup plus segmentaire et totalement compact est observé qui explique la faible surface spécifique du catalyseur ainsi que le très faible volume de pores. Au niveau de la synthèse microfluidique, avec le matériau $\text{CalcZr}_{(\mu F)}$, dans la *figure 3-16*(b) la morphologie est totalement différente ; elle est très granuleuse, ce qui engendre des volumes de pores plus grand ainsi qu'une plus grande surface spécifique ($137 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). La morphologie des catalyseurs est également impactée par le type de synthèse utilisé.

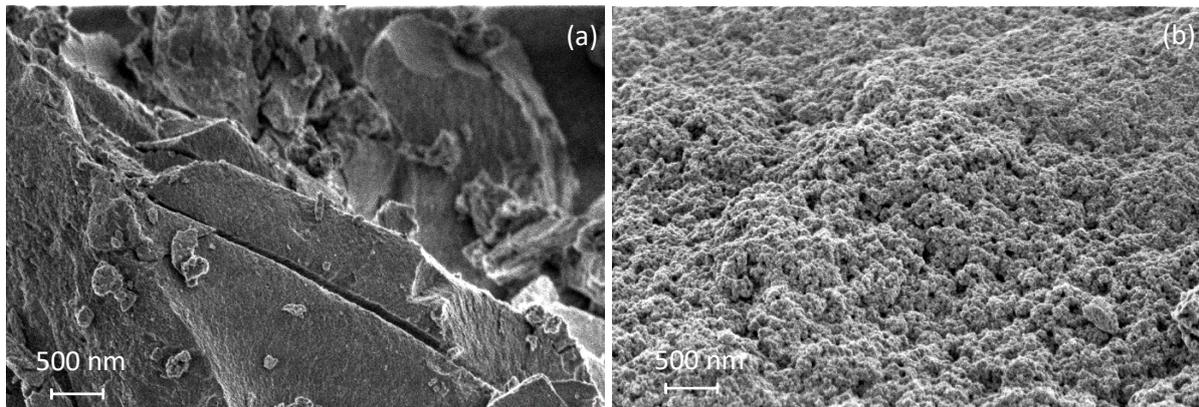


Figure 3-16 Image de microscopie électronique à balayage des catalyseurs (a) $\text{CalcZr}_{(B)}$ et (b) $\text{CalcZr}_{(\mu F)}$

Globalement, la synthèse microfluidique permet d'augmenter fortement les surfaces spécifiques des catalyseurs simples, ainsi que leur volume de pores. La morphologie des catalyseurs est, elle aussi, impactée par ce changement de synthèse, qui indique une modification de la morphologie et donc des nouvelles interactions dans les catalyseurs.

3-3-2-2) Catalyseurs binaires

Le *tableau 3-5* résume les données obtenues en physisorption de N₂ avec la surface spécifique (S_{BET}) et le volume de pores, (V_{pores}) des catalyseurs binaires CuZn, CuZr et ZnZr, ainsi que les données obtenues en TPR pour les catalyseurs à base de cuivre.

Tableau 3-5 Résumé des résultats surface spécifique, volume de pores et TPR des catalyseurs binaires

	Synthèse	S_{BET} (m ² .g ⁻¹)	V_{pores} (cm ³ .g ⁻¹)	T réd (°C)	Conso H ₂ (mmol _{H2} .g ⁻¹)
CalcCuZn(B)	Batch	74±1	0,22	205	5,81
CalcCuZn(μF)	μFluidique	60±1	0,23	215	6,33
CalcCuZr(B)	Batch	60±1	0,12	181-210	5,84
CalcCuZr(μF)	μFluidique	144±1	0,17	168-216	5,53
CalcZnZr(B)	Batch	75±1	0,17	/	/
CalcZnZr(μF)	μFluidique	108±1	0,15		

Catalyseurs binaires à base de cuivre-zirconium

Les catalyseurs binaires CuZn présentent une surface allant de 60 m².g⁻¹ pour CalcCuZn(μF) à 74 m².g⁻¹ pour CalcCuZn(B). Ces surfaces spécifiques sont supérieures aux catalyseurs cuivre et zinc seuls (16 et 29 m².g⁻¹). Cette augmentation est probablement due à l'oxyde mixte formé issu de la décomposition de l'aurichalcite déterminé en DRX pour les précurseurs avant calcination. L'interaction entre CuO et ZnO ne semble pas être grandement affectée par la méthode de préparation.

Les isothermes de physisorption de N₂ ainsi que la distribution de la taille des pores en *figure 3-17* sont similaires. Le type de synthèse ne semble pas modifier la porosité des matériaux.

Etude de la coprécipitation en batch et en système microfluidique

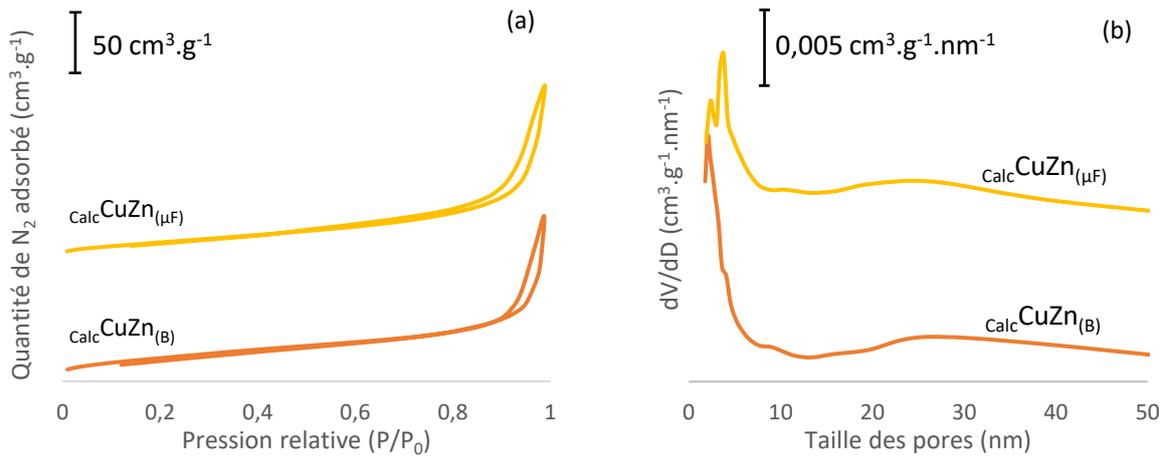


Figure 3-17 (a) Isotherme d'adsorption-désorption et (b) distribution de la taille des pores (b) des catalyseurs $_{\text{Calc}}\text{CuZn}_{(\text{B})}$ et $_{\text{Calc}}\text{CuZn}_{(\mu\text{F})}$ déterminés par physisorption de N_2

Dans la *figure 3-18*, sont présentés les deux profils de consommation de H_2 en température programmée des matériaux binaires composés de cuivre et de zinc synthétisés de manière classique en batch et en système microfluidique. La température de réduction de l'oxyde de cuivre dans le mélange binaire est décalée de 10°C passant ainsi de 205°C pour le matériau synthétisé de manière classique, $_{\text{Calc}}\text{CuZn}_{(\text{B})}$, à 215°C pour celui synthétisé par la méthode microfluidique ($_{\text{Calc}}\text{CuZn}_{(\mu\text{F})}$). L'interaction entre CuO et ZnO semble légèrement plus forte avec le système microfluidique. D'une façon générale l'ajout de zinc dans le matériau permet de diminuer la température de CuO qui est de 241°C .

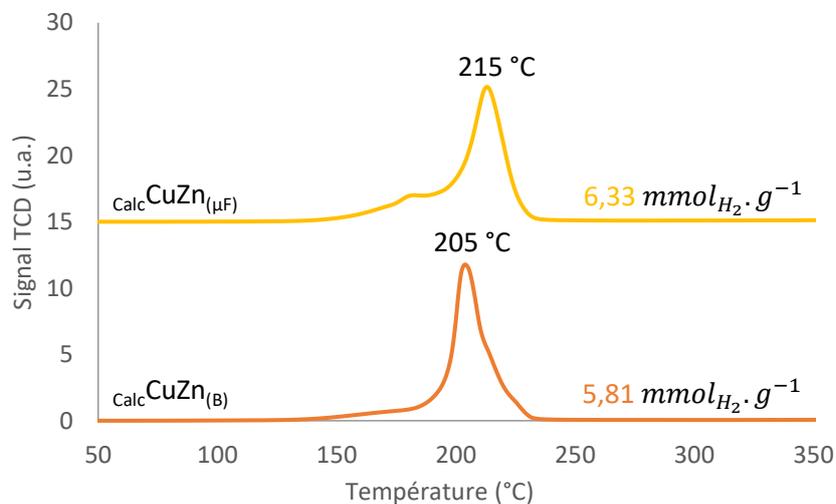


Figure 3-18 Profil de consommation d' H_2 par réduction en température programmée des catalyseurs $_{\text{Calc}}\text{CuZn}_{(\text{B})}$ et $_{\text{Calc}}\text{CuZn}_{(\mu\text{F})}$

La consommation d'hydrogène durant l'analyse est plus élevée pour $_{\text{Calc}}\text{CuZn}_{(\mu\text{F})}$ que pour $_{\text{Calc}}\text{CuZn}_{(\text{B})}$ avec $6,33 \text{ mmol}_{\text{H}_2} \cdot \text{g}^{-1}$ contre $5,81 \text{ mmol}_{\text{H}_2} \cdot \text{g}^{-1}$. Cela peut indiquer que l'oxyde de cuivre est plus réductible avec la synthèse en système microfluidique. En effet, avec une consommation

théorique d' H_2 de $6,29 \text{ mmol}_{\text{H}_2} \cdot \text{g}^{-1}$ (50 % massique de CuO), la réductibilité de $\text{CuZn}_{(\mu\text{F})}$ est totale, contrairement à celle de $\text{CuZn}_{(\text{B})}$ qui est de 92 %.

La morphologie de $\text{CuZn}_{(\text{B})}$ en *figure 3-19* est, quant à elle, complètement différente de la morphologie de $\text{Cu}_{(\text{B})}$ mais est plutôt similaire à $\text{Zn}_{(\text{B})}$. La morphologie du matériau $\text{CuZn}_{(\mu\text{F})}$ est similaire à celle de $\text{CuZn}_{(\text{B})}$. Ceci qui est en accord avec la physisorption de N_2 réalisé qui montre peu de différences entre les deux synthèses. La surface spécifique ainsi que le volume des pores et la distribution de la taille des pores sont similaires.

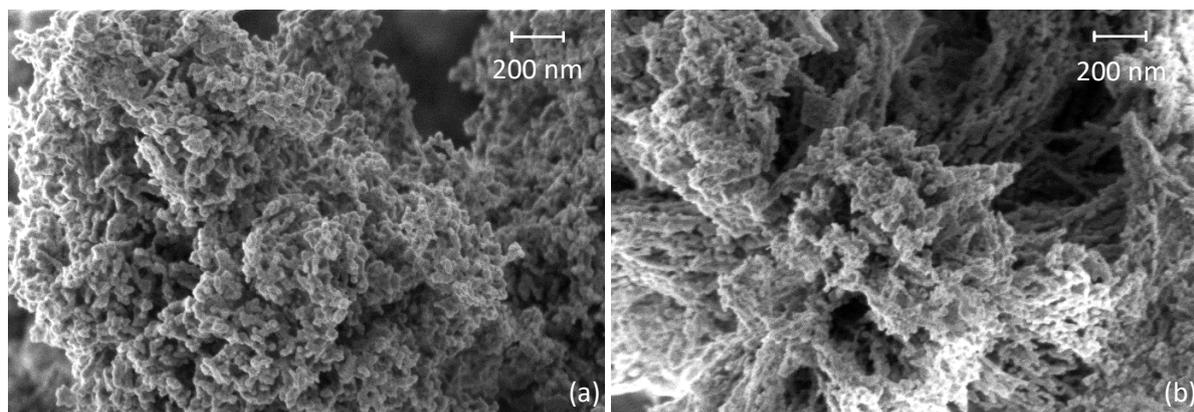


Figure 3-19 Image de microscopie électronique à balayage des catalyseurs (a) $\text{CuZn}_{(\text{B})}$ et (b) $\text{CuZn}_{(\mu\text{F})}$

La cartographie des éléments par analyse EDX a été réalisée sans succès. En effet, à cause des similitudes des raies de diffraction de l'oxyde cuivre et de l'oxyde de zinc qui sont très proches, il est très délicat de l'interpréter correctement et d'obtenir une analyse fiable.

Catalyseurs binaires à base de cuivre-zirconium

Les matériaux binaires composés de cuivre et de zirconium synthétisés en batch et en système microfluidique présentent des surfaces spécifiques ainsi que des volumes des pores très différents. La surface spécifique passe ainsi de $60 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour $\text{CuZr}_{(\text{B})}$ à $144 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour $\text{CuZr}_{(\mu\text{F})}$ et le volume des pores passe de $0,12 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ contre $0,17 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ pour $\text{CuZr}_{(\text{B})}$ et $\text{CuZr}_{(\mu\text{F})}$ respectivement. La synthèse microfluidique permet d'augmenter la surface spécifique du catalyseur. Le volume des pores augmente également avec la synthèse microfluidique : L'interaction entre le CuO et ZrO_2 semble modifiée en changeant le type de synthèse.

Concernant les isothermes de physisorption de N_2 des catalyseurs à base de cuivre et zirconium dans la *figure 3-20(a)* une différence en fonction de la synthèse utilisée est observée. Le matériau binaire préparé par la méthode classique en batch présente deux boucles d'hystérésis typiques du zirconium ($0,4 < P/P_0 < 0,7$) et du cuivre ($0,9 < P/P_0 < 1$) alors qu'avec la synthèse en système microfluidique, cette séparation est moins perceptible, donc ZrO_2 améliore la distribution de CuO et rend le matériau plus homogène.

Sur la *figure 3-20(b)* qui présente la distribution de la taille des pores, une répartition bimodale de la taille des pores du précurseur de zirconium (4 nm) et au précurseur de cuivre (20 nm) pour le matériau $\text{CalcCuZr}_{(B)}$ est observée. La synthèse microfluidique permet d'obtenir le matériau $\text{CalcCuZr}_{(\mu F)}$, avec la répartition de la taille des pores unimodale située à 4 nm. Cela peut indiquer que le système microfluidique permet une meilleure interaction entre les deux espèces CuO et ZrO_2 et montre donc que le cuivre et le zirconium semblent interagir d'une meilleure façon avec comme résultat une meilleure surface spécifique.

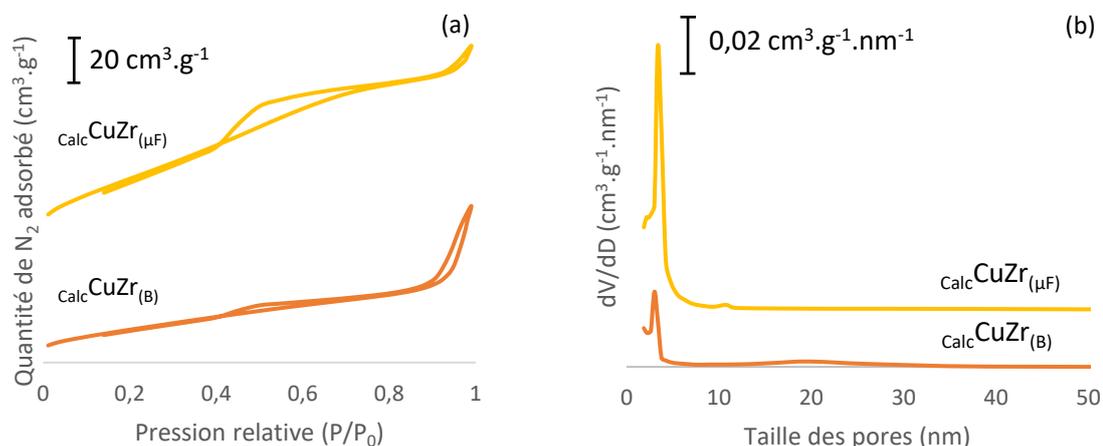


Figure 3-20 (a) Isotherme d'adsorption-désorption de N_2 et (b) distribution de la taille des pores des catalyseurs $\text{CalcCuZr}_{(B)}$ et $\text{CalcCuZr}_{(\mu F)}$ déterminés par physisorption de N_2

La *figure 3-21* présente les deux profils de consommation de H_2 en TPR des catalyseurs binaires composés de cuivre et de zirconium. Le profil de réduction des deux composés CuZr est large, avec plusieurs épaulements, qui semblent indiquer plusieurs types d'interactions entre CuO et le support au sein du catalyseur. Avec la synthèse microfluidique, le matériau $\text{CalcCuZr}_{(\mu F)}$ présente plusieurs zones de réduction, avec un profil globalement plus étendu que le matériau $\text{CalcCuZr}_{(B)}$. Des interactions plus fortes entre CuO et le support semblent être formées durant la synthèse microfluidique, d'après le décalage vers les plus hautes températures de réduction. Différentes espèces réductibles semblent coexister avec l'ajout d'oxyde de zirconium.

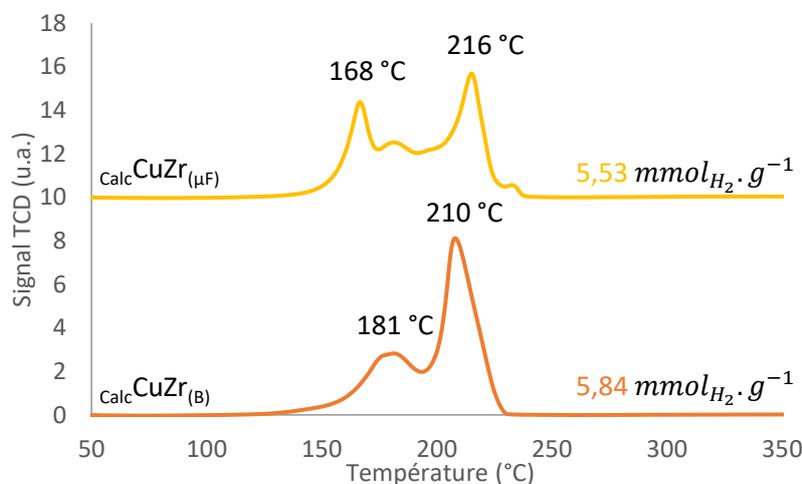


Figure 3-21 Profil de consommation d' H_2 par réduction en température programmée des catalyseurs $\text{CalcCuZr}_{(B)}$ et $\text{CalcCuZr}_{(\mu F)}$

Le matériau binaire synthétisé de manière classique, ${}_{\text{Calc}}\text{CuZr}_{(\text{B})}$, présente une consommation d' H_2 de $5,84 \text{ mmol}_{\text{H}_2}\cdot\text{g}^{-1}$, supérieure à la consommation de ${}_{\text{Calc}}\text{CuZr}_{(\mu\text{F})}$ ($5,53 \text{ mmol}_{\text{H}_2}\cdot\text{g}^{-1}$). Les valeurs de réductibilité de ${}_{\text{Calc}}\text{CuZn}_{(\mu\text{F})}$ et de ${}_{\text{Calc}}\text{CuZn}_{(\text{B})}$ sont 93 et 88 %, respectivement. Le matériau ne semble pas se réduire totalement à $500 \text{ }^\circ\text{C}$. Les réductibilités de CuO sont éloignées de 100 %, ce qui ne correspond pas aux résultats de Jeong *et al.* qui avaient prédit que le zirconium induisait une amélioration de la réductibilité de CuO. Ce résultat est également contraire à la conclusion qui a été présentée dans le *chapitre 2* durant la substitution progressive de ZnO par ZrO_2 dans le support du catalyseur qui a indiqué que plus la teneur en ZrO_2 augmente, plus la réductibilité de CuO s'améliore.

Les morphologies des matériaux binaires composés de cuivre et de zirconium, ${}_{\text{Calc}}\text{CuZr}$, sont présentées en *figure 3-22*. Les grossissements sont identiques pour les deux images. Différentes morphologies semblent présentes, avec une partie très cristallisée et très poreuse qui correspond à la morphologie observée pour l'oxyde de cuivre. L'autre zone, moins cristallisée et moins poreuse, qui semble correspondre à la morphologie observée pour l'oxyde de zirconium seul. Cependant, les deux différentes zones ne sont pas exactement similaires aux espèces cuivre et zirconium seules. Ce qui indique une certaine interaction entre le cuivre et le zirconium. Cette interaction semble améliorée avec le système microfluidique par rapport à la synthèse en batch, modifiant ainsi la morphologie du catalyseur. Dans la *figure 3-22(b)*, avec la synthèse microfluidique, les cristaux poreux semblables à ceux observés pour l'oxyde de cuivre seul sont aperçus. Cependant, ils sont moins géométriques et de plus grande taille que dans la synthèse en batch située en (a). Cette fois-ci, la distinction des deux phases est moins évidente et cela montre que le cuivre et le zirconium sont plus intimement liés avec la synthèse microfluidique.

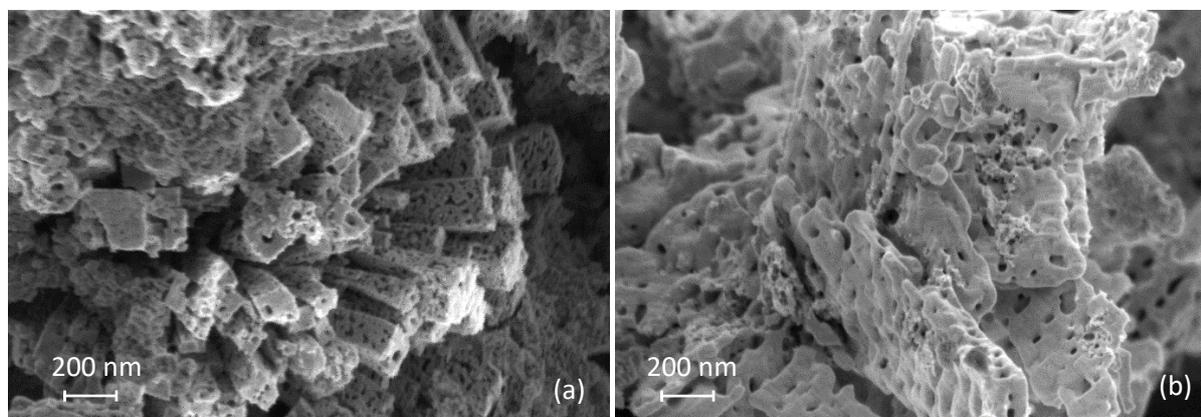


Figure 3-22 Image de microscopie électronique à balayage des catalyseurs (a) ${}_{\text{Calc}}\text{CuZr}_{(\text{B})}$ et (b) ${}_{\text{Calc}}\text{CuZr}_{(\mu\text{F})}$

Catalyseurs binaires à base de zinc-zirconium

Concernant les catalyseurs à base de zinc et zirconium, les catalyseurs présentent une surface spécifique de $75 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ pour ${}_{\text{Calc}}\text{ZnZr}_{(\text{B})}$ à $108 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ pour ${}_{\text{Calc}}\text{ZnZr}_{(\mu\text{F})}$. Le volume des pores varie peu, de $0,17$ à $0,15 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ entre la préparation en batch et en microfluidique.

L'isotherme de physisorption des catalyseurs est présenté dans la *figure 3-23(a)*. La distribution de la taille des pores en *figure 3-23(b)* indique qu'il y a deux tailles de pores dans le matériau préparé de manière classique avec des mésopores de 4 nm qui correspondent à la structure de l'oxyde de zirconium seul ainsi que des mésopores d'environ 15 nm qui correspondent à la structure de l'oxyde zinc seul. Ceci confirme que le zinc et le zirconium dans $\text{CalcZnZr}_{(B)}$ ne semblent pas interagir, les caractéristiques de l'oxyde binaire étant de simples sommes de celles des oxydes simples. Au contraire, dans le matériau $\text{CalcZnZr}_{(\mu F)}$, la distribution de la taille des pores est unimodale et est située vers 4 nm, sans répartition des pores vers 15 nm. Cela indique que la synthèse microfluidique permet d'améliorer les interactions entre le zinc et le zirconium en formant un matériau possédant une répartition des pores plus homogène qu'avec la synthèse en batch.

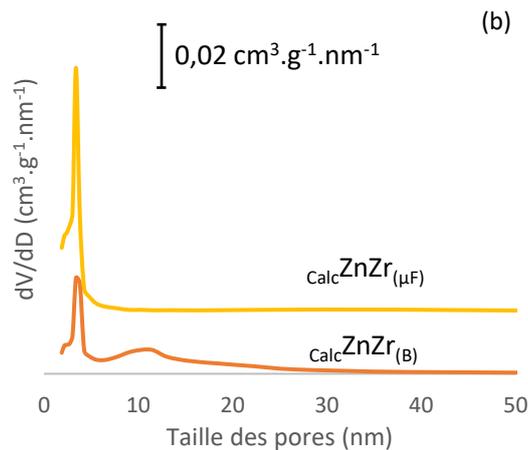


Figure 3-23 (a) Distribution de la taille des pores de catalyseurs $\text{CalcZnZr}_{(B)}$ et $\text{CalcZnZr}_{(\mu F)}$ déterminée par physisorption de N_2

Les deux images, présentées en *figure 3-24* correspondent aux matériaux binaires composés de zinc et zirconium. En modifiant le type de synthèse la morphologie du matériau est légèrement différente. En effet, en passant de la préparation en batch à la synthèse microfluidique, la taille des feuillets fins et poreux devient plus grande. Le matériau semble également plus homogène avec la synthèse en microfluidique car le type de morphologie compacte observée dans le catalyseur synthétisé en batch n'est plus présente.

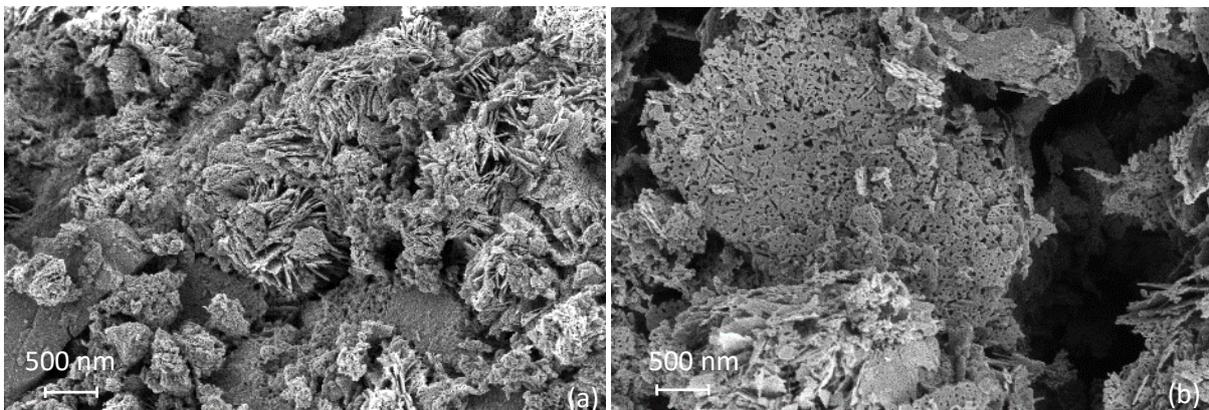


Figure 3-24 Image de microscopie électronique à balayage des catalyseurs (a) $\text{CalcZnZr}_{(B)}$ (a) et (b) $\text{CalcZnZr}_{(\mu F)}$ (b)

Contrairement à ce qui était observé dans la partie des précurseurs avant calcination, le catalyseur binaire composé de zinc et zirconium, synthétisé en microfluidique, semble être modifié par le type de synthèse en améliorant l'homogénéité du matériau. Cette meilleure homogénéité est traduite par la morphologie du catalyseur binaire zinc-zirconium préparé en système microfluidique qui a présenté une morphologie en feuillets poreux, différente de la morphologie obtenue pour le précurseur préparé en batch.

3-3-2-3) Catalyseurs ternaires

Dans cette partie, le catalyseur ternaire synthétisé en batch a été caractérisé par physisorption de N_2 , TPR et MEB. Le catalyseur ternaire réalisé en système microfluidique a uniquement été caractérisé en TPR. Le *tableau 3-6* résume l'ensemble de ces résultats.

La surface spécifique de $_{\text{Calc}}\text{CuZnZr}_{(\text{B})}$ est de $120 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et le volume des pores est de $0,47 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. La surface spécifique de $_{\text{Calc}}\text{CuZnZr}_{(\text{B})}$ est supérieure à la surface spécifique de $_{\text{Calc}}\text{CuZr}_{(\text{B})}$ ($60 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) et $_{\text{Calc}}\text{CuZn}_{(\text{B})}$ ($74 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). La présence des trois espèces améliore la surface spécifique.

Tableau 3-6 Résumé des résultats surface spécifique, volume de pores et TPR des catalyseurs ternaires

	Synthèse	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_{pores} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	T réd ($^{\circ}\text{C}$)	Conso H_2 ($\text{mmol}_{\text{H}_2} \cdot \text{g}^{-1}$)
$_{\text{Calc}}\text{CuZnZr}_{(\text{B})}$	Batch	120 ± 1	0,47	187 - 196 $^{\circ}\text{C}$	2,94
$_{\text{Calc}}\text{CuZnZr}_{(\mu\text{F})}$	Microfluidique	/	/	180 - 255 $^{\circ}\text{C}$	4,55

La microscopie électronique à balayage a permis d'observer la morphologie des catalyseurs ternaires (*figure 3-25*). Le matériau synthétisé en batch présente trois types de morphologie bien distincts. Ces trois types de morphologie correspondent aux structures semblables à celle de l'oxyde de cuivre (en orange), de l'oxyde de zinc (en jaune) et de l'oxyde de zirconium (en vert). Ceci indique une forme d'hétérogénéité au sein du matériau lors de la synthèse classique en batch. Le matériau préparé avec le système microfluidique présente une morphologie unique qui indique une meilleure interaction entre les trois espèces, qui a été observée en ATG dans la *section 3-3-3-3*.

Cette meilleure interaction entre les trois espèces améliore l'homogénéité du catalyseur, $_{\text{Calc}}\text{CuZnZr}_{(\mu\text{F})}$ grâce à la synthèse microfluidique.

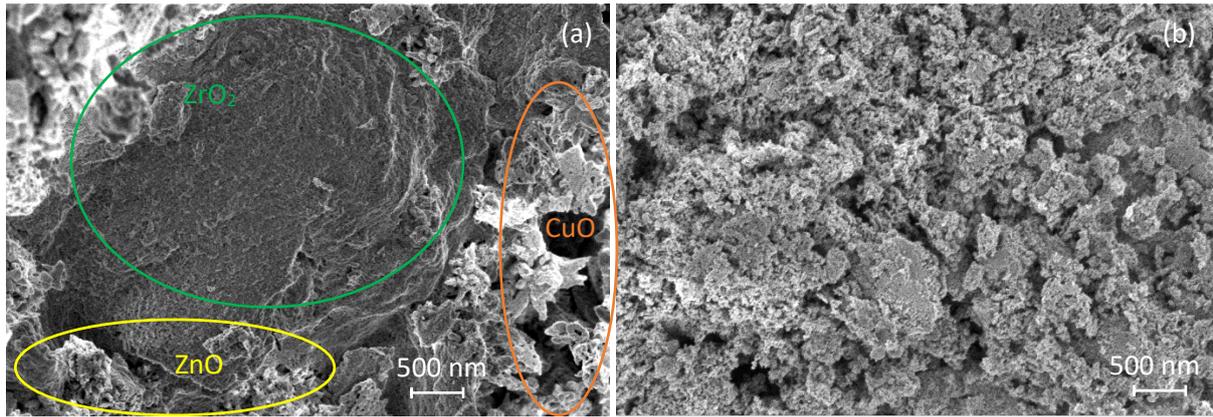


Figure 3-25 Image de microscopie électronique à balayage des catalyseurs (a) $\text{calcCuZnZr}_{(B)}$ et (b) $\text{calcCuZnZr}_{(\mu F)}$

Le *tableau 3-7* résume les surfaces de cuivre métallique des catalyseurs à base de cuivre réalisés en coprécipitation classique.

Tableau 3-7 Récapitulatif des surfaces de cuivre métallique déterminées par chimisorption de N_2O

Référence	Composition	Teneur massique (%)	S_{Cu^0} ($\text{m}_{\text{Cu}^0} \cdot \text{g}^{-1}$)	SBET ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
$\text{calcCu}_{(B)}$	CuO	100	0,8	16
$\text{calcCuZr}_{(B)}$	CuO-ZrO ₂	50/50	2,6	60
$\text{calcCuZn}_{(B)}$	CuO-ZnO	50/50	10,1	74
$\text{calcCuZnZr}_{(B)}$	CuO-ZnO-ZrO ₂	33/33/33	11,9	122

D'après le *tableau 3-7*, le matériau qui est uniquement composé de CuO ($\text{calcCu}_{(B)}$) présente évidemment une dispersion du cuivre métallique médiocre avec une surface métallique de moins de $1 \text{ m}_{\text{Cu}^0} \cdot \text{g}^{-1}$. Lorsque du zirconium est ajouté comme support ($\text{calcCuZr}_{(B)}$), il permet une meilleure dispersion du cuivre métallique et la surface augmente à $2,6 \text{ m}_{\text{Cu}^0} \cdot \text{g}^{-1}$. Quand le zirconium est remplacé par le zinc ($\text{calcCuZn}_{(B)}$), la surface de cuivre métallique augmente davantage et atteint $10,1 \text{ m}_{\text{Cu}^0} \cdot \text{g}^{-1}$, indiquant que l'oxyde de zinc permet de mieux disperser le cuivre que la zircone. Finalement, quand le support est composé de zinc et de zirconium, la surface de cuivre métallique est encore améliorée et montre l'effet bénéfique de la présence conjointe de ZnO et ZrO₂ sur la dispersion du cuivre métallique. Cette conclusion rejoint la conclusion obtenue en *section 2-1-2-1-5 du Chapitre 2* sur la chimisorption de N_2O des catalyseurs réalisés en batch lors de la substitution progressive de ZnO par ZrO₂ dans le support du catalyseur. D'une façon générale, la surface de cuivre augmente avec la surface spécifique dans ce cas-là.

3-3-2-4) Bilan catalyseurs calcinés

Durant ces travaux sur les catalyseurs calcinés, de nombreuses informations ont été obtenues concernant l'effet de ZnO et ZrO₂ sur le catalyseur à base de CuO ainsi que l'effet de la synthèse microfluidique par rapport à la coprécipitation en batch.

L'ajout de ZnO ou ZrO₂ à CuO dans le catalyseur, a permis d'augmenter la surface spécifique, ainsi que le volume des pores. Quand ces trois oxydes sont réunis, la surface spécifique est encore augmentée davantage. La méthode de synthèse a également un impact sur la surface spécifique. Ainsi, le système microfluidique a permis d'augmenter de façon générale la surface spécifique des matériaux, par rapport à la préparation classique en batch.

Lorsque ZnO ou ZrO₂ est ajouté dans le matériau à base de cuivre, la température de réduction de l'oxyde de cuivre est diminuée. Quand les trois oxydes sont présents dans le catalyseur, de nouvelles interactions CuO-support sont formées. La synthèse microfluidique permet d'améliorer la réductibilité de l'oxyde de cuivre et cette synthèse permet également de former des interactions CuO-support plus fortes, par rapport à la coprécipitation classique en batch.

La coprécipitation en système microfluidique a permis d'améliorer les interactions entre les oxydes présents dans le catalyseur, ce qui s'est traduit par une meilleure homogénéité pour les différents catalyseurs contrairement à la préparation en batch.

Finalement, l'oxyde de zirconium a permis d'améliorer la surface de cuivre métallique dans le catalyseur binaire. Cette surface est largement améliorée quand ZnO remplace ZrO₂ dans le support du catalyseur. Lorsque ces deux oxydes sont présents conjointement dans le catalyseur à base de CuO, la surface de cuivre métallique est encore améliorée dans le catalyseur ternaire. D'une façon générale, la surface de cuivre métallique augmente avec la surface BET pour ces catalyseurs.

3-4) Conclusion

Lors de cette étude, les différentes interactions entre le cuivre, le zinc et le zirconium, ainsi que l'influence du type de synthèse durant la coprécipitation, ont été analysées à l'aide de différentes méthodes de caractérisations physicochimiques. Pour cela, des matériaux simples, binaires et ternaires ont été synthétisés par coprécipitation classique et par coprécipitation en continu à l'aide d'un système microfluidique. Les précurseurs ont été analysés directement après synthèse, ainsi que les oxydes générés après l'étape de calcination.

Les différentes caractérisations structurales ont permis de montrer que les précurseurs à base de cuivre cristallisent sous forme de malachite Cu₂(CO₃)(OH)₂ et que les précurseurs à base de zinc étaient sous la forme hydrozincite Zn₅(CO₃)₂(OH)₆. Quand le cuivre et le zinc sont coprécipités, le précurseur précipite sous la forme d'aurichalcite (Zn,Cu)₅(CO₃)₂(OH)₆. Ce précurseur mixte implique de fortes interactions entre le cuivre et le zinc. Il permet de former un oxyde mixte de type Cu_xZn_(1-x)O après calcination.

L'ajout de zinc ou de zirconium dans un matériau à base de cuivre a permis d'abaisser la température de réduction de l'oxyde de cuivre. La présence conjointe de zinc et de zirconium dans le

Le catalyseur permet d'en augmenter la surface spécifique ainsi que la surface de cuivre métallique. La synergie entre Cu, Zn et Zr est confirmée pour le matériau ternaire. La présence de ces trois oxydes a permis de former de nouvelles interactions entre la partie de cuivre métallique et le support du catalyseur lors de la synthèse microfluidique.

La synthèse microfluidique, développée au laboratoire, permet de diminuer et de contrôler la taille de la zone de coprécipitation. Le système microfluidique, de façon générale, a permis d'augmenter la surface spécifique des catalyseurs et d'améliorer les interactions entre cuivre, zinc et zirconium. Ces interactions ont généré des matériaux plus homogènes que leurs homologues synthétisés par coprécipitation classique en batch.

La suite du travail visera à l'optimisation de la coprécipitation en continu à l'aide d'un système microfluidique par la modification des différents paramètres de synthèse.

CHAPITRE 4

OPTIMISATION DE LA SYNTHÈSE MICROFLUIDIQUE

4. Optimisation de la coprécipitation en continu

La coprécipitation en continu, réalisée à l'aide d'un système microfluidique, a montré dans le chapitre 3 son efficacité en permettant la formation d'interactions plus fortes au sein des précurseurs ainsi que pour les catalyseurs après calcination. Ces meilleures interactions ont permis d'améliorer l'homogénéité des catalyseurs.

En étudiant plus en profondeur ce nouveau type de synthèse, la modification des paramètres de synthèse de la coprécipitation en continu est sensée. Cela permettra de comprendre l'influence de chaque paramètre modifié. Ainsi, les effets des changements de conditions ne seront plus « dissimulés » par l'hétérogénéité. Les différents paramètres qui seront modifiés sont, le fluide vecteur, l'agent coprécipitant, le temps de séjour du précipité dans le réacteur de synthèse, la température de précipitation et le pH de la précipitation pour voir l'influence de ce type de paramètre au niveau des résultats catalytiques.

4-1) Modifications du fluide vecteur

Pour l'optimisation de la synthèse microfluidique, le premier paramètre modifié est le fluide vecteur. L'huile de silicone et l'eau à pH contrôlé ont été choisis pour cette étude. Tous les matériaux ont été synthétisés de la même manière, en changeant uniquement le fluide vecteur.

Exemple de synthèse :

Le catalyseur $CZZ_{\mu F-huile}$ a été synthétisé par une méthode de coprécipitation en continu contenant 37,5 % massique de CuO (soit 30,0 % massique de cuivre métallique) et un rapport massique de ZnO/ZrO₂ de 66/34. Les sels métalliques, respectivement Cu(NO₃)₂ · 3 H₂O (38,9 mmol, 9,39 g), Zn(NO₃)₂ · 6 H₂O (39,9 mmol, 11,85 g) et ZrO(NO₃)₂ · 6 H₂O (14,1 mmol, 4,77 g) sont dissous dans 93 mL d'eau distillée pour obtenir une solution de 1,0 mol.L⁻¹ en cations métalliques (pH = - 0,4). En parallèle, une solution de Na₂CO₃ de 1,6 mol.L⁻¹ est préparée et servira d'agent coprécipitant (pH = 12,6). Le pH de cette solution est ajusté avec de l'acide nitrique concentré (67 % massique) jusqu'à obtenir un pH de la solution de carbonates d'environ 9,9, pour que le mélange des solutions de nitrates et de carbonates soit situé entre 6,0 et 6,5 avec un rapport carbonates/nitrates contrôlé de 3,5. Le précipité bleu formé à la sortie des capillaires est cisailé sous forme de petites gouttelettes grâce à un flux d'huile de silicone (1,7 mL.min⁻¹) injecter dans le réacteur de synthèse de plus gros diamètre. Après mûrissement d'une nuit, le précipité est filtré avec de l'éther de pétrole pour retirer l'huile de silicone, puis le précipité est lavé avec de l'eau distillée puis est séché et finalement calciné. Le solide brun-noir obtenu (950 mg, rendement 92 %) est caractérisé et tamisé avec une granulométrie de 100-125 μm pour les réactions catalytiques.

4-1-1) Huile en fluide vecteur

Dans cette partie, le catalyseur de référence sera nommé $CZZ_{\mu F-huile}$. Il est de même composition chimique que le catalyseur $CZZ_{66/34}$ synthétisé dans le chapitre 2 à savoir une teneur massique en cuivre métallique de 30,0 % soit 37,5 % de CuO et un rapport massique ZnO/ZrO₂ de 66/34 dans le support. L'agent coprécipitant utilisé est le carbonate de sodium Na₂CO₃, le pH de précipitation est 6,3 et le débit total des réactifs est fixé 34,5 μL.min⁻¹ avec un large excès de carbonates (rapport carbonates/nitrates de 3,5). Le fluide vecteur est l'huile de silicone (500 cSt) et son débit est de de 1,7 mL.min⁻¹. Le temps de séjour dans le réacteur est de 30 s et la zone de précipitation n'est pas chauffée. Les conditions de mûrissement sont les suivantes : 63 °C et sous faible agitation (50 tr.min⁻¹) durant une nuit.

Lors de cette étude, deux paramètres de synthèse seront variés. Le premier paramètre modifié est le temps de séjour durant la précipitation, qui sera de 140 s ($CZZ_{\mu F-huile-140s}$) et le deuxième paramètre modifié sera la température de la zone de précipitation, qui sera de 63 °C ($CZZ_{\mu F-huile-63^{\circ}C}$).

Au total, trois catalyseurs seront synthétisés, caractérisés puis testés dans la synthèse de méthanol par hydrogénation de CO₂.

4-1-1-1) Caractérisations physicochimiques

4-1-1-1-1) Analyse élémentaire (XRF)

Les teneurs massiques ont été déterminées par fluorescence rayons X et les résultats sont présentés dans le *tableau 4-1*.

Tableau 4-1 Teneurs massiques (%) des catalyseurs $CZZ_{\mu F-huile}$, $CZZ_{\mu F-huile-140s}$ et $CZZ_{\mu F-huile-63^{\circ}C}$ obtenues par XRF

Catalyseurs	CuO	ZnO	ZrO ₂	ZnO/ZrO ₂
$CZZ_{\mu F-huile}$	43	32	25	1,3
$CZZ_{\mu F-huile-140s}$	41	35	24	1,5
$CZZ_{\mu F-huile-63^{\circ}C}$	43	29	28	1,0
Théorique	37,5	41,5	21,0	1,9

La teneur massique en CuO est augmentée pour le catalyseur de référence $CZZ_{\mu F-huile}$ avec 43 % contre 37,5 % théorique. De même pour la teneur en ZrO₂ avec 25 % contre 21,0 % théorique. Lorsque le temps de séjour du précipité dans le réacteur de synthèse est augmenté, les différentes teneurs massiques se rapprochent des valeurs théoriques et indiquent une précipitation plus complète du précurseur durant la synthèse. Finalement, durant le chauffage de la zone de précipitation pour $CZZ_{\mu F-huile-63^{\circ}C}$, la teneur en cuivre est similaire au catalyseur de référence $CZZ_{\mu F-huile}$, mais la teneur en ZrO₂ est supérieure avec 28 %. Les carbonates de zinc semblent mal précipiter de manière générale.

Une étude plus poussée sur la cinétique de précipitation des carbonates de cuivre, zinc et zirconium sera nécessaire pour optimiser cette synthèse.

Durant la synthèse de catalyseur avec de l'huile en fluide vecteur, l'erreur sur le pH de précipitation peut être élevée lors de la coprécipitation. Une partie des carbonates métalliques risquerait alors de ne pas être précipité. Cela pourrait être une autre explication quant à la différence de composition obtenue.

4-1-1-1-2) Densité apparente

La densité apparente, dans le *tableau 4-2*, diminue lorsque le temps de séjour augmente, passant de 0,80 pour $CZZ_{\mu F-huile}$ à 0,62 pour $CZZ_{\mu F-huile-140s}$. Lorsque la température de coprécipitation augmente à 63 °C au lieu de la température ambiante, la densité passe de 0,80 pour $CZZ_{\mu F-huile}$ à 0,49 pour $CZZ_{\mu F-huile-63^{\circ}C}$.

Tableau 4-2 Densité apparente des catalyseurs $CZZ_{\mu F-huile}$, $CZZ_{\mu F-huile-140s}$ et $CZZ_{\mu F-huile-63^{\circ}C}$

Catalyseurs	Densité apparente
$CZZ_{\mu F-huile}$	0,80
$CZZ_{\mu F-huile-140s}$	0,62
$CZZ_{\mu F-huile-63^{\circ}C}$	0,49

4-1-1-1-3) Surface spécifique

Les surfaces spécifiques ainsi que les volumes des pores de chaque catalyseur sont présentés dans le *tableau 4-3*. L'augmentation du temps de séjour dans le réacteur de synthèse (140 s au lieu de 30 s) ne fait pas varier la surface spécifique (environ $68 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Par la suite, la zone de précipitation est chauffée à 63 °C ($CZZ_{\mu F-huile-63^{\circ}C}$ contre $CZZ_{\mu F-huile}$), une augmentation de la surface spécifique de $20 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ est observée, passant ainsi à une surface de $87 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour $CZZ_{\mu F-huile-63^{\circ}C}$ contre $67 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour $CZZ_{\mu F-huile}$. Le chauffage de la zone de précipitation a une influence sur la surface spécifique du catalyseur.

Tableau 4-3 Surface spécifique des catalyseurs $CZZ_{\mu F-huile}$, $CZZ_{\mu F-huile-140s}$ et $CZZ_{\mu F-huile-63^{\circ}C}$ obtenue par physisorption de N_2

Catalyseurs	S_{BET}^a ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
$CZZ_{\mu F-huile}$	67 ± 1
$CZZ_{\mu F-huile-140s}$	68 ± 1
$CZZ_{\mu F-huile-63^{\circ}C}$	87 ± 1

La *figure 4-1* présente la distribution de la taille des pores dans les différents catalyseurs. Le catalyseur de référence $CZZ_{\mu F-huile}$, présente une hétérogénéité dans la répartition de la taille des pores

Optimisation de la coprécipitation en continu

avec différentes tailles situées vers 4, 13 et 45 nm. Pour le catalyseur synthétisé avec un temps de séjour de 140 s, une distribution plus large des pores située entre 10 et 30 nm est observée. Le phénomène est moins marqué pour le catalyseur synthétisé avec une température de la zone de précipitation de 63 °C, $CZZ_{\mu F-huile-63^{\circ}C}$. Une répartition de la taille des pores située vers 4 nm et un volume des mésopores après 10 nm diminue. Il semblerait que ces deux paramètres de synthèse puissent modifier légèrement la distribution de la taille des pores.

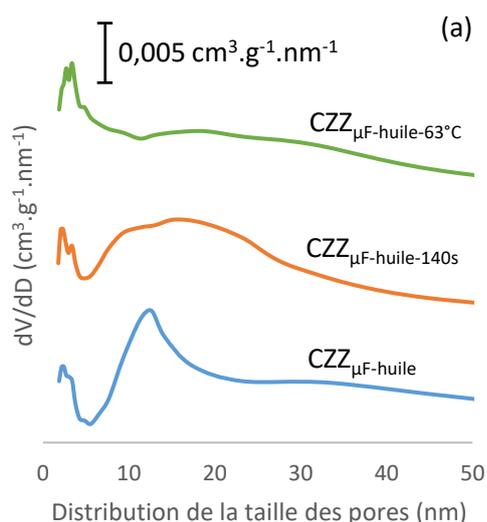


Figure 4-1 Distribution de la taille des pores des catalyseurs $CZZ_{\mu F-huile}$, $CZZ_{\mu F-huile-140s}$ et $CZZ_{\mu F-huile-63^{\circ}C}$

Les modifications des paramètres de synthèse pour ces catalyseurs, ont indiqué que le temps de séjour n'a pas trop d'influence sur la surface spécifique. Le chauffage de la zone de précipitation, quant à lui, a permis d'augmenter de façon non négligeable la surface spécifique du catalyseur.

La surface spécifique du catalyseur $CZZ_{\mu F-huile-63^{\circ}C}$ est supérieur à la surface spécifique de son homologue synthétisé de manière classique en batch : $CZZ_{66/34}$ avec une surface de 79 m².g⁻¹ contre 87 m².g pour $CZZ_{\mu F-huile-63^{\circ}C}$.

4-1-1-1-4) Structure cristalline

Les diffractogrammes des catalyseurs sont présentés en *figure 4-2* avec les raies de diffraction correspondant à l'oxyde de cuivre et l'oxyde de zinc. Comme précédemment, les raies de diffraction caractéristiques à ZrO₂ ne sont pas visibles.

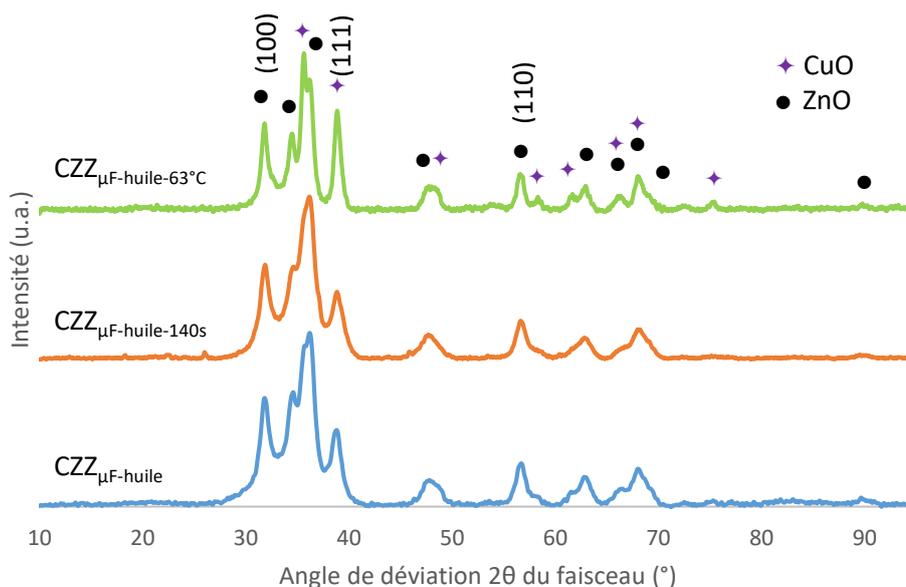


Figure 4-2 Diffractogramme des rayons X pour les catalyseurs $CZZ_{\mu F-huile}$, $CZZ_{\mu F-huile-140s}$ et $CZZ_{\mu F-huile-63^{\circ}C}$

Le *tableau 4-4* présente la taille des cristallites obtenue en DRX pour les trois catalyseurs étudiés. Le temps de séjour du précipité dans le réacteur de synthèse influence la taille des cristallites de CuO (9 nm pour $CZZ_{\mu F-huile}$ et 7 nm pour $CZZ_{\mu F-huile-140s}$) alors que la taille des cristallites de ZnO reste sensiblement la même. La température de la zone de précipitation dans le réacteur de synthèse présente un effet plus marqué, puisque la taille des cristallites de CuO et ZnO augmente sensiblement, de 9 à 12 nm pour CuO et de 10 à 13 nm pour ZnO quand la température de précipitation est augmentée à 63 °C. Ceci est probablement due à une cinétique de précipitation différente qui génère une meilleure cristallisation lors de la précipitation à plus haute température.

Tableau 4-4 Taille des cristallites de CuO et ZnO déterminée par DRX des catalyseurs $CZZ_{\mu F-huile}$, $CZZ_{\mu F-huile-140s}$ et $CZZ_{\mu F-huile-63^{\circ}C}$

Catalyseurs	Taille des cristallites (nm)	
	CuO	ZnO
$CZZ_{\mu F-huile}$	9	10
$CZZ_{\mu F-huile-140s}$	7	10
$CZZ_{\mu F-huile-63^{\circ}C}$	12	13

4-1-1-1-5) Etude de réductibilité

La *figure 4-3* présente la consommation d' H_2 des catalyseurs en fonction de la température. Elles sont situées entre 215 et 267 °C. Le temps de séjour du précipité dans le réacteur de synthèse présente une influence non négligeable sur la température de réduction. En effet, avec un temps de séjour de 30 s, la température de réduction de CuO est de 215 °C pour $CZZ_{\mu F-huile}$ alors qu'elle est de 267 °C avec un temps de séjour de 140 s. Il semblerait qu'avec un temps de séjour plus long, les interactions entre CuO et le support soient plus fortes, car les espèces CuO-support se réduisent à plus haute température.

L'influence de la température de précipitation est moins marquée. La consommation d' H_2 pour le catalyseur $CZZ_{\mu F-huile-63^\circ C}$ est plus symétrique et centrée sur une plus petite zone de température que pour le catalyseur $CZZ_{\mu F-huile}$. Ceci peut indiquer des interactions entre CuO et le support plus homogènes dans le catalyseur.

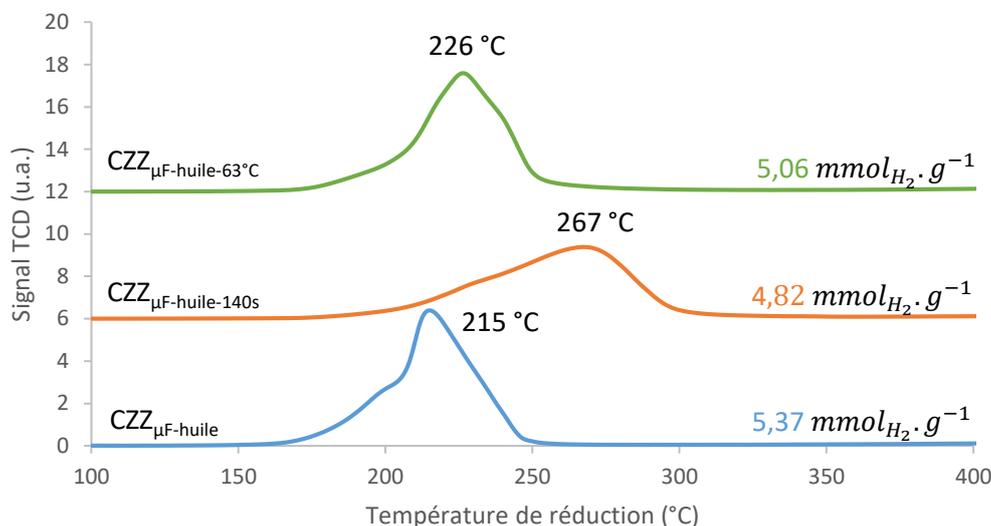


Figure 4-3 Profil consommation d' H_2 des catalyseurs $CZZ_{\mu F-huile}$, $CZZ_{\mu F-huile-140s}$ et $CZZ_{\mu F-huile-63^\circ C}$

La réductibilité de CuO en Cu^0 des différents catalyseurs est présentée dans le *tableau 4-5*. Elle a été calculée à partir de la teneur massique expérimentale de cuivre métallique, obtenue par XRF.

Tableau 4-5 Réductibilité expérimentale (%) des catalyseurs $CZZ_{\mu F-huile}$, $CZZ_{\mu F-huile-140s}$ et $CZZ_{\mu F-huile-63^\circ C}$

Catalyseurs	Réductibilité (%)
$CZZ_{\mu F-huile}$	93
$CZZ_{\mu F-huile-140s}$	94
$CZZ_{\mu F-huile-63^\circ C}$	99

La réductibilité de CuO des catalyseurs $CZZ_{\mu F-huile}$ et $CZZ_{\mu F-huile-140s}$ est similaire, de 93 et 94 %, mais n'est cependant pas totale, indiquant qu'une partie de CuO ne soit pas réductible à 500 °C. Lorsque la température de précipitation est de 63 °C, la réductibilité de CuO est quasiment totale avec 99 %.

4-1-1-1-6) Surface métallique

La surface métallique des catalyseurs, déterminée par chimisorption de N_2O est présentée dans le *tableau 4-6*

Tableau 4-6 Surface de Cu^0 des catalyseurs $CZZ_{\mu F-huile}$, $CZZ_{\mu F-huile-140s}$ et $CZZ_{\mu F-huile-63^\circ C}$

Catalyseurs	Surface de Cu^0 ($m_{Cu^0} \cdot g^{-1}$)
$CZZ_{\mu F-huile}$	13,0
$CZZ_{\mu F-huile-140s}$	10,8
$CZZ_{\mu F-huile-63^\circ C}$	9,2

Le catalyseur de référence, $CZZ_{\mu F-huile}$, présente une surface de cuivre métallique de $13,0 m_{Cu^0} \cdot g^{-1}$, ce qui est supérieur à son homologue $CZZ_{66/34}$ réalisé en coprécipitation classique en batch ($10,5 m_{Cu^0} \cdot g^{-1}$) (*section 2-1-2-1-5, chapitre 2*). L'augmentation du temps de séjour et la température de la zone de coprécipitation diminuent la surface métallique.

Le catalyseur $CZZ_{\mu F-huile-63^\circ C}$ ayant la surface spécifique la plus élevée ($87 m^2 \cdot g^{-1}$) présente la surface de cuivre métallique la plus faible ($9,2 m_{Cu^0} \cdot g^{-1}$). L'augmentation de la taille des cristallites vue en DRX peut expliquer la diminution de la surface de cuivre métallique.

4-1-1-1-7) Microscopie électronique à balayage

La *figure 4-4* présente les images réalisées en microscopie électronique à balayage. Chaque image indique un grossissement identique et permet une meilleure comparaison de la morphologie des catalyseurs. La première image (a), présente la morphologie du catalyseur $CZZ_{\mu F-huile}$ qui est granuleuse. L'image (b), correspond à la morphologie du catalyseur $CZZ_{\mu F-huile-140s}$, qui est différente de la première. En effet, deux zones bien distinctes, avec une partie granuleuse comme $CZZ_{\mu F-huile}$ et une partie en feuillets, sont observées. Il semblerait donc qu'avec un temps de séjour supérieur (140 s au lieu de 30 s), la morphologie soit modifiée. La formation de ces feuillets nécessite un temps de séjour plus long.

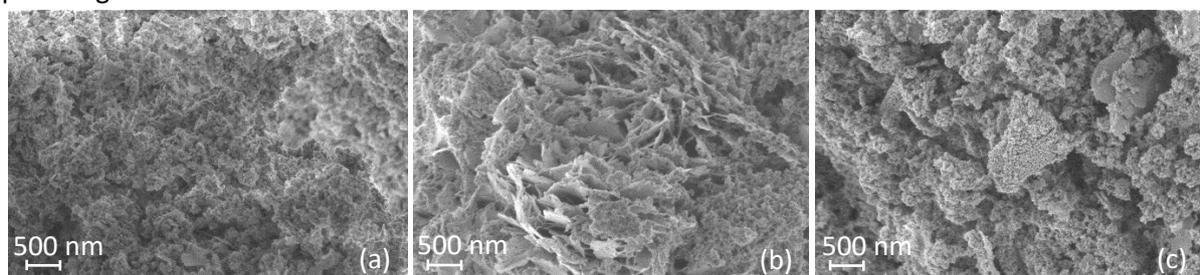


Figure 4-4 Image de microscopie électronique à balayage des catalyseurs (a) $CZZ_{\mu F-huile}$, (b) $CZZ_{\mu F-huile-140s}$ et (c) $CZZ_{\mu F-huile-63^\circ C}$

Concernant le catalyseur $CZZ_{\mu F-huile-63^{\circ}C}$, présenté en (c), une morphologie identique au catalyseur $CZZ_{\mu F-huile}$ est observée. Contrairement au temps de séjour, la température de précipitation ne semble pas avoir d'impact sur la morphologie du catalyseur.

4-1-1-1-8) Microscopie électronique en transmission

Seul le catalyseur $CZZ_{\mu F-huile-63^{\circ}C}$ a été analysé en microscopie électronique en transmission et les images sont présentées dans la *figure 4-5*. Sur l'image (a) et (b), deux zones bien distinctes composées de tailles de cristallites différentes sont observées. La zone A (en violet), semble plutôt granuleuse avec des petites tailles de cristaux (environ 7 à 10 nm). La zone B (en bleu) est composée de plus gros cristaux (25 à 40 nm). Notons que ces tailles sont supérieures aux tailles des cristallites déterminées en DRX. Les différentes tailles de cristaux observées dans la zone A et B indiquent une hétérogénéité dans la taille des particules. La taille des cristaux semble également plus grande que celle observée pour le catalyseur $CZZ_{66/34}$ réalisé en batch, avec une zone A située entre 4 et 7 nm et la zone B entre 20 et 30 nm. Sur l'image (c), le grossissement est plus important, une zone cristallisée (zone C) et une autre amorphe (zone D) sont observées.

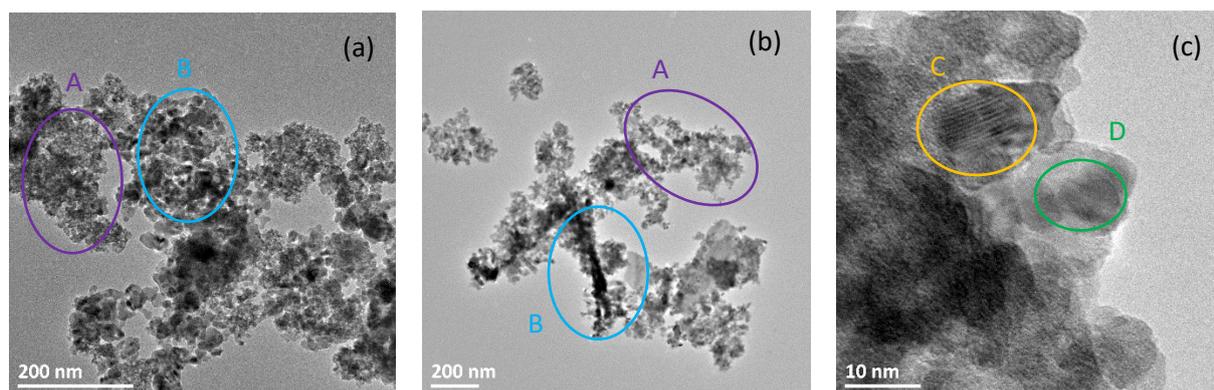


Figure 4-5 Images MET en champs clair du catalyseur $CZZ_{\mu F-huile-63^{\circ}C}$

Les deux catalyseurs $CZZ_{66/34}$ et $CZZ_{\mu F-huile-63^{\circ}C}$ ont la même morphologie en MEB, à savoir une morphologie granuleuse et sont tous les deux plutôt hétérogènes d'après la MET. Il semblerait donc que l'homogénéité au sein du catalyseur ainsi qu'une bonne distribution des oxydes de cuivre, zinc et zirconium ne soient pas favorisées par une morphologie granuleuse.

4-1-1-2) Activité catalytique (REALCAT)

Les performances catalytiques dans cette section ont été réalisées dans l'Unité de Catalyse et Chimie du Solide (UCCS), sur la plateforme de criblage catalytique haut débit nommée REALCAT, à l'école Centrale de Lille (59).

Ces travaux sont issus d'une collaboration entre l'ICPEES et l'UCCS, avec Sébastien PAUL, directeur de la plateforme RealCat et Svetlana HEYTE, ingénieure de recherche.

4-1-1-2-1) Conditions opératoires

Cette plateforme est composée de trois systèmes autonomes permettant de cribler des catalyseurs hétérogènes dans des réacteurs continus à lit fixe. Chaque unité « Flowrence » a été adaptée pour répondre à une large gamme de conditions opératoires, cependant la synthèse de méthanol par hydrogénation de CO₂ n'a jamais été réalisée auparavant sur cette plateforme.

L'unité sur laquelle ces tests catalytiques ont été réalisés est le système « Flowrence T1219 », fourni par Avantium. Ce multi réacteur est composé de quatre blocs pouvant opérer à quatre températures différentes. Ces quatre blocs sont eux-mêmes composés de quatre réacteurs en acier inoxydable. Au total, 16 réacteurs à lit fixe isothermes peuvent être utilisés simultanément. Ce multi réacteur peut atteindre 80 bar de pression effective ainsi qu'une température pouvant aller jusqu'à 550 °C. L'unité « Flowrence » est équipée d'un chromatographe en phase gaz Agilent 7890 équipé de deux TCD et un FID, permettant d'analyser une large gamme de gaz tels que le CO₂, H₂, He, CO et MeOH. Chaque mélange de gaz en sortie de chaque réacteur est analysé l'un après l'autre.

Les gaz utilisés lors de la réaction proviennent de la société Air Liquide, sous forme de bouteilles pressurisées à 150 bar. Les différents débits utilisés lors des réactions sont notés dans le *tableau 4-7* ci-après.

Tableau 4-7 Composition du mélange gazeux pour les performances catalytiques lors de l'hydrogénation de CO₂ en méthanol

Gaz	%mol	Débit par réacteur (mL.min ⁻¹ (STP))	Débit total 16 réacteurs (mL.min ⁻¹ (STP))
H ₂	69,9	12,3	196,3
He	12,5	2,2	35,5
CO ₂	17,6	3,1	50,1
Flux total		17,6	281,9

Le mélange gazeux utilisé lors des tests catalytiques est un mélange volumique de 63,6 % d'H₂, 31,3 % de CO₂ et 5,0 % de He. Le rapport H₂/CO₂ lors de la réaction est de 3,9 et une autre bouteille de H₂ pur est reliée à la plateforme pour permettre d'ajuster ce rapport H₂/CO₂ ainsi que de permettre la réduction des catalyseurs avant la réaction. L'hélium, est utilisé en tant qu'étalon interne pour les analyses de chromatographie gazeuse. Une autre bouteille d'He pur vient compléter le flux pour ajuster le débit d'hélium. Le flux principal (flux total) est divisé équitablement en 16 pour chaque réacteur. La vitesse volumique horaire (VVH) est fixée à 25 000 h⁻¹ (STP) et la réaction est réalisée à 50 bar.

Chaque réacteur en acier inoxydable de diamètre interne de 2 mm et 15 cm de long, composé d'un fritté fixe également en inox en bas du réacteur, est chargé avec 2 cm de SiC (granulométrie de 50-150 µm). Puis, dans la zone isotherme, une couche de 28 mm de catalyseur est ajoutée. Finalement, le réacteur est rempli avec du SiC à ras bord pour éviter le volume mort. Chaque catalyseur est préalablement réduit sous un flux constant d'H₂ de 160 mL.min⁻¹ (STP) pour les 16 réacteurs à 300 °C (1 °C.min⁻¹), soit 10 mL.min⁻¹ (STP) de H₂ par réacteur.

Après la réduction, la température de chaque bloc de réacteur est abaissée à 150 °C pour permettre de faire un blanc de la réaction (même principe que dans *la section 2-1-2-2-3, chapitre 2*). Ensuite, la température est augmentée de 1 °C.min⁻¹ pour atteindre 200 °C, qui correspond à la première température de réaction. Puis les différentes températures de réaction sont espacées de 20 °C jusqu'à 320 °C. Avant chaque différente température, les flux de gaz sont stabilisés pendant 30 min et les gaz effluents sont analysés trois fois par température.

La pression de 50 bar est contrôlée par un système de contre-pression. Le contrôleur de pression et le système d'échantillonnage sont maintenus à 110 °C, pour éviter la condensation des produits dans les lignes en acier inoxydable situées entre le réacteur et le système d'échantillonnage. Pour la même raison, les lignes situées entre le système d'échantillonnage et la GC sont maintenues à 160 °C. L'analyse est réalisée directement en ligne, ce qui réduit considérablement le temps de l'opération.

Dans un premier temps, la distribution des gaz dans les 16 réacteurs a dû être ajustée et testée dans les conditions indiquées dans le *tableau 4-7*. Ensuite, quatre réacteurs dans quatre blocs différents ont été testés simultanément avec le même débit, les mêmes températures et la même masse de catalyseur pour vérifier que les résultats étaient reproductibles et identiques. Finalement, une fois la reproductibilité vérifiée, chaque réacteur est rempli pour procéder aux tests catalytiques, en laissant un réacteur rempli de SiC qui permet de vérifier le « blanc » durant les tests. Chaque test catalytique présente un débit commun, la masse a donc été ajustée pour obtenir une VVH identique.

4-1-1-2-2) Conditions analytiques

Lors des tests catalytiques réalisés à REALCAT, les produits ont été analysés en ligne avec trois modules de chromatographie en phase gaz. Un module PPQ avec « back-flush » est utilisé pour la séparation des gaz légers de CO₂ (détecteur TCD). Un deuxième module composé de deux colonnes (HayeSep Q et Molsieve MS5A, détecteur TCD) permet de séparer les gaz légers. Pour séparer l'He de l'H₂, le four est laissé à 40 °C.min⁻¹ pendant 2 min puis la température montée à 120 °C avec une rampe de 20 °C.min⁻¹ pour éluer le CO dans la colonne Molsieve. Le méthanol est analysé dans le troisième module à l'aide d'une colonne CP-Sil5 équipée d'un détecteur FID.

4-1-1-2-3) Performances catalytiques

Le *tableau 4-8* résume les principales informations obtenues durant les réactions catalytiques, comme les valeurs de conversions, de sélectivité en méthanol ainsi que le rendement et la productivité en méthanol par masse de catalyseur. Toutes ces valeurs seront détaillées dans les figures suivantes.

Tableau 4-8 Résultats catalytiques à 50 bar et 25 000 h⁻¹ des catalyseurs CZZ_{μF-huile}, CZZ_{μF-huile-140s} et CZZ_{μF-huile-63°C}

Catalyseur (masse de cata)	Température (°C)	Conversion H ₂ (%)	Conversion CO ₂ (%)	Sel MeOH (%)	Rendement MeOH (%)	Prod MeOH (g.kg _{cata} ⁻¹ .h ⁻¹)
CZZ _{μF-huile} (33,7 mg)	200	2,9	4,1	85	3,5	249
	220	5,2	7,6	74	5,6	398
	240	7,9	13,1	59	7,7	570
	260	10,7	20,7	44	9,0	665
	280	11,7	25,6	33	8,3	642
	300	11,0	27,6	21	5,8	446
	320	9,9	29,1	11	3,4	269
CZZ _{μF-huile-140s} (26,4 mg)	200	2,3	3,1	82	2,6	241
	220	4,0	5,8	73	4,2	413
	240	6,2	9,8	60	5,9	574
	260	9,0	16,7	45	7,5	723
	280	11,2	23,8	33	7,8	762
	300	11,2	27,2	22	6,0	589
	320	9,9	29,0	11	3,1	309
CZZ _{μF-huile-63°C} (20,1 mg)	200	1,7	2,3	84	1,9	249
	220	3,1	4,1	78	3,2	439
	240	5,1	7,5	65	4,9	628
	260	7,5	13,3	51	6,7	831
	280	9,7	20,3	36	7,3	936
	300	10,6	25,8	25	6,4	839
	320	10,0	28,7	13	3,6	481
Thermo	200	30,6	41,3	94	38,8	/
	220	27,7	38,2	91	34,7	/
	240	22,4	33,4	80	26,8	/
	260	17,8	30,5	64	19,4	/
	280	14,3	29,5	44	13,0	/
	300	11,9	30,1	27	8,1	/
	320	10,6	31,7	15	4,9	/

Dans la *figure 4-6* sont présentées les conversions de CO₂ et d'H₂ à 50 bar et 25 000 h⁻¹ des catalyseurs CZZ_{μF-huile}, CZZ_{μF-huile-140s} et CZZ_{μF-huile-63°C} ainsi que les valeurs thermodynamiques aux mêmes températures.

A basse température, les conversions de CO₂ et d'H₂ augmentent dans l'ordre suivant : CZZ_{μF-huile} > CZZ_{μF-huile-140s} > CZZ_{μF-huile-63°C}. Cependant, il est délicat de tirer des conclusions à ce niveau, car la masse de catalyseur utilisée lors des tests catalytiques suit le même ordre : CZZ_{μF-huile} > CZZ_{μF-huile-140s} > CZZ_{μF-huile-63°C} pour permettre d'avoir une VVH identique.

A plus haute température, toutes les conversions tendent vers la valeur thermodynamique. Ces tests ont permis de valider la plateforme REALCAT sur laquelle la réaction de synthèse de méthanol par hydrogénation de CO₂ a été réalisée pour la première fois.

Optimisation de la coprécipitation en continu

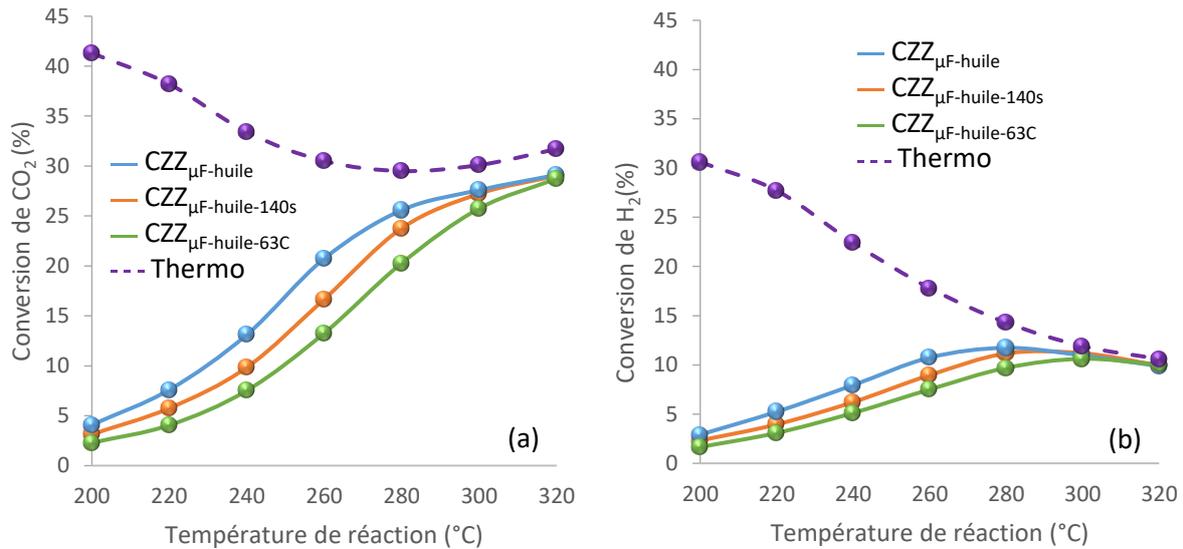


Figure 4-6 Conversion de (a) CO₂ et de (b) H₂ à 50 bar et 25 000 h⁻¹ pour les catalyseurs CZZ_{μF}-huile, CZZ_{μF}-huile-140s et CZZ_{μF}-huile-63°C

Lorsque la sélectivité en MeOH est tracée en fonction de la conversion de CO₂ (figure 4-7), c'est le catalyseur CZZ_{μF}-huile qui est le plus sélectif à isoconversion de CO₂. Pour les catalyseurs CZZ_{μF}-huile-140s et CZZ_{μF}-huile-63°C, le profil de la courbe est quasiment identique et il semblerait que les paramètres de synthèse n'aient pas une réelle influence sur la sélectivité en MeOH.

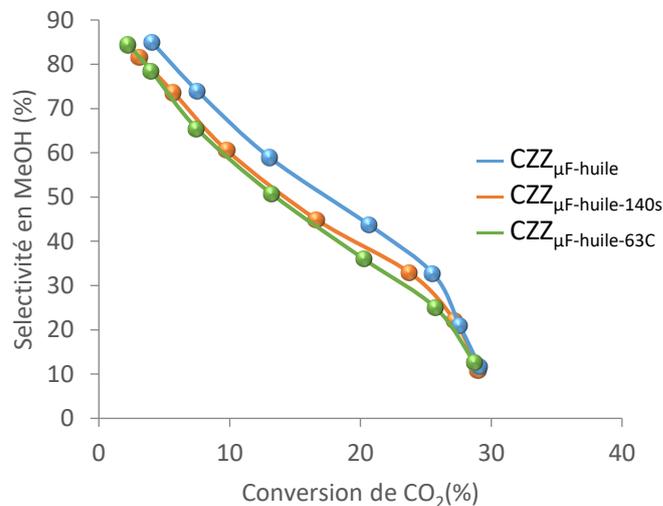


Figure 4-7 Sélectivité en MeOH en fonction de la conversion de CO₂ pour les catalyseurs CZZ_{μF}-huile, CZZ_{μF}-huile-140s et CZZ_{μF}-huile-63°C

Les productivités en méthanol, figure 4-8(a), sont similaires, environ 250 g_{MeOH}·kg_{Cata}⁻¹·h⁻¹, à 200 °C pour les trois catalyseurs. L'écart grandit très rapidement à plus haute température. En effet, la productivité en méthanol par masse de catalyseur en pour le catalyseur CZZ_{μF}-huile est toujours inférieure à celle obtenue avec CZZ_{μF}-huile-140s, qui elle-même est toujours inférieure à celle obtenue

avec $CZZ_{\mu F\text{-huile-}63^{\circ}\text{C}}$. Ainsi, une productivité maximale pour $CZZ_{\mu F\text{-huile}}$ de $642 \text{ g}_{\text{MeOH}} \cdot \text{kg}_{\text{Cata}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, $762 \text{ g}_{\text{MeOH}} \cdot \text{kg}_{\text{Cata}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ pour $CZZ_{\mu F\text{-huile-}140\text{s}}$ et finalement, $936 \text{ g}_{\text{MeOH}} \cdot \text{kg}_{\text{Cata}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ à 280°C pour le catalyseur $CZZ_{\mu F\text{-huile-}63^{\circ}\text{C}}$ sont observées.

La *figure 4-8(b)* présente la productivité en méthanol par masse de catalyseur en fonction de la surface de cuivre métallique des catalyseurs. Le catalyseur $CZZ_{\mu F\text{-huile}}$ présente la surface métallique la plus élevée ($13,0 \text{ m}_{\text{Cu}} \cdot \text{g}^{-1}$) et la productivité en méthanol la plus basse ($642 \text{ g}_{\text{MeOH}} \cdot \text{kg}_{\text{Cata}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$). Au contraire, $CZZ_{\mu F\text{-huile-}63^{\circ}\text{C}}$ présente la surface de cuivre la plus faible ($9,2 \text{ m}_{\text{Cu}} \cdot \text{g}^{-1}$) alors que la productivité est la plus élevée ($936 \text{ g}_{\text{MeOH}} \cdot \text{kg}_{\text{Cata}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$). Aucune relation de proportionnalité entre ces deux grandeurs existe. Cela montre que les paramètres modifiés en système microfluidique, le temps de séjour et la température de précipitation, affectent l'activité intrinsèque du catalyseur.

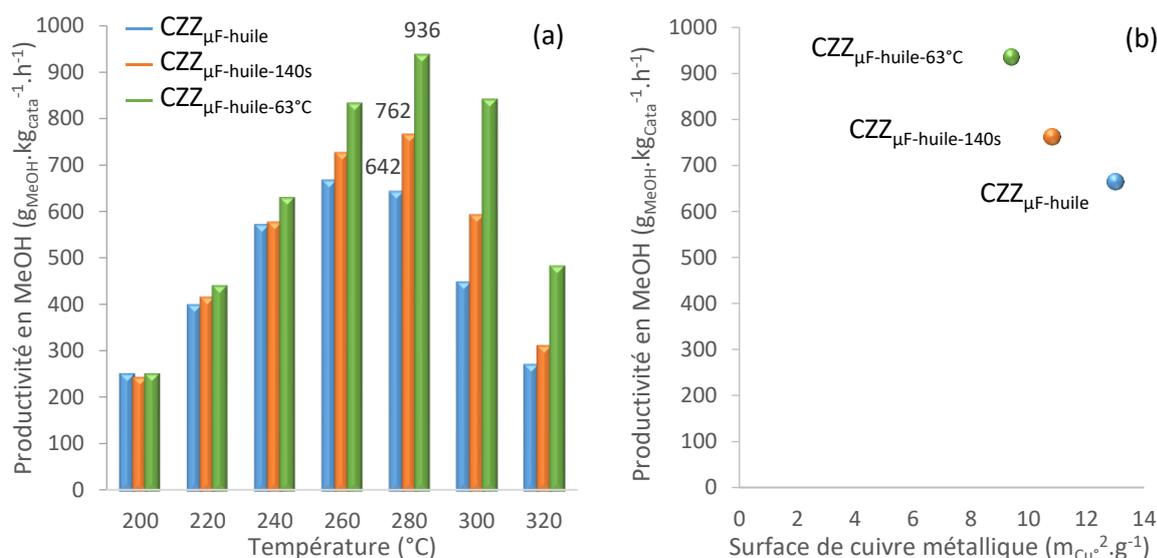


Figure 4-8 Productivité en méthanol par masse de catalyseur en (a) fonction de la température et en (b) fonction de la surface de Cu^0 pour les catalyseurs $CZZ_{\mu F\text{-huile}}$, $CZZ_{\mu F\text{-huile-}140\text{s}}$ et $CZZ_{\mu F\text{-huile-}63^{\circ}\text{C}}$

La *figure 4-9* présente la productivité en méthanol rapportée à la surface de cuivre métallique. A 280°C , la productivité en méthanol par surface de cuivre passe de $49,4 \text{ mg}_{\text{MeOH}} \cdot \text{m}^{-2}_{\text{Cu}} \cdot \text{h}^{-1}$ pour $CZZ_{\mu F\text{-huile-}140\text{s}}$, à $70,6 \text{ mg}_{\text{MeOH}} \cdot \text{m}^{-2}_{\text{Cu}} \cdot \text{h}^{-1}$ pour $CZZ_{\mu F\text{-huile-}140\text{s}}$ et à $101,7 \text{ mg}_{\text{MeOH}} \cdot \text{m}^{-2}_{\text{Cu}} \cdot \text{h}^{-1}$ pour $CZZ_{\mu F\text{-huile-}63^{\circ}\text{C}}$. La température de précipitation lors de la préparation du catalyseur permet d'augmenter l'activité intrinsèque du catalyseur.

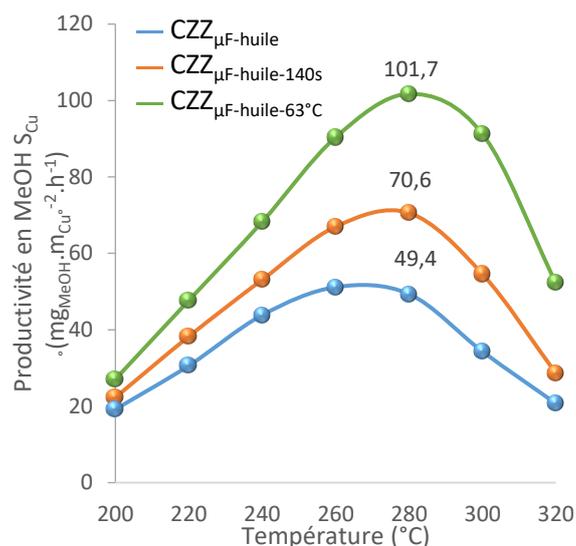


Figure 4-9 Productivité en MeOH par surface de cuivre métallique en fonction de la température pour les catalyseurs CZZ_{μF}-huile, CZZ_{μF}-huile-140s et CZZ_{μF}-huile-63°C

4-1-1-3) Bilan : huile en fluide vecteur

Lors de la préparation de catalyseurs en système microfluidique avec de l'huile en fluide vecteur, deux paramètres ont été modifiés : le temps de séjour du précipité dans le réacteur de synthèse et la température de la zone de précipitation.

D'après une analyse élémentaire, les teneurs massiques n'ont pas été respectées, avec une perte d'oxyde de zinc qui n'a pas précipité durant la synthèse. Cette perte d'oxyde de zinc pourrait venir d'un mauvais contrôle de pH lors de la précipitation car l'erreur sur le pH de précipitation est grande avec l'huile en fluide vecteur. Un pH de précipitation qui n'est pas constant pourrait expliquer l'hétérogénéité observée sur le catalyseur CZZ_{μF}-huile-63°C.

Du côté des performances catalytiques, les conversions de CO₂ et H₂ sont plus élevées pour le catalyseur de référence, CZZ_{μF}-huile, est expliqué par une masse de catalyseur plus importante lors des tests catalytiques. La modification des paramètres de synthèse a permis une amélioration notable dans la productivité de méthanol par masse de catalyseur par rapport au catalyseur de référence. En effet, la productivité maximale à 280 °C augmente de la façon suivante : 642 g_{MeOH}·kg_{Cata}⁻¹·h⁻¹ (CZZ_{μF}-huile) < 762 g_{MeOH}·kg_{Cata}⁻¹·h⁻¹ (CZZ_{μF}-huile-140s) < 936 g_{MeOH}·kg_{Cata}⁻¹·h⁻¹ (CZZ_{μF}-huile63°C).

En conclusion, le temps de séjour dans le réacteur de synthèse, ainsi que le chauffage de la zone de précipitation pour la synthèse microfluidique avec de l'huile de silicone en fluide vecteur ont une influence non négligeable sur les performances catalytiques. Notamment sur la productivité en méthanol qui augmente avec un temps de séjour plus long et davantage avec le chauffage de la zone de précipitation.

Cependant, pour ce genre de synthèse, l'huile de silicone n'est pas un fluide vecteur optimal. Les catalyseurs obtenus ne sont pas homogènes et indiquent une mauvaise interaction entre les espèces. C'est pourquoi, le fluide vecteur a été changé dans la suite des travaux.

4-1-2) Eau à pH contrôlé en fluide vecteur

Dans cette section, l'eau à pH contrôlé sera utilisée en tant que fluide vecteur dans la synthèse microfluidique. Celle-ci permettra un meilleur contrôle du pH. Plusieurs paramètres de synthèse ont été modifiés, un à un, pour voir l'influence de chacune de ces conditions. Les paramètres modifiés sont les suivants : nature de l'agent coprécipitant, temps de séjour dans le réacteur de synthèse, débits des réactifs durant la synthèse et pH de précipitation.

Chaque synthèse est réalisée avec une température de la zone de précipitation de 63 °C. Les caractérisations physicochimiques et les performances catalytiques des différents matériaux sont comparées à un catalyseur de référence : $CZZ_{\mu F-eau}$. Les conditions de synthèse du catalyseur $CZZ_{\mu F-eau}$ sont les mêmes que le catalyseur optimisé $CZZ_{\mu F-huile-63^{\circ}C}$. Il est synthétisé avec de l'eau à pH contrôlé en fluide vecteur, un agent coprécipitant Na_2CO_3 , une zone de précipitation à 63 °C, un temps de séjour de 30 s dans le réacteur de synthèse et avec un débit de nitrates métalliques de $11,6 \mu L \cdot min^{-1}$, un débit de carbonate de $23,4 \mu L \cdot min^{-1}$ et un débit de $1,7 mL \cdot min^{-1}$ pour le fluide vecteur. Le rapport carbonates/nitrates est fixé à 3,5 et le mûrissement est d'une nuit. C'est à partir de ce modèle de synthèse que les autres catalyseurs sont synthétisés en faisant varier un des paramètres (*en ANNEXES*).

4-1-2-1) Effet de l'agent coprécipitant

Le paramètre modifié ici est l'agent coprécipitant. Dans le catalyseur de référence, $CZZ_{\mu F-eau}$, l'agent coprécipitant est Na_2CO_3 et pour le catalyseur $CZZ_{\mu F-eau-NH_4}$ l'agent coprécipitant est le carbonate d'ammonium $(NH_4)_2CO_3$. Le principal problème de Na_2CO_3 , est le sodium qui peut rester dans le catalyseur en cas de mauvais lavage lors de la filtration et le sodium peut empoisonner le catalyseur. L'avantage avec le carbonate d'ammonium est qu'il se décompose lors du séchage et de la calcination. Il ne sera pas présent dans le catalyseur même si le lavage n'est pas optimal et ne pourra pas empoisonner le catalyseur.

4-1-2-1-1) Caractérisations physicochimiques

Les catalyseurs synthétisés dans cette section seront caractérisés de différentes manières et seront ensuite testés pour la réaction d'hydrogénation de CO_2 en méthanol afin de comprendre l'influence de l'agent coprécipitant dans la synthèse microfluidique, avec l'eau à pH contrôlé comme fluide vecteur.

Le *tableau 4-9* résume différents résultats obtenus pour les catalyseurs CZZ_{μF-eau} et CZZ_{μF-eau-NH4}.

Tableau 4-9 Résumé des caractérisations physicochimiques pour les catalyseurs CZZ_{μF-eau} et CZZ_{μF-eau-NH4}

Catalyseurs	$d_{appcata}$	S_{BET}^a ($m^2 \cdot g^{-1}$)	Taille des cristallites (nm)		SCu° ($m_{Cu}^{\circ 2} \cdot g^{-1}$)	T(°C) red. ^c	Conso H ₂ ($mmol_{H_2} \cdot g^{-1}$)
			CuO	ZnO			
CZZ _{μF-eau}	0,42	99±1	10	10	9,4	215 °C	5,10
CZZ _{μF-eau-NH4}	0,43	94±1	10	10	13,8	214 °C	5,33

La densité apparente des catalyseurs est de 0,42 pour CZZ_{μF-eau} et 0,43 pour CZZ_{μF-eau-NH4}. D'après la physisorption de N₂, la surface spécifique obtenue pour les deux catalyseurs est 99 et 94 m².g⁻¹ respectivement pour CZZ_{μF-eau} et CZZ_{μF-eau-NH4}. Cette surface spécifique est tout de même supérieure aux surfaces spécifiques des catalyseurs préparés avec l'huile en fluide vecteur (67-87 m².g⁻¹). Les tailles des cristallites déterminées par DRX sont également identiques avec 10 nm et la température de réduction obtenue par TPR est similaire entre les deux catalyseurs (214-215 °C). L'agent coprécipitant ne semble pas avoir d'influence sur ces caractéristiques.

La consommation d'H₂ lors de la réduction est supérieure pour le catalyseur CZZ_{μF-eau-NH4} avec 5,33 mmol_{H2}.g⁻¹ contre 5,10 mmol_{H2}.g⁻¹ pour CZZ_{μF-eau}. Dans les deux cas, la réductibilité est supérieure à 100 % et indique une teneur massique en cuivre métallique plus élevée que la teneur théorique de 30,0 %. Une différence de surface de cuivre métallique mesurée par chimisorption de N₂O est également observée. En effet, le catalyseur CZZ_{μF-eau} présente une surface de cuivre métallique de 9,4 m_{Cu}^{°2}.g⁻¹ alors que le catalyseur CZZ_{μF-eau-NH4} présente une surface plus élevée de 13,8 m_{Cu}^{°2}.g⁻¹. L'utilisation de carbonate d'ammonium semble permettre d'augmenter la surface de cuivre métallique au sein du catalyseur. Il est possible que la dégradation des carbonates et des ammoniums présents dans le catalyseur durant l'étape de séchage et calcination augmente cette surface métallique. Il est également possible que le catalyseur CZZ_{μF-eau-NH4} présente une teneur massique en cuivre métallique plus élevée qui pourrait expliquer l'augmentation de cette surface métallique. Et qui expliquerait également la consommation d'H₂ plus élevée, mais cela n'a pas été confirmé ni étudié.

La *figure 4-10* présente les images de microscopie électronique à balayage des catalyseurs CZZ_{μF-eau} et CZZ_{μF-eau-NH4}. Les morphologies de ces deux catalyseurs sont similaires avec dans les deux cas des feuillets très fin et poreux. Cette morphologie est cependant très différente du catalyseur synthétisé avec de l'huile en fluide vecteur : CZZ_{μF-huile-63°C}. Ainsi, il semble que l'agent coprécipitant n'a pas d'influence sur la morphologie, contrairement au fluide vecteur. Cette morphologie est plutôt similaire au catalyseur CZZ_{μF-huile-140s} *section 4-1-2-7* et cela pourrait indiquer que l'eau permet de former plus rapidement les feuillets poreux par rapport à l'huile en fluide vecteur.

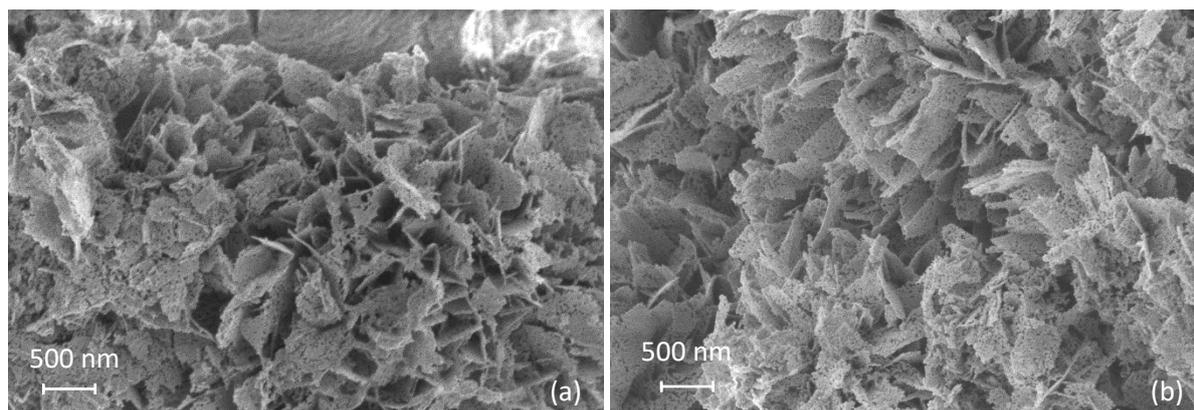


Figure 4-10 Image de microscopie électronique à balayage des catalyseurs (a) $CZZ_{\mu F-eau}$ et (b) $CZZ_{\mu F-eau-NH4}$

4-1-2-1-2) Performances catalytiques (ICPEES)

Le *tableau 4-10* ci-après, rassemble toutes les données des tests catalytiques réalisés à 50 bar, avec une vitesse volumique horaire (VVH) de 21 000 h^{-1} (STP). Ces deux tests ont été réalisés au laboratoire, à l'ICPEES. Les conditions ainsi que le schéma de montage sont présentés dans le *chapitre 2, section 2-1-2-2-2*.

Tableau 4-10 Résultats catalytiques à 50 bar et 21 000 h^{-1} des catalyseurs $CZZ_{\mu F-eau}$ et $CZZ_{\mu F-eau-NH4}$

Catalyseur (masse catalyseur)	Température (°C)	Conversion H ₂ (%)	Conversion CO ₂ (%)	Sel MeOH (%)	Rendement MeOH (%)	Prod MeOH (g.kg _{cata} ⁻¹ .h ⁻¹)
CZZ_{μF-eau} (48 mg)	240	3,4	6,8	67	4,6	513
	260	7,1	13,2	60	7,9	887
	280	9,7	18,9	47	8,8	992
	300	8,9	20,9	31	6,4	721
CZZ_{μF-eau-NH4} (48 mg)	240	3,9	8,3	59	4,9	552
	260	6,8	14,4	52	7,5	846
	280	8,2	20,5	42	8,7	974
	300	9,0	22,6	24	5,4	602
Thermo	240	22,4	33,4	80	26,8	/
	260	17,8	30,5	64	19,4	/
	280	14,3	29,5	44	13,0	/
	300	11,9	30,1	27	8,1	/

Le tableau résume les différentes valeurs de conversions, de sélectivité en méthanol ainsi que le rendement et la productivité en méthanol par masse de catalyseur. Toutes ces valeurs sont détaillées ci-après sous forme de graphique.

La conversion de CO₂ est légèrement plus basse pour le catalyseur $CZZ_{\mu F-eau}$ comme indiqué dans la *figure 4-11(a)*. La conversion de H₂ est globalement la même pour les deux catalyseurs (*figure 4-11(b)*).

Optimisation de la coprécipitation en continu

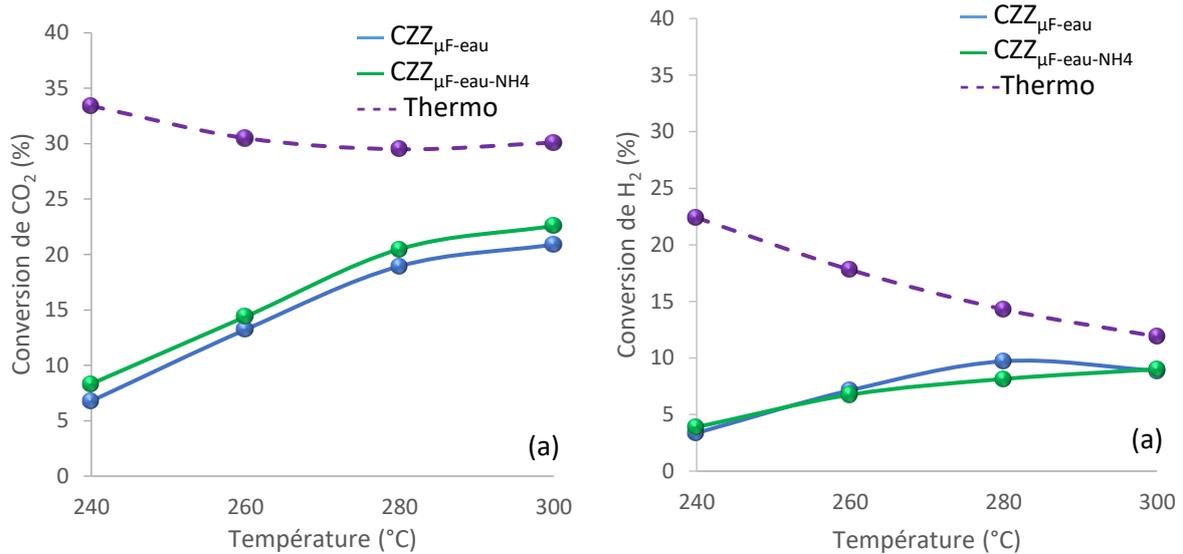


Figure 4-11 Conversion de (a) CO₂ et de (b) H₂ à 50 bar et 21 000 h⁻¹ pour CZZ_{μF}-eau et CZZ_{μF}-eau-NH₄

Dans la figure 4-12 qui présente la sélectivité en méthanol, en fonction de la conversion de CO₂, les courbes ont le même profil mais sont légèrement décalées, avec les valeurs de sélectivité en MeOH supérieures à basse conversion pour CZZ_{μF}-eau.

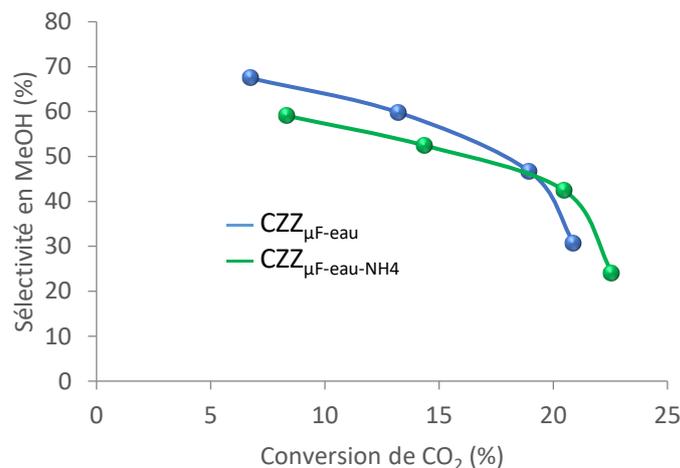


Figure 4-12 Sélectivité en MeOH en fonction de la conversion de CO₂ (%) à 50 bar et 21 000 h⁻¹ pour CZZ_{μF}-eau et CZZ_{μF}-eau-NH₄

Sur la figure 4-13 sont présentées la productivité en méthanol par masse de catalyseur en fonction de la température (a) et en fonction de la surface de cuivre métallique (b). La productivité par masse de catalyseur varie très peu et atteint 992 g_{MeOH}.kg_{Cata}⁻¹.h⁻¹ et 974 g_{MeOH}.kg_{Cata}⁻¹.h⁻¹ à 280 °C respectivement pour le catalyseur CZZ_{μF}-eau et CZZ_{μF}-eau-NH₄. Cependant, avec la productivité en méthanol par masse de catalyseur en fonction de la surface de cuivre métallique (b), l'activité intrinsèque du catalyseur CZZ_{μF}-eau-NH₄ est plus faible que pour le catalyseur CZZ_{μF}-eau puisque les surfaces de cuivre métalliques ne sont pas identiques.

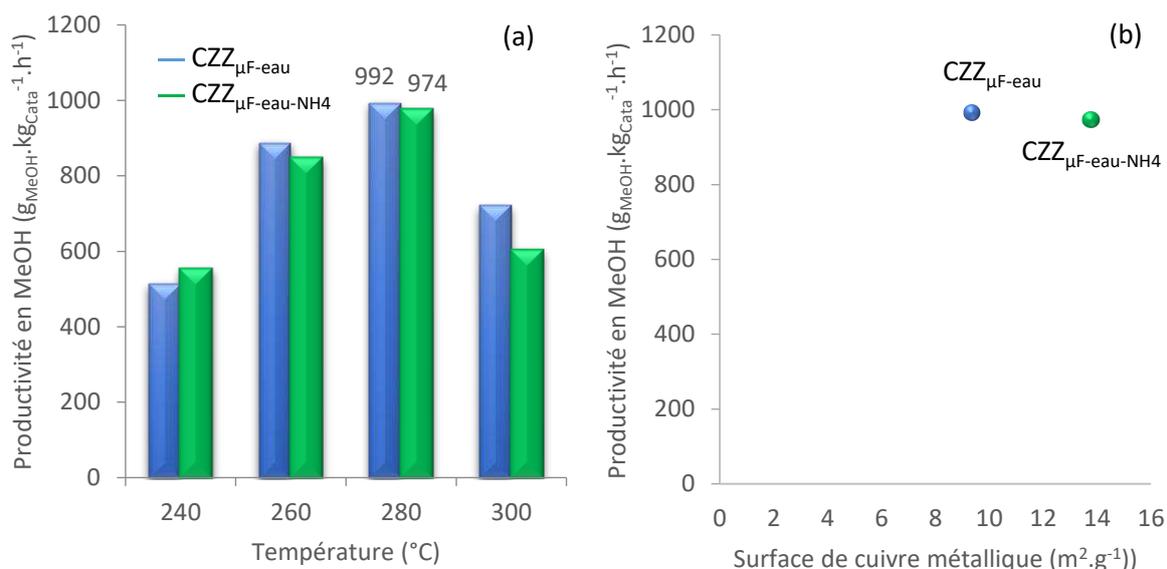


Figure 4-13 Productivité en MeOH par masse de catalyseur en (a) fonction de la température et en (b) fonction de la surface de Cu^0 à 50 bar et $21\,000\ \text{h}^{-1}$ pour les catalyseurs CZZ_{μF-eau} et CZZ_{μF-eau-NH4}

Pour pouvoir évaluer la stabilité des catalyseurs au cours de la réaction, il a été choisi de tracer le rapport des aires de CO formé sur les aires de N_2 (étalon interne) obtenues d'après le microchromatographe tout au long du temps de réaction. Ainsi, la formation de CO au cours du temps peut être évaluée et permet d'avoir une indication de la stabilité du catalyseur durant toute la réaction. Les variations de la formation de CO au cours de la réaction sont présentées en figure 4-14. A noter que chaque « palier » correspond à une température de réaction, les perturbations sont dues aux changements de température. A basse température, 240 et 260 $^{\circ}\text{C}$, l'évolution des deux catalyseurs est identique, la stabilité ne varie pas. A plus haute température (280 et 300 $^{\circ}\text{C}$), la stabilité du catalyseur CZZ_{μF-eau-NH4} commence à diminuer, mais ce phénomène n'a pas été étudié.

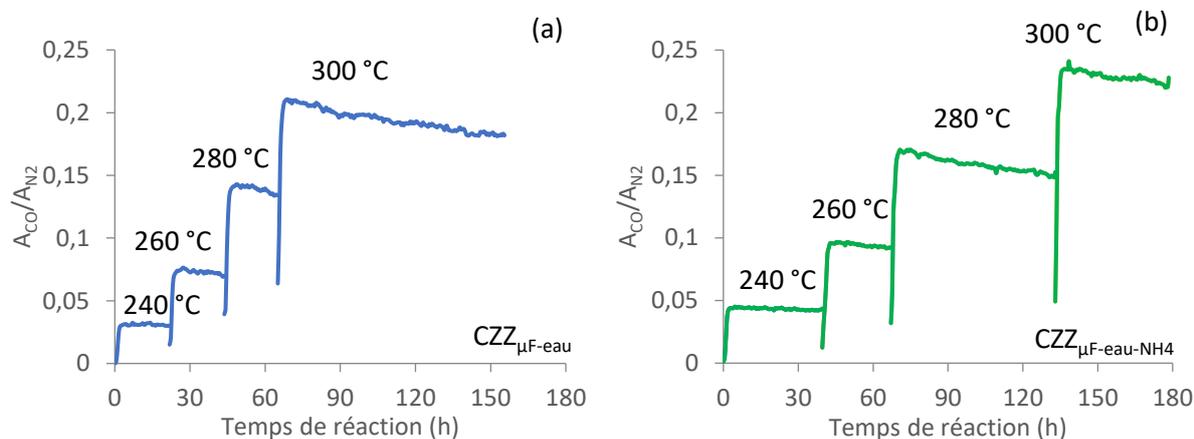


Figure 4-14 Variation de la formation de CO par rapport à N_2 au cours de la réaction à 50 bar et $21\,000\ \text{h}^{-1}$ pour (a) CZZ_{μF-eau} et (b) CZZ_{μF-eau-NH4}

4-1-2-1-3) Bilan : changement d'agent coprécipitant

En résumé, le changement d'agent coprécipitant lors de la synthèse du catalyseur ne modifie pas les caractéristiques physicochimiques des catalyseurs, mis à part la surface de cuivre qui est augmentée pour le catalyseur $CZZ_{\mu F-eau-NH4}$ avec une surface de $13,8 \text{ m}_{Cu}^{o^2} \cdot g^{-1}$ contre $9,4 \text{ m}_{Cu}^{o^2} \cdot g^{-1}$ pour $CZZ_{\mu F-eau}$.

Pour les performances catalytiques, la conversion de CO_2 est légèrement plus faible pour $CZZ_{\mu F-eau}$ et la sélectivité en méthanol est un peu plus élevée sur toute la durée du test catalytique, ce qui donne finalement une productivité en méthanol par masse de catalyseur similaire pour les deux catalyseurs, qui atteint 992 et $974 \text{ g}_{MeOH} \cdot kg_{Cata}^{-1} \cdot h^{-1}$ à $280 \text{ }^\circ\text{C}$ respectivement pour $CZZ_{\mu F-eau}$ et $CZZ_{\mu F-eau-NH4}$.

4-1-2-2) Effet du temps de séjour dans le réacteur de synthèse

Le temps de séjour dans le réacteur de synthèse du catalyseur est également un paramètre qui a été modifié lors de la production de ces catalyseurs. C'est le seul paramètre qui sera varié dans cette section. En effet, le catalyseur de référence qui est $CZZ_{\mu F-eau}$ présente un temps de séjour de 30 s dans le réacteur de synthèse. Ce temps de séjour dépend du volume du réacteur et du débit du fluide vecteur. Les débits de réactifs ne changent que très peu le temps de séjour, ils sont négligeables face au débit du fluide vecteur. Comme le diamètre du réacteur de synthèse est constant ($\phi_i = 1,6 \text{ mm}$), c'est donc uniquement la longueur de ce réacteur qui sera variée (10 cm pour 7 s, 40 cm pour 30 s et 200 cm pour 140 s de temps de séjour).

Lors de cette étude, trois catalyseurs sont synthétisés, caractérisés et finalement testés : $CZZ_{\mu F-eau7s}$, avec un temps de séjour de 7 s, $CZZ_{\mu F-eau}$, avec un temps de séjour de 30 s et finalement $CZZ_{\mu F-eau-140s}$ avec un temps de séjour de 140 s. Ces trois catalyseurs sont caractérisés et testés dans les mêmes conditions que précédemment : 50 bar, VVH de $25\,000 \text{ h}^{-1}$ (STP), de 200 à 320 °C. Tous ces tests ont été réalisés sur la plateforme REALCAT.

4-1-2-2-1) Caractérisations physicochimiques

4-1-2-2-1-1) Analyse élémentaire

Les analyses élémentaires (*tableau 4-11*) ont été réalisées par spectroscopie d'émission optique à plasma à couplage inductif (ICP-OES) avec un appareil 720-ES ICP-OES (Agilent). Elles ont été effectuées par Joëlle Thuriot-Roukos sur la plateforme REALCAT à l'école centrale de Lille (59).

La détermination quantitative de la teneur en métal présente dans les catalyseurs a été effectuée sur la base de l'analyse d'une solution étalon certifiée.

Un mélange d'acide fluorhydrique (HF) et d'eau régale permet la dissolution complète de l'échantillon. La préparation de l'échantillon a été réalisée en dissolvant 10 mg de catalyseur frais, séché et broyé dans une solution de 1,5 mL d'acide fluorhydrique chauffée pendant 4 h à 80 °C, puis 2,4 mL d'eau régale (HNO₃: HCl) (1:3, v:v) chauffée 2 h supplémentaires à 80 °C. Toutes les solutions d'échantillon ont été agitées pendant une nuit dans un bain d'eau à ultrasons chauffé à 50 °C et diluées dans 50 ml d'eau ultrapure avant d'être analysées par ICP-OES.

Le logiciel ICP ExpertTM (version 2.0.4) fournit la concentration de métal dans l'échantillon permettant d'estimer le pourcentage massique en cuivre, zinc et zirconium. Toutes les analyses ont été effectuées 40 min après la mise en marche du spectromètre pour obtenir un plasma stable ainsi qu'une introduction d'échantillon constante et reproductible.

Les analyses élémentaires indiquent que la teneur massique en CuO des catalyseurs est similaire (environ 40 %), légèrement supérieure à la teneur théorique. La teneur massique en ZnO, diminue avec le temps de séjour, passant ainsi de 39 % pour CZZ_{μF-eau-7s} à 32 % pour CZZ_{μF-eau-140s}. Quant à la teneur massique en ZrO₂, celle-ci augmente quand le temps de séjour augmente. La précipitation semble incomplète lors d'un temps de séjour plus long, ce qui semble contraire à la cinétique de précipitation plus lente des carbonates de zinc.

Tableau 4-11 Teneurs massiques (%) des catalyseurs CZZ_{μF-eau-7s}, CZZ_{μF-eau} et CZZ_{μF-eau-140s} obtenues par ICP

Catalyseurs	Analyse élémentaire (ICP)			Rapport ZnO/ZrO ₂ (massique)
	CuO	ZnO	ZrO ₂	
CZZ _{μF-eau-7s}	39	39	22	1,8
CZZ _{μF-eau}	40	38	22	1,7
CZZ _{μF-eau-140s}	40	32	28	1,2
Théorique	37,5	41,5	21,0	1,9

4-1-2-2-1-2) Densité apparente et surface spécifique

La densité apparente des catalyseurs présentée dans le *tableau 4-12*. Les densités fluctuent entre 0,48 pour CZZ_{μF-eau-7s}, 0,42 pour CZZ_{μF-eau} et 0,54 pour CZZ_{μF-eau-140s}. Elles ne semblent pas être influencées de façon significative par le temps de séjour du précipité dans le réacteur de synthèse.

Tableau 4-12 Densité apparentes des catalyseurs CZZ_{μF-eau-7s}, CZZ_{μF-eau} et CZZ_{μF-eau-140s}

Catalyseurs	Densité apparente
CZZ _{μF-eau-7s}	0,48
CZZ _{μF-eau}	0,42
CZZ _{μF-eau-140s}	0,54

4-1-2-2-1-3) Surface spécifique et porosité

Les résultats des surfaces spécifiques, ainsi que le volume des pores, sont présentés dans le *tableau 4-13*. La surface spécifique du catalyseur $CZZ_{\mu F-eau-7s}$ et $CZZ_{\mu F-eau-140s}$ présente une surface spécifique de 112 et 113 $m^2.g^{-1}$ contre 99 $m^2.g^{-1}$ pour le catalyseur de référence.

Tableau 4-13 Surface spécifique et volume des pores déterminés par BET pour les catalyseurs $CZZ_{\mu F-eau}$, $CZZ_{\mu F-eau-7s}$ et $CZZ_{\mu F-eau-140s}$

Catalyseurs	S_{BET}^a ($m^2.g^{-1}$)
$CZZ_{\mu F-eau-7s}$	112±1
$CZZ_{\mu F-eau}$	99±1
$CZZ_{\mu F-eau-140s}$	113±1

La *figure 4-15* présente les isothermes d'adsorption et la distribution de la taille des pores de ces trois catalyseurs. La principale différence se situe au niveau du volume des mésopores. En effet, il semble que plus le temps de séjour augmente, plus le volume de boucle d'hystérésis situé à une pression relative P/P_0 de 0,4 à 0,7 (*figure 4-15(a)*) augmente. Sur la *figure 4-15(b)* qui présente la distribution de la taille des pores, la répartition est plus fine et plus élevée pour les mésopores de 4 nm lorsque le temps de séjour augmente.

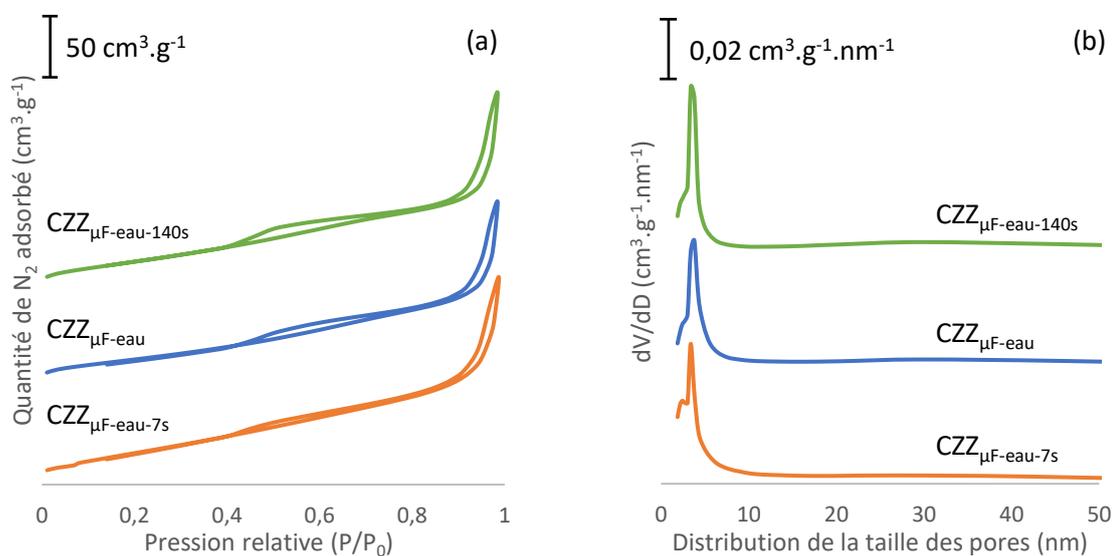


Figure 4-15 (a) Isotherme d'adsorption-désorption de N_2 et (b) distribution de la taille des pores en nm des catalyseurs $CZZ_{\mu F-eau}$, $CZZ_{\mu F-eau-7s}$ et $CZZ_{\mu F-eau-140s}$ obtenues par physisorption de N_2

4-1-2-2-1-4) Structure cristalline

Les trois catalyseurs ont ensuite été caractérisés par diffraction des rayons X les diffractogrammes obtenus sont présentés en *figure 4-16*. Peu de différences sont observées sur ces diffractogrammes.

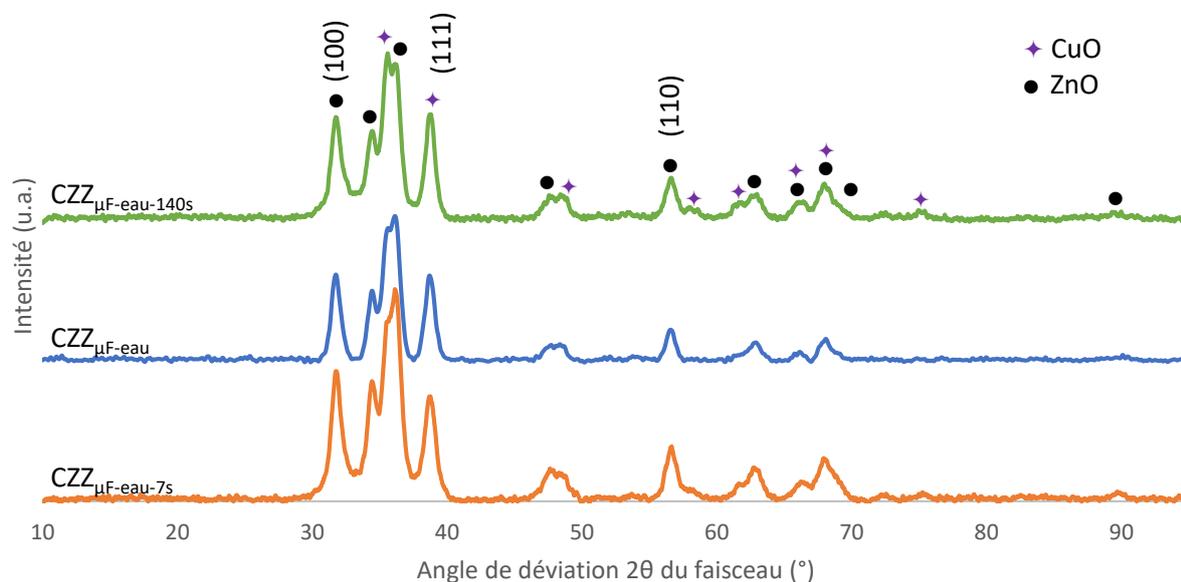


Figure 4-16 Diffractogramme des rayons X pour les catalyseurs $CZZ_{\mu F-eau-7s}$, $CZZ_{\mu F-eau}$ et $CZZ_{\mu F-eau-140s}$

La taille des cristallites (*tableau 4-14*) du catalyseur $CZZ_{\mu F-eau-7s}$ est plus petite que celle des deux autres catalyseurs. D'une façon générale, la taille des cristallites de CuO augmente quand le temps de séjour augmente passant ainsi de 9 nm pour $CZZ_{\mu F-eau-7s}$, 10 nm pour $CZZ_{\mu F-eau}$ et finalement 11 nm pour $CZZ_{\mu F-eau-140s}$. Ce qui semble indiquer une meilleure cristallisation avec un temps de séjour augmenté.

Tableau 4-14 Taille des cristallites de CuO et ZnO déterminée par DRX

Catalyseurs	Taille des cristallites (nm)	
	CuO	ZnO
$CZZ_{\mu F-eau-7s}$	9	10
$CZZ_{\mu F-eau}$	10	11
$CZZ_{\mu F-eau-140s}$	11	11

4-1-2-2-1-5) Etude de réductibilité

Les profils de réduction sont présentés dans la *figure 4-17*. La température de la zone de consommation de H_2 la plus intense semble augmenter quand le temps de séjour augmente. En effet, avec 7 s de temps de séjour, $CZZ_{\mu F-eau-7s}$, la température est de 206 °C, quand le temps de séjour augmente à 30 s, $CZZ_{\mu F-eau}$, la température de réduction passe à 212 °C et finalement à 140 s, $CZZ_{\mu F-eau-140s}$.

^{140s}, la température de réduction monte à 226 °C. Ce qui indique une interaction de plus en plus forte entre CuO et le support.

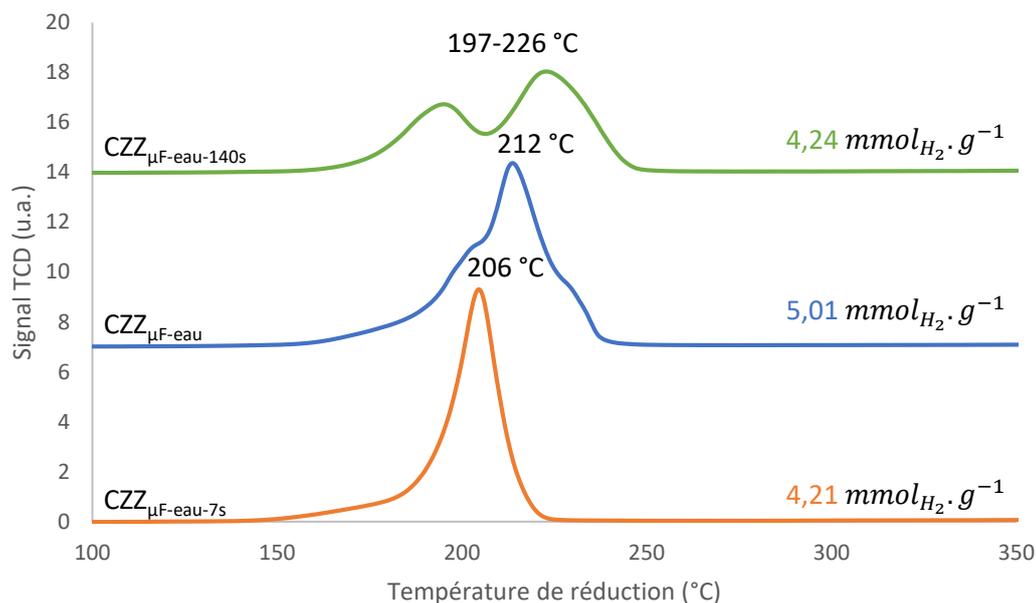


Figure 4-17 Profil de consommation d'H₂ des catalyseurs CZZ_{μF}-eau, CZZ_{μF}-eau-7s et CZZ_{μF}-eau-140s

Plus le temps de séjour augmente, plus le profil de température de réduction s'élargit avec un profil très fin et symétrique pour CZZ_{μF}-eau-7s, puis une apparition d'un épaulement pour CZZ_{μF}-eau et celui-ci se transforme peu à peu en un dédoublement pour le profil de consommation du catalyseur CZZ_{μF}-eau-140s. Ceci semble indiquer qu'avec un faible temps de séjour les interactions CuO-support sont plus homogènes dans le catalyseur et que cette homogénéité diminue quand le temps de séjour augmente. Cela peut venir d'une cinétique de précipitation lente qui n'est pas optimale avec un temps de séjour court. Pour confirmer cette hypothèse, il faudra observer cette précipitation à l'aide d'un spectromètre Raman par exemple permettant de mettre en évidence les différentes phases cristallines pouvant se former en fonction du temps, durant la synthèse.^{142,143}

D'après le *tableau 4-15* qui indique la réductibilité des catalyseurs, calculée d'après les valeurs expérimentales déterminées en analyse élémentaire. Les consommations de H₂ pour les catalyseurs CZZ_{μF}-eau-7s et CZZ_{μF}-eau-140s sont inférieures à 100 %. Une partie du cuivre n'est probablement pas réductible à 500 °C.

¹⁴² G. Philippot *et al.*, *J. Supercrit. Fluids*, **2014**, *87*, 111–117.

¹⁴³ G. Philippot, *et al.*, *Adv. Powder Technol.*, **2014**, *25*, 1415–1429.

Tableau 4-15 Réductibilité expérimentale (%) des catalyseurs $CZZ_{\mu F-eau}$, $CZZ_{\mu F-eau-7s}$ et $CZZ_{\mu F-eau-140s}$

Catalyseurs	Réductibilité exp.
$CZZ_{\mu F-eau-7s}$	85
$CZZ_{\mu F-eau}$	100
$CZZ_{\mu F-eau-140s}$	83

4-1-2-2-1-6) Surface métallique

Le *tableau 4-16* ci-après présente les résultats obtenus par chimisorption de N_2O . Lorsque le temps de séjour dans le réacteur de synthèse est le plus court (7 s), la surface de cuivre métallique est la plus élevée et atteint $12,6 \text{ m}_{Cu^0} \cdot g^{-1}$ pour $CZZ_{\mu F-eau-7s}$. Quand le temps de séjour augmente à 30 s, la surface de cuivre métallique chute à $9,4 \text{ m}_{Cu^0} \cdot g^{-1}$ pour $CZZ_{\mu F-eau}$, enfin quand le temps de séjour passe à 140 s, la surface de cuivre métallique augmente légèrement à $10,8 \text{ m}_{Cu^0} \cdot g^{-1}$ pour $CZZ_{\mu F-eau-140s}$. Cette tendance est similaire à la tendance des valeurs de surface spécifique.

Tableau 4-16 Surface de Cu^0 déterminées par chimisorption de N_2O des catalyseurs $CZZ_{\mu F-eau-7s}$, $CZZ_{\mu F-eau}$ et $CZZ_{\mu F-eau-140s}$

Catalyseurs	Surface de Cu^0 ($\text{m}_{Cu^0} \cdot g^{-1}$)
$CZZ_{\mu F-eau-7s}$	12,6
$CZZ_{\mu F-eau}$	9,4
$CZZ_{\mu F-eau-140s}$	10,8

En comparant les résultats de surface de cuivre métallique avec la réductibilité expérimentale obtenue en TPR, il apparaît globalement que plus la surface métallique est grande, moins la réductibilité est élevée. Cela semble montrer qu'une partie de l'oxyde de cuivre est plus difficilement réductible et que la réduction à $500 \text{ }^\circ\text{C}$ n'est pas suffisante pour réduire la totalité de CuO . Il faudra augmenter la température de réduction pour confirmer cette hypothèse.

4-1-2-2-1-7) Microscopie électronique à balayage

Dans la *figure 4-18* sont présentées les images de microscopie à balayage des catalyseurs synthétisés avec un temps de séjour différent.

Les trois morphologies comportent certaines différences. En effet, lors d'un temps de séjour très court de 7 s, la morphologie du catalyseur $CZZ_{\mu F-eau-7s}$ est composée d'une phase majoritairement compacte et granuleuse. Quand le temps de séjour augmente et passe à 30 s, la morphologie du catalyseur $CZZ_{\mu F-eau}$ présente deux phases, l'une avec une morphologie granuleuse et compacte, similaire au catalyseur $CZZ_{\mu F-eau-7s}$ et l'autre avec une formation de petits feuillets très fins et poreux.

Finalement, quand le temps de séjour est augmenté davantage jusqu'à 140 s, la morphologie du catalyseur est plus homogène, avec une seule phase visible qui est uniquement les feuillets très fins

et poreux plus étendus et mieux définis. La morphologie en feuillets fin et poreux nécessite un temps de séjour plus long, comme montré avec l'huile en fluide vecteur.

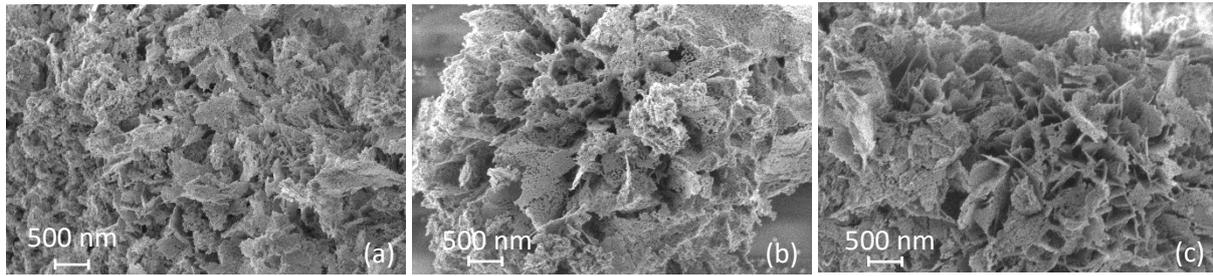


Figure 4-18 Image de microscopie électronique à balayage des catalyseurs (a) $CZZ_{\mu F-eau-7s}$, (b) $CZZ_{\mu F-eau}$ et (c) $CZZ_{\mu F-eau-140s}$

4-1-2-2-1-8) Microscopie électronique en transmission

Seul le catalyseur $CZZ_{\mu F-eau}$ a été analysé pour permettre de le comparer avec $CZZ_{\mu F-huile-63^{\circ}C}$ pour voir l'effet du fluide vecteur sur l'homogénéité du matériau dans les mêmes conditions de synthèse. Les images MET de $CZZ_{\mu F-eau}$ sont présentées dans la figure 4-19. Le catalyseur $CZZ_{\mu F-eau}$, contrairement à $CZZ_{\mu F-huile-63^{\circ}C}$ ne présente pas deux zones distinctes, du moins elles sont plus difficiles à distinguer et le matériau semble plus homogène avec probablement une interaction améliorée entre le cuivre, le zinc et le zirconium. La taille des cristaux se situe entre 13 et 25 nm, ce qui est plus petit que pour $CZZ_{\mu F-huile-63^{\circ}C}$ mais tout de même supérieur à la taille des cristallites déterminée en DRX (12-13 nm). Sur l'image (b), le grossissement est plus important et un plus grand nombre de zones cristallines (cercles jaunes) que de zones amorphes (cercles verts) semble indiquer une meilleure cristallinité qu'avec l'huile en fluide vecteur.

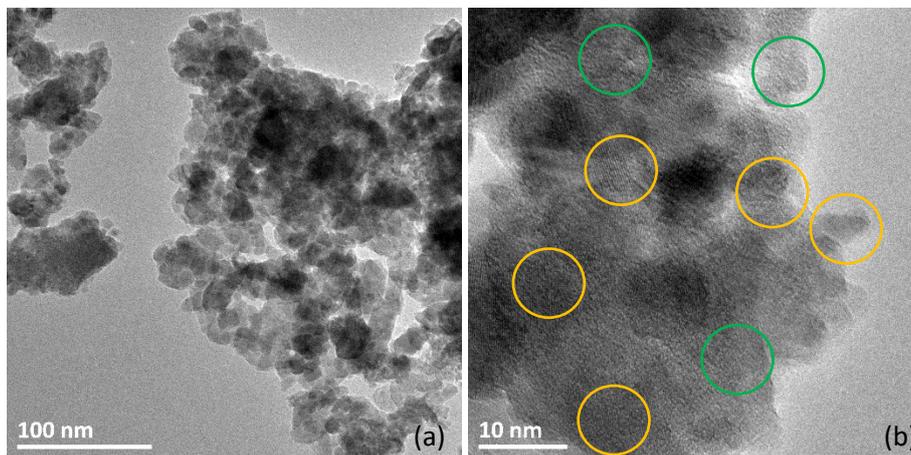


Figure 4-19 Images MET en champs clair du catalyseur $CZZ_{\mu F-eau}$

L'eau à pH contrôlé comme fluide vecteur semble être plus adaptée que l'huile de silicone pour la production de catalyseur par système microfluidique. En effet, le catalyseur $CZZ_{\mu F-eau}$ présente une meilleure interaction entre les différents oxydes présents dans le catalyseur ce qui va permettre une meilleure homogénéité.

4-1-2-2-2) Performances catalytiques (REALCAT)

Les trois catalyseurs ont été testés en hydrogénation de CO₂ à 50 bar avec une VVH de 25 000 h⁻¹(STP), entre 200 et 320 °C. Ces tests se sont déroulés sur la plateforme REALCAT et les résultats ainsi que les valeurs thermodynamiques sont présentés dans le *tableau 4-17*.

Tableau 4-17 Résultats catalytiques à 50 bar et 25 000 h⁻¹ des catalyseurs CZZ_{μF-eau-7s}, CZZ_{μF-eau} et CZZ_{μF-eau-140s}

Catalyseurs (masse de cata)	Température (°C)	Conversion H ₂ (%)	Conversion CO ₂ (%)	Sélectivité MeOH (%)	Rendement (%)	Productivité MeOH (g.kg _{cata} ⁻¹ .h ⁻¹)
CZZ_{μF-eau-7s} (19,9 mg)	200	1,6	2,4	86	2,0	251
	220	2,9	4,3	73	3,2	404
	240	4,8	7,9	63	4,9	625
	260	7,3	14,0	45	6,3	815
	280	9,7	21,7	33	7,2	932
	300	10,4	26,6	22	5,8	757
	320	9,6	28,8	12	3,5	461
CZZ_{μF-eau} (17,9 mg)	200	1,5	2,3	86	2,0	274
	220	3,0	4,2	77	3,3	452
	240	4,9	7,5	66	4,9	680
	260	7,3	13,1	49	6,5	901
	280	9,6	20,2	35	7,1	1022
	300	10,6	25,8	24	6,1	876
	320	10,1	28,8	13	3,9	569
CZZ_{μF-eau-140s} (22,7 mg)	200	/	/	/	/	/
	220	/	/	/	/	/
	240	5,5	8,5	65	5,5	605
	260	7,9	13,9	50	6,9	771
	280	10,0	20,7	36	7,4	825
	300	10,2	24,1	25	6,1	685
	320	9,7	26,6	17	4,4	506
Thermo	200	30,6	41,3	94	38,8	/
	220	27,7	38,2	91	34,7	/
	240	22,4	33,4	80	26,8	/
	260	17,8	30,5	64	19,4	/
	280	14,3	29,5	44	13,0	/
	300	11,9	30,1	27	8,1	/
	320	10,6	31,7	15	4,9	/

Pour plus de clarté, les conversions de CO₂ et de H₂ en fonction de la température de réaction sont présentées dans la *figure 4-20*. Concernant les conversions de CO₂, des écarts se sont marqués vers les hautes température (à partir de 260 °C), avec une conversion de CO₂ légèrement supérieure pour le catalyseur CZZ_{μF-eau-7s} comme par exemple à 300 °C avec une conversion de 26,6 % de CO₂, contre 25,8 % pour CZZ_{μF-eau} et 24,1 % pour CZZ_{μF-eau-140s}. Pour les conversions d'H₂, peu de différences sont observées durant toute la durée du test, elles atteignent les valeurs thermodynamiques vers 300-320 °C (10,6 %).

Optimisation de la coprécipitation en continu

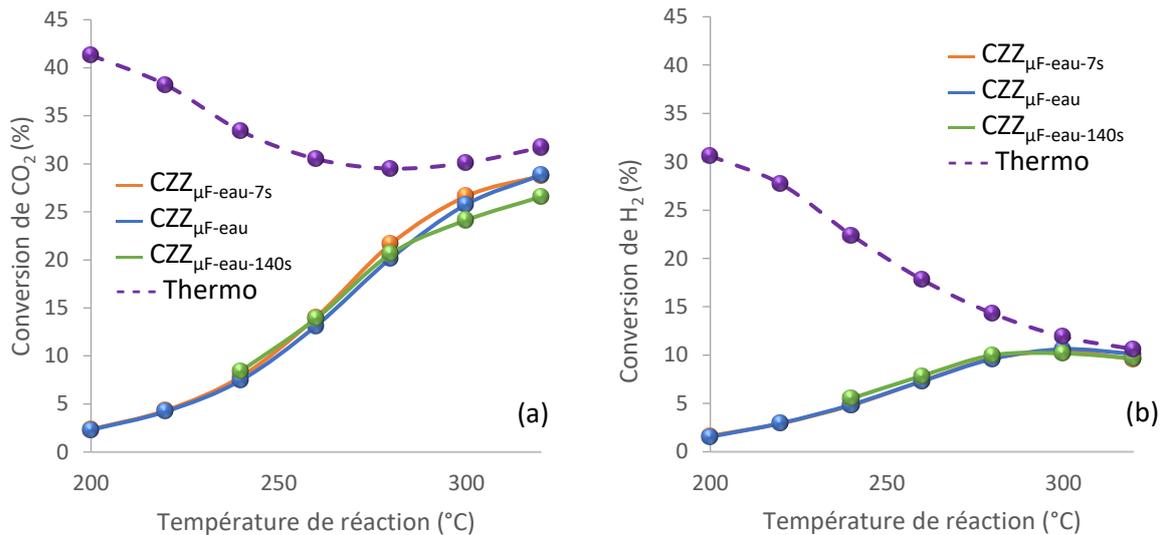


Figure 4-20 Conversion de (a) CO₂ et de (b) H₂ à 50 bar et 25 000 h⁻¹ pour les catalyseurs CZZ_{μF}-eau-7s, CZZ_{μF}-eau et CZZ_{μF}-eau-140s

Dans la *figure 4-21*, la sélectivité en MeOH en fonction de la conversion de CO₂ de chaque catalyseur est présentée pour permettre de comparer la sélectivité en méthanol à isoconversion de CO₂. Les trois catalyseurs ont un profil très similaire. Le temps de séjour n'affecte donc pas la sélectivité en MeOH à isoconversion de CO₂

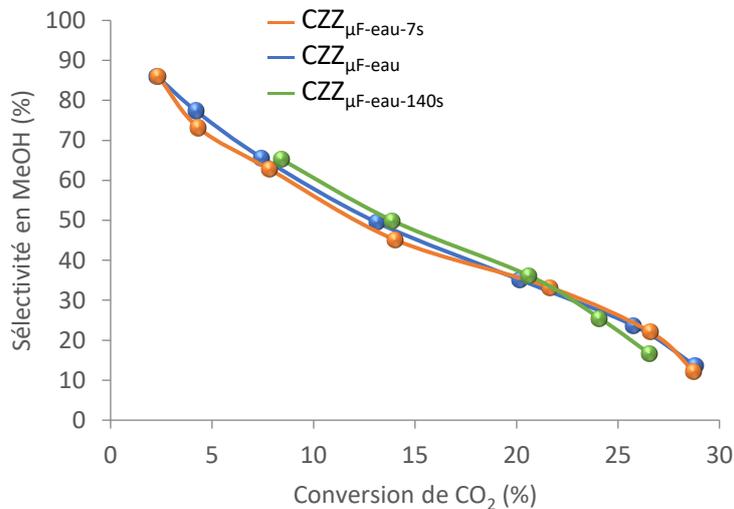


Figure 4-21 Sélectivité en MeOH en fonction de la conversion de CO₂ (%) à 50 bar et 25 000 h⁻¹ pour les catalyseurs CZZ_{μF}-eau-7s, CZZ_{μF}-eau et CZZ_{μF}-eau-140s

Finalement, au niveau des productivités en MeOH par masse de catalyseur en fonction de la température en *figure 4-22(a)* et en fonction de la surface de cuivre des catalyseurs *figure 4-22(b)*, le temps de séjour du catalyseur dans le réacteur de synthèse présente une influence non négligeable sur la productivité par masse de catalyseur. C'est le catalyseur CZZ_{μF}-eau, avec 30 s de temps de séjour qui présente la productivité la plus élevée atteignant 1022 g_{MeOH}.kg_{Cata}⁻¹.h⁻¹ contre 932 g_{MeOH}.kg_{Cata}⁻¹.h⁻¹ pour CZZ_{μF}-eau-7s et 825 g_{MeOH}.kg_{Cata}⁻¹.h⁻¹ pour CZZ_{μF}-eau-140s à 280 °C. L'activité intrinsèque du catalyseur (*figure 4-22 (b)*) est plus élevée pour le catalyseur avec 30 s de temps de séjour.

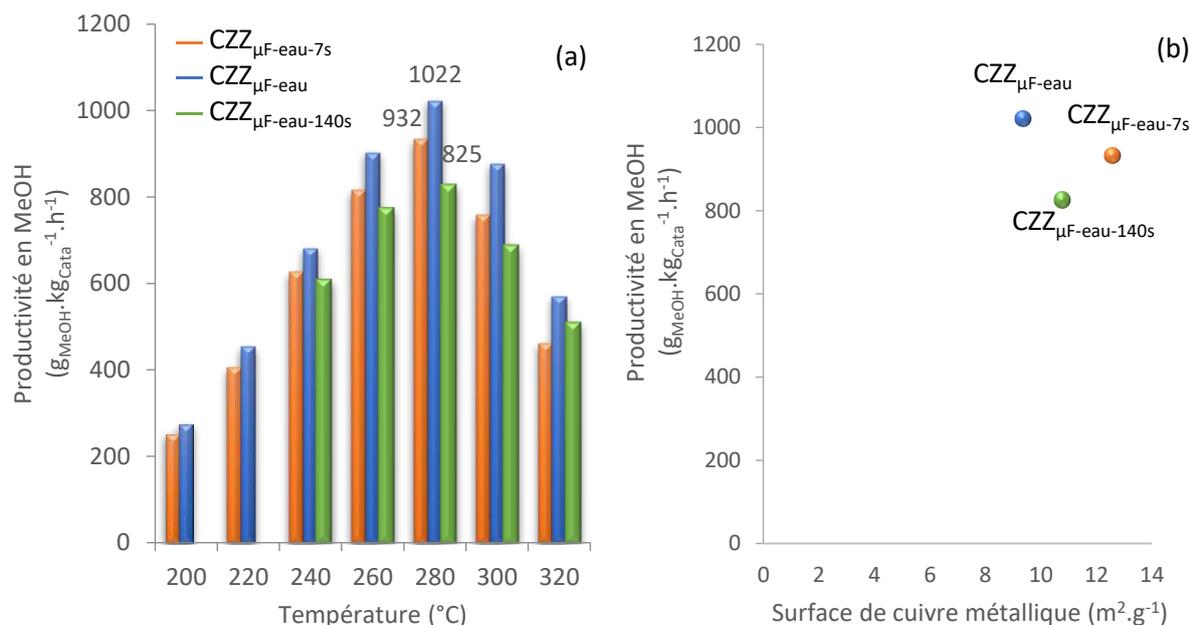


Figure 4-22 Productivité en MeOH par masse de catalyseurs en fonction de (a) la température de réaction et (b) en fonction de la surface de Cu^0 à 50 bar et 25 000 h^{-1} pour les catalyseurs $CZZ_{\mu F-eau-7s}$, $CZZ_{\mu F-eau}$ et $CZZ_{\mu F-eau-140s}$

Sur la productivité par surface de cuivre en fonction de la température, présentée dans la figure 4-23, la différence est plus marquée puisque la productivité maximale est de 108,7 $mg_{MeOH} \cdot m_{Cu^0}^{-2} \cdot h^{-1}$ pour $CZZ_{\mu F-eau}$, suivi de $CZZ_{\mu F-eau-140s}$ et de $CZZ_{\mu F-eau-7s}$ avec respectivement 76,4 et 74,0 $mg_{MeOH} \cdot m_{Cu^0}^{-2} \cdot h^{-1}$.

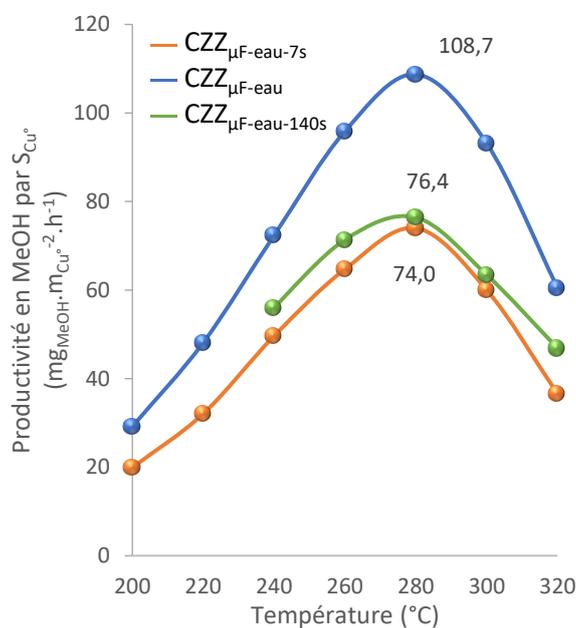


Figure 4-23 Productivité en MeOH par surface de cuivre métallique en fonction de la température de réaction à 50 bar et 25 000 h^{-1} pour les catalyseurs $CZZ_{\mu F-eau-7s}$, $CZZ_{\mu F-eau}$ et $CZZ_{\mu F-eau-140s}$

4-1-2-2-3) Bilan : changement du temps de séjour

En résumé, le temps de séjour présente une influence sur les caractéristiques physicochimiques ainsi que sur les performances catalytiques. En effet, un temps de séjour plus court permet d'avoir des interactions CuO-support plus homogènes dans le catalyseur. Un long temps de séjour semble augmenter l'hétérogénéité de ces interactions. La teneur massique expérimentale en ZnO diminue avec l'augmentation du temps de séjour plus long contrairement à la teneur massique en ZrO₂ qui augmente.

Finalement, la productivité maximale est atteinte pour le catalyseur CZZ_{μF-eau} à 280 °C, avec une valeur de 1022 g_{MeOH}.kg_{Cata}⁻¹.h⁻¹ et une productivité en MeOH par surface de cuivre de 108,7 g_{MeOH}.m_{Cu}⁻².h⁻¹

D'après ces résultats, le temps de séjour du précipité dans le réacteur de synthèse influence fortement la productivité en méthanol et celui qui semble le plus adapté pour l'optimisation des performances catalytique est un temps intermédiaire optimisé : 30 s, pour le catalyseur CZZ_{μF-eau}.

4-1-2-3) Effet du débit des réactifs

L'influence du débit des réactifs durant la synthèse (solution de nitrates métalliques et solution de carbonates de sodium) a été étudiée. Ainsi, en augmentant les débits de réactifs durant la synthèse, cela augmentera la quantité de catalyseur produite par unité de temps.

Les débits des réactifs durant la synthèse de catalyseur ont été multipliés arbitrairement par 2 (CZZ_{μF-eau-2x}) et par 4 (CZZ_{μF-eau-4x}) par rapport au débit de synthèse du catalyseur de référence (CZZ_{μF-eau}).

4-1-2-3-1) Caractérisations physicochimiques

4-1-2-3-1-1) Analyse élémentaire

Les teneurs massiques des catalyseurs, réalisées par ICP sont présentées dans le *tableau 4-18*. Les analyses élémentaires indiquent que la teneur massique en CuO augmente de 40 à 47 % ainsi que la teneur en ZrO₂ passant de 22 à 25 % massique et que la teneur massique en ZnO diminue de 38 à 28 % lorsque le débit de réactifs augmente. Cela indique qu'un débit de réactifs trop élevé empêche partiellement la précipitation du zinc durant la synthèse. Une étude de cinétique de précipitation sera nécessaire pour permettre de trouver le débit optimal des réactifs.

Tableau 4-18 Teneurs massiques (%) des catalyseurs CZZ_{μF-eau}, CZZ_{μF-eau-2x} et CZZ_{μF-eau-4x} obtenues par ICP

Catalyseurs	Analyse élémentaire (ICP)			Rapport ZnO/ZrO ₂
	CuO	ZnO	ZrO ₂	
CZZ _{μF-eau}	40	38	22	1,7
CZZ _{μF-eau-2x}	45	30	25	1,2
CZZ _{μF-eau-4x}	47	28	25	1,1
Théorique	37,5	41,5	21,0	1,9

4-1-2-3-1-2) Densité apparente

Le *tableau 4-19* qui présente les densités apparentes des différents catalyseurs indique que celles-ci augmentent lorsque le débit des réactifs de synthèses est multiplié par 2, puis par 4, par rapport au débit initial, passant ainsi de 0,42 pour CZZ_{μF-eau}, 0,66 pour CZZ_{μF-eau-2x} et finalement 0,70 pour CZZ_{μF-eau-4x}.

Tableau 4-19 Densité apparentes des catalyseurs CZZ_{μF-eau}, CZZ_{μF-eau-2x} et CZZ_{μF-eau-4x}

Catalyseurs	Densité apparente
CZZ _{μF-eau}	0,42
CZZ _{μF-eau-2x}	0,66
CZZ _{μF-eau-4x}	0,70

4-1-2-3-1-3) Surface spécifique et porosité

Les résultats des surfaces spécifiques, ainsi que le volume des pores sont présentés dans le *tableau 4-20*. La surface spécifique diminue peu lorsque les débits de réactifs augmentent, passant ainsi de 99 m².g⁻¹ à 94 m².g⁻¹ respectivement pour CZZ_{μF-eau} et CZZ_{μF-eau-4x}. Le volume des pores oscille entre 0,26 cm³.g⁻¹ pour CZZ_{μF-eau}, 0,24 cm³.g⁻¹ pour CZZ_{μF-eau-2x} et 0,30 cm³.g⁻¹ pour CZZ_{μF-eau-4x}. La surface spécifique ainsi que le volume des pores ne varient pas lorsque le débit des réactifs est multiplié par 2 et par 4.

Tableau 4-20 Surface spécifique et volume des pores déterminés par BET pour les catalyseurs CZZ_{μF-eau}, CZZ_{μF-eau-2x} et CZZ_{μF-eau-4x}

Catalyseurs	BET	
	S _{BET} ^a (m ² .g ⁻¹)	V _{pore} ^b (cm ³ .g ⁻¹)
CZZ _{μF-eau}	99±1	0,26
CZZ _{μF-eau-2x}	99±1	0,24
CZZ _{μF-eau-4x}	94±1	0,30

Les surfaces spécifiques sont globalement similaires et sont situées entre 94 et 99 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$. Le volume des pores varie peu lorsque le débit des réactifs augmente.

En *figure 4-24* sont présentés les isothermes d'adsorption ainsi que la distribution de la taille des pores des différents catalyseurs. Peu de différences sont visibles sur les isothermes mais sur la distribution de la taille des pores, l'augmentation du débit des réactifs lors de la synthèse du catalyseur affecte la répartition de la taille des mésopores vers 4 nm. En effet, cette distribution est plus étendue quand le débit des réactifs est multiplié par 4, par rapport aux deux autres catalyseurs.

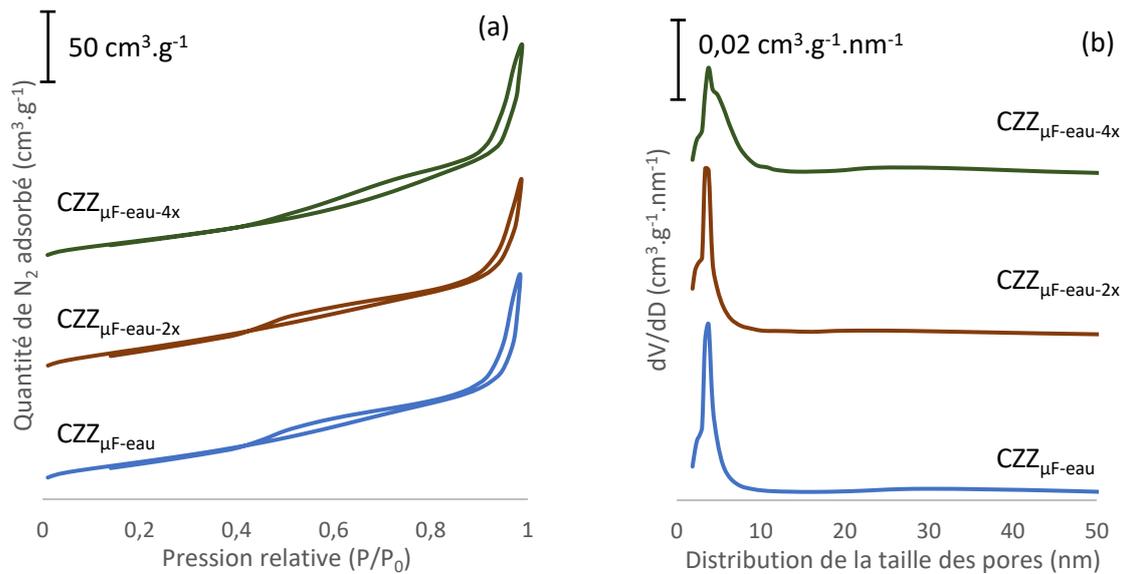


Figure 4-24 (a) Isotherme d'adsorption et (b) distribution de la taille des pores en nm des catalyseurs $\text{CZZ}_{\mu\text{F-eau}}$, $\text{CZZ}_{\mu\text{F-eau-2x}}$ et $\text{CZZ}_{\mu\text{F-eau-4x}}$ déterminés par physiorption de N_2

4-1-2-3-1-4) Structure cristalline

Les catalyseurs synthétisés à différents débits de réactifs ont été analysés par diffraction des rayons X. Sur la *figure 4-25* qui présente les diffractogrammes des rayons X. Vers un angle de déviation 2θ de 39° , la raie caractéristique du plan (111) de l'oxyde de cuivre s'intensifie avec le débit des réactifs qui augmente, alors que la raie située à un angle de déviation 2θ de 36° , qui correspond au plan (100) de ZnO, diminue. Ceci est une indication que la proportion de CuO cristallin augmente alors que celle de ZnO diminue lorsque le débit de réactif augmente. Cela indique que la teneur globale des espèces dans le catalyseur est modifiée. Cela est confirmé par l'analyse élémentaire, avec la teneur massique en CuO dans le catalyseur qui augmente avec le débit de réactifs, alors que la teneur en ZnO diminue.

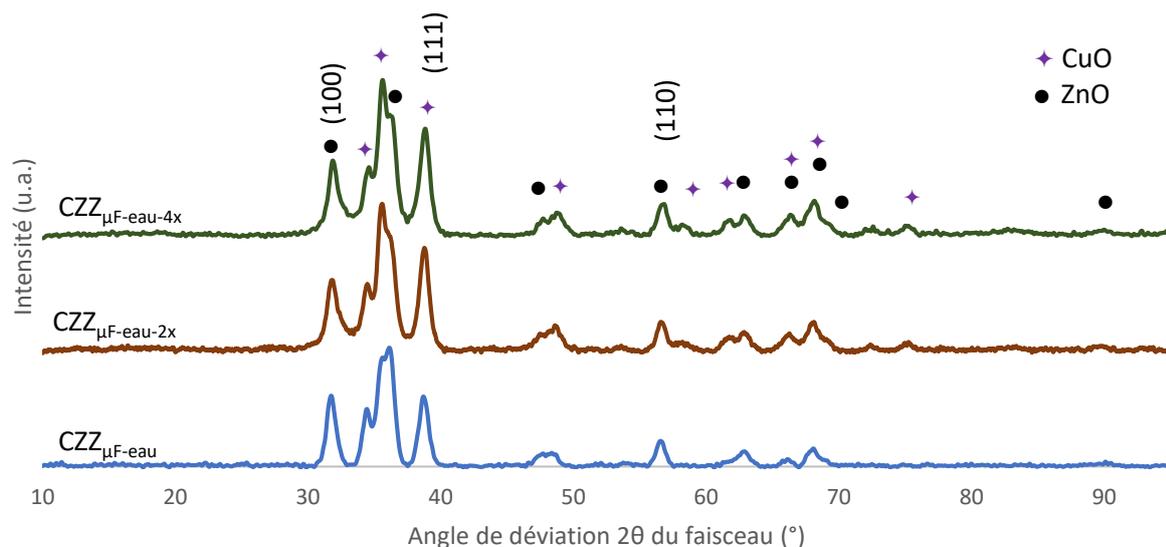


Figure 4-25 Diffractogramme des rayons X pour les catalyseurs $CZZ_{\mu F-eau}$, $CZZ_{\mu F-eau-2x}$ et $CZZ_{\mu F-eau-4x}$

D'après le *tableau 4-21* qui présente la taille des cristallites de CuO et ZnO, le débit de réactif n'influence pas la taille des cristallites avec des tailles de identiques de 10 nm pour CuO et 11 nm pour ZnO pour les trois catalyseurs synthétisés à différents débits.

Tableau 4-21 Taille des cristallites de CuO et ZnO déterminées par DRX

Catalyseurs	Taille des cristallites (nm)	
	CuO	ZnO
$CZZ_{\mu F-eau}$	10	11
$CZZ_{\mu F-eau-2x}$	10	11
$CZZ_{\mu F-eau-4x}$	10	11

4-1-2-3-1-5) Etude de réductibilité

Les profils de réduction en température programmée des catalyseurs $CZZ_{\mu F-eau}$, $CZZ_{\mu F-eau-2x}$ et $CZZ_{\mu F-eau-4x}$ sont présentés dans la *figure 4-26*. Le profil de consommation d' H_2 du catalyseur $CZZ_{\mu F-eau}$ présente une zone de réduction. Cependant, quand le débit de réactif augmente lors de la synthèse de catalyseur, la zone de réduction se dédouble peu à peu pour $CZZ_{\mu F-eau-2x}$ et quasiment totalement pour le $CZZ_{\mu F-eau-4x}$. Cela signifie que deux espèces bien distinctes sont présentes dans le catalyseur.

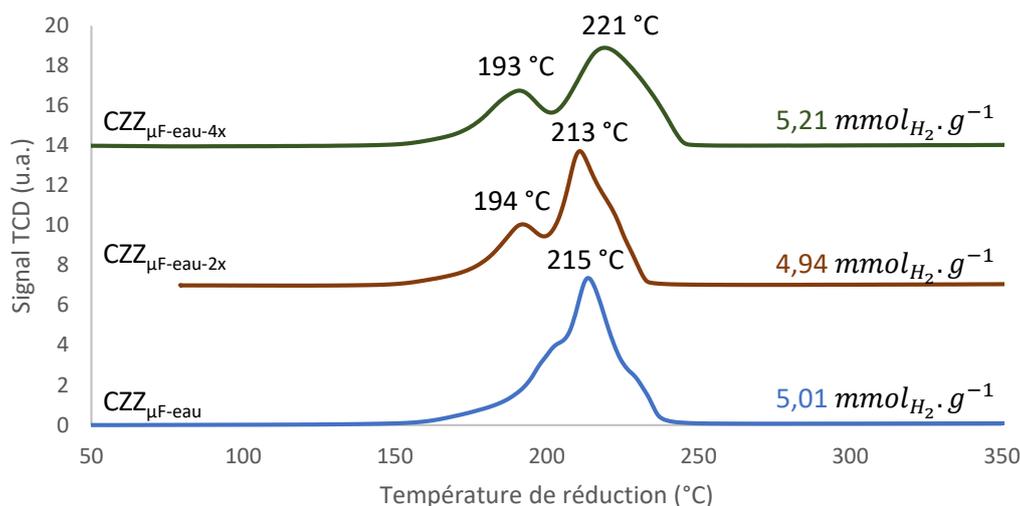


Figure 4-26 Profil de consommation d'H₂ des catalyseurs CZZ_{μF-eau}, CZZ_{μF-eau-2x} et CZZ_{μF-eau-4x}

La plus grande consommation d'H₂ est cohérente avec la DRX ainsi que l'analyse élémentaire qui indiquaient une augmentation de la teneur en cuivre avec l'augmentation du débit des réactifs. La réductibilité expérimentale dans le *tableau 4-22* est à nouveau calculée d'après les teneurs massiques de CuO obtenues par analyse élémentaire. Plus le débit de réactif augmente, plus la réductibilité de CuO diminue et peut indiquer qu'une certaine quantité de CuO n'est pas réductible avant 500 °C.

Tableau 4-22 Réductibilité expérimentale (%) des catalyseurs CZZ_{μF-eau}, CZZ_{μF-eau-2x} et CZZ_{μF-eau-4x}

Catalyseurs	Réductibilité exp.
CZZ _{μF-eau}	100
CZZ _{μF-eau-2x}	87
CZZ _{μF-eau-4x}	88

4-1-2-3-1-6) Surface métallique

Le *tableau 4-23* ci-après présente les surfaces métalliques des catalyseurs obtenues durant la chimisorption de N₂O. La surface de cuivre métallique du catalyseur de référence est 9,4 m_{Cu⁰}.g⁻¹, celle-ci augmente à 11,6 m_{Cu⁰}.g⁻¹ lorsque le débit des réactifs est multiplié par 2 lors de la synthèse du catalyseur CZZ_{μF-eau-2x}. La surface de cuivre métallique diminue à 10,6 m_{Cu⁰}.g⁻¹ pour le catalyseur CZZ_{μF-eau-4x}. Aucune tendance ne semble exister entre le débit des réactifs durant la synthèse de catalyseur et la surface de cuivre métallique.

Tableau 4-23 Surface et dispersion de Cu⁰ déterminées par chimisorption de N₂O des catalyseurs CZZ_{μF-ea}, CZZ_{μF-eau-2x} et CZZ_{μF-eau-4x}

Catalyseurs	Surface de Cu ⁰ (m _{Cu⁰} .g ⁻¹)
CZZ _{μF-eau}	9,4
CZZ _{μF-eau-2x}	11,6
CZZ _{μF-eau-4x}	10,6

4-1-2-3-1-7) Morphologie

Dans la *figure 4-27* sont présentées les images de microscopie électronique à balayage des catalyseurs $CZZ_{\mu F-eau}$, $CZZ_{\mu F-eau-2x}$ et $CZZ_{\mu F-eau-4x}$. La morphologie du catalyseur $CZZ_{\mu F-eau}$ présente des feuillets fins et poreux, comme déjà évoqué précédemment. Pour le catalyseur $CZZ_{\mu F-eau-2x}$, morphologie n'est plus en forme de feuillets mais elle est plutôt granuleuse et compacte, de même que pour le catalyseur $CZZ_{\mu F-eau-4x}$. Il semblerait donc qu'en augmentant les débits de réactifs, la morphologie en feuillets ne soit plus formée. Pourtant, la morphologie en feuillets semble importante, car d'après la MET ce type de morphologie est générée par de bonnes interactions entre les différentes espèces.

Concernant la morphologie granuleuse et compacte observée pour les catalyseurs $CZZ_{\mu F-eau-2x}$ et $CZZ_{\mu F-eau-4x}$, il semblerait que ce type de morphologie soit similaire à la morphologie du catalyseur réalisés en batch $CZZ_{66/34}$ dans le chapitre 2. Cela peut indiquer que, lorsque le débit des réactifs augmente durant la synthèse de catalyseur, la synthèse microfluidique tend vers la synthèse classique en batch. Avec une plus grande zone de précipitation et donc un plus gros gradient de pH et de concentration, qui vont générer de l'hétérogénéité dans le catalyseur lors de la précipitation. Il est donc nécessaire de diminuer les débits et de trouver le débit optimal pour obtenir ce type de morphologie en feuillets qui présente de bonne interaction entre les 3 espèces.

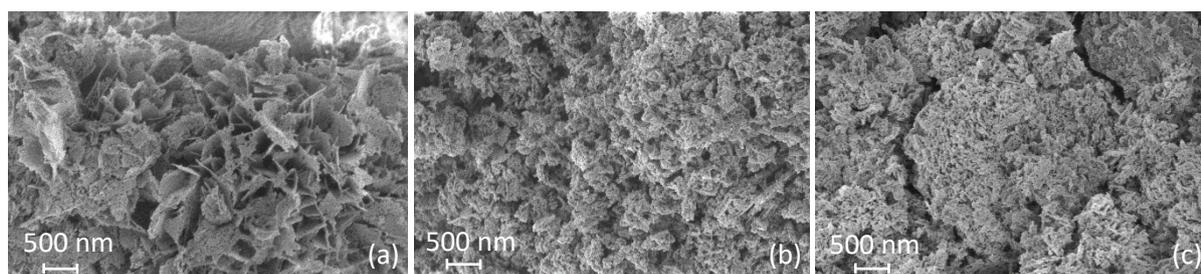


Figure 4-27 Image de microscopie électronique à balayage des catalyseurs (a) $CZZ_{\mu F-eau}$, (b) $CZZ_{\mu F-eau-2x}$ et (c) $CZZ_{\mu F-eau-4x}$

4-1-2-3-2) Performances catalytiques (REALCAT)

Les résultats catalytiques de ces trois catalyseurs sont présentés dans le *tableau 4-24* ci-après. Ces tests ont été réalisés sur la plateforme REALCAT.

Tableau 4-24 Résultats catalytiques à 50 bar et 25 000 h⁻¹ des catalyseurs CZZ_{μF-eau}, CZZ_{μF-eau-2x} et CZZ_{μF-eau-4x}

Catalyseurs (masse de cata)	Température (°C)	Conversion H ₂ (%)	Conversion CO ₂ (%)	Sélectivité MeOH (%)	Rendement (%)	Productivité MeOH (g.kg _{Cat} ⁻¹ .h ⁻¹)
CZZ_{μF-eau} (17,9 mg)	200	1,5	2,3	86	2,0	274
	220	3,0	4,2	77	3,3	452
	240	4,9	7,5	66	4,9	680
	260	7,3	13,1	49	6,5	901
	280	9,6	20,2	35	7,1	1022
	300	10,6	25,8	24	6,1	876
	320	10,1	28,8	13	3,9	569
CZZ_{μF-eau-2x} (28,2 mg)	200	/	/	/	/	/
	220	/	/	/	/	/
	240	6,7	11,1	54	6,7	558
	260	9,5	17,9	43	9,5	700
	280	11,3	24,6	32	11,3	704
	300	10,8	27,3	21	10,8	527
	320	9,8	29,2	12	9,8	318
CZZ_{μF-eau-4x} (29,7 mg)	200	/	/	/	/	/
	220	/	/	/	/	/
	240	7,2	11,4	60	6,8	577
	260	9,8	18,2	45	8,2	696
	280	11,4	24,5	33	8,1	688
	300	10,9	27,1	22	6,1	530
	320	9,8	29,1	12	3,4	305
Thermo	200	30,6	41,3	94	38,8	/
	220	27,7	38,2	91	34,7	/
	240	22,4	33,4	80	26,8	/
	260	17,8	30,5	64	19,4	/
	280	14,3	29,5	44	13,0	/
	300	11,9	30,1	27	8,1	/
	320	10,6	31,7	15	4,9	/

Pour plus de clarté, les conversions de CO₂ et de H₂ en fonction de la température de réaction sont présentées dans la *figure 4-28*. Sur ces figures, les conversions de CZZ_{μF-eau-2x} et CZZ_{μF-eau-4x} sont identiques et supérieures à CZZ_{μF-eau}. La densité plus élevée et donc la masse plus élevée lors du test catalytique, ainsi que la teneur en cuivre plus importante expliquent cette différence de conversion de CO₂ et H₂. Toutes les conversions tendent vers les valeurs thermodynamiques à 320 °C.

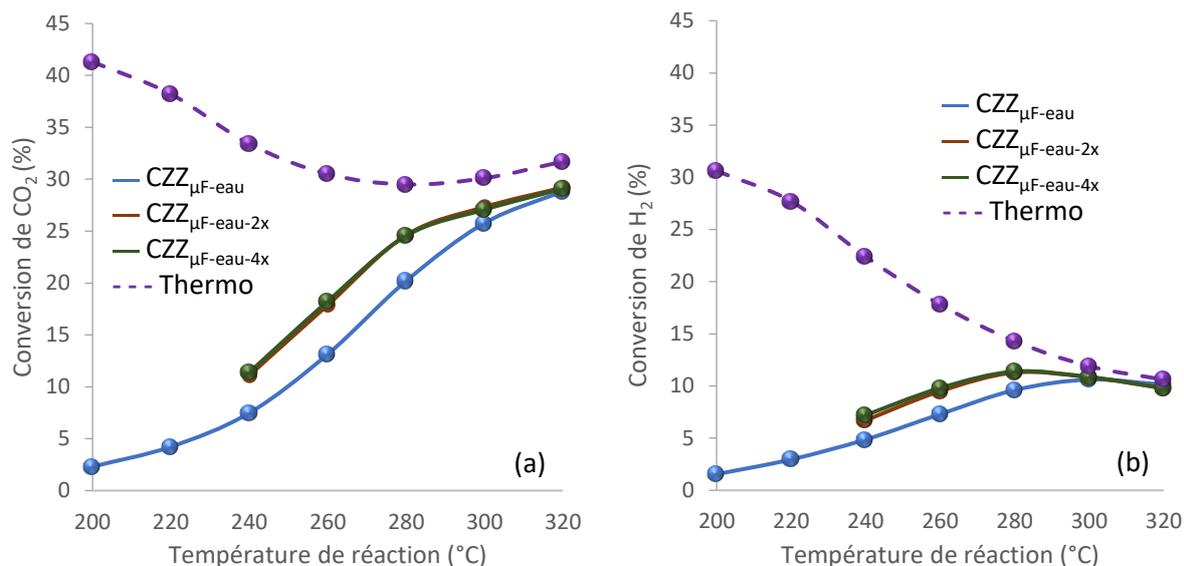


Figure 4-28 Conversion de (a) CO₂ et (b) d'H₂ à 50 bar et 25 000 h⁻¹ pour les catalyseurs CZZ_{μF-eau}, CZZ_{μF-eau-2x} et CZZ_{μF-eau-4x}

Concernant la *figure 4-29* qui présente la sélectivité en MeOH en fonction de la conversion en CO₂, les catalyseurs synthétisés avec un débit supérieur au catalyseur de référence présentent une sélectivité en méthanol à isoconversion de CO₂ supérieure par rapport au catalyseur CZZ_{μF-eau}. Le catalyseur CZZ_{μF-eau-4x} se différencie des deux autres catalyseurs en ayant une meilleure sélectivité à isoconversion : 11,4 % de conversion en CO₂ pour 60 % de sélectivité en méthanol contre 54 % pour les deux autres catalyseurs.

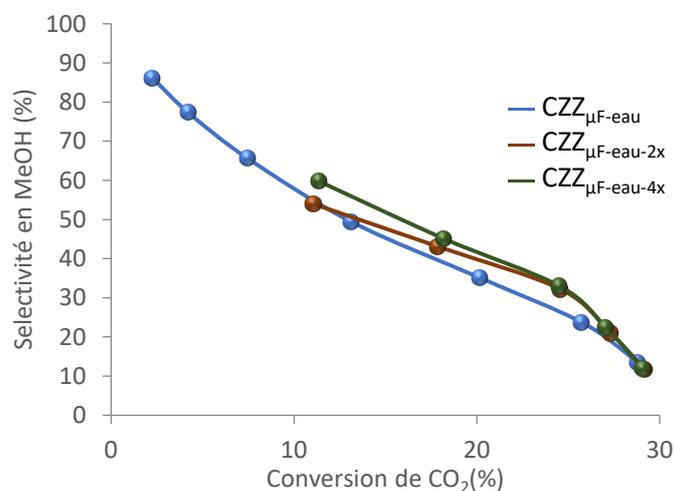


Figure 4-29 Sélectivité en MeOH en fonction de la conversion de CO₂ à 50 bar et 25 000 h⁻¹ pour les catalyseurs CZZ_{μF-eau}, CZZ_{μF-eau-2x} et CZZ_{μF-eau-4x}

Au niveau de la productivité de MeOH par masse de catalyseur en fonction de la température, en *figure 4-30(a)*, celle-ci indique que le catalyseur avec le débit de synthèse le plus bas, CZZ_{μF-eau}, présente la meilleure productivité par masse de catalyseur en fonction de la température. En effet, à 280 °C, CZZ_{μF-eau} présente une productivité de 1022 g_{MeOH}.kg_{Cata}⁻¹.h⁻¹ contre 704 g_{MeOH}.kg_{Cata}⁻¹.h⁻¹ pour le catalyseur CZZ_{μF-eau-2x} et finalement 688 g_{MeOH}.kg_{Cata}⁻¹.h⁻¹ pour et CZZ_{μF-eau-4x}. Ces valeurs sont inférieures

Optimisation de la coprécipitation en continu

à la productivité en méthanol obtenue avec le catalyseur $CZZ_{66/34}$ réalisé en batch ($725 \text{ g}_{\text{MeOH}} \cdot \text{kg}_{\text{Cata}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ dans les mêmes conditions). Dans la *figure 4-30(b)* sont présentées les productivités en méthanol par masse de catalyseur en fonction de la surface de cuivre métallique des catalyseurs. L'activité intrinsèque du catalyseur est augmentée lorsque le débit des réactifs est le plus faible parmi ces trois catalyseurs.

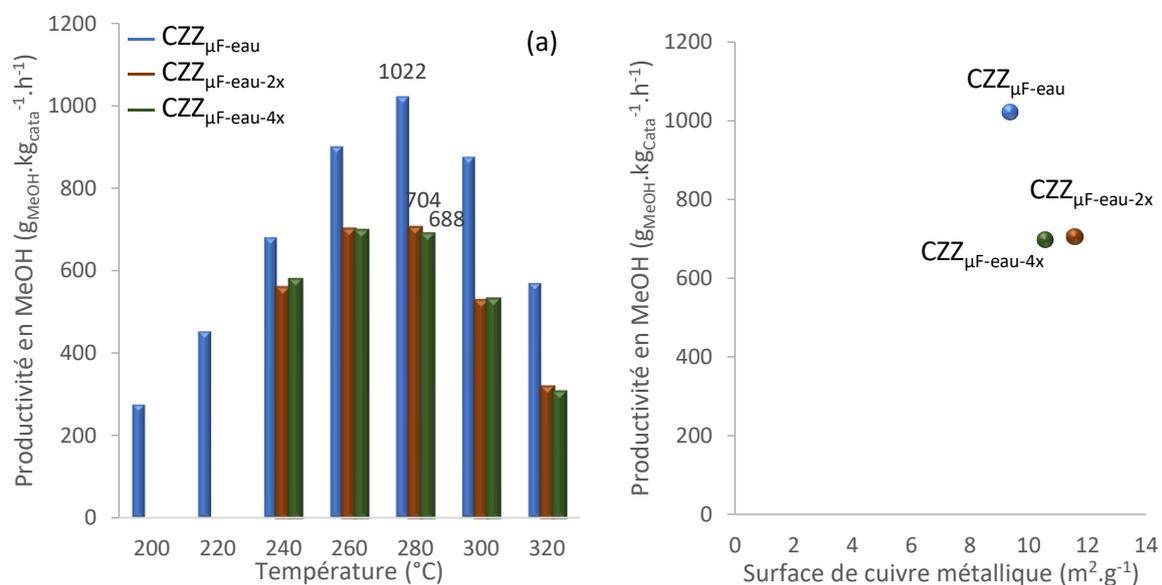


Figure 4-30 Productivité en MeOH par masse de catalyseur en (a) fonction de la température et en (b) fonction de la surface de Cu^0 à 50 bar et $25\,000 \text{ h}^{-1}$ pour $CZZ_{\mu\text{F-eau}}$, $CZZ_{\mu\text{F-eau-2x}}$ et $CZZ_{\mu\text{F-eau-4x}}$

Finalement, lorsque la productivité en méthanol par surface de cuivre métallique est tracée en fonction de la température de réaction en *figure 4-31*, les performances du catalyseur $CZZ_{\mu\text{F-eau}}$ synthétisé avec le débit de réactifs le plus faible présentent une bien meilleure productivité en méthanol par surface de cuivre. Cette productivité atteint $108,7 \text{ mg}_{\text{MeOH}} \cdot \text{m}_{\text{Cu}}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ pour $CZZ_{\mu\text{F-eau}}$ et chute à $60,7$ et $64,9 \text{ mg}_{\text{MeOH}} \cdot \text{m}_{\text{Cu}}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ pour les catalyseurs $CZZ_{\mu\text{F-eau-2x}}$ et $CZZ_{\mu\text{F-eau-4x}}$, respectivement.

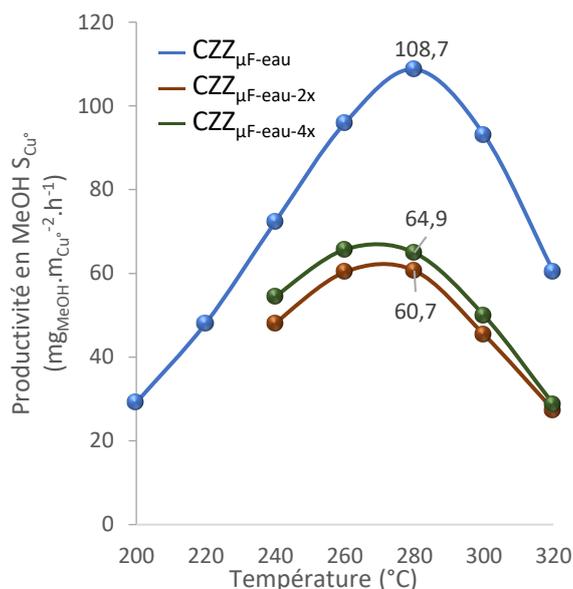


Figure 4-31 Productivité en MeOH par surface de Cu^0 en fonction de la température de réaction à 50 bar et $25\,000\text{ h}^{-1}$ pour les catalyseurs $\text{CZZ}_{\mu\text{F-eau}}$, $\text{CZZ}_{\mu\text{F-eau-2x}}$ et $\text{CZZ}_{\mu\text{F-eau-4x}}$.

4-1-2-3-3) Bilan : changement du débit de réactifs

En résumé, il a été observé que le débit des réactifs durant la production de catalyseurs présentait une influence sur les caractéristiques physicochimiques ainsi que les performances catalytiques.

En effet, il a été montré que même si l'augmentation du débit de synthèse de réactifs n'influence pas la surface spécifique des catalyseurs, la répartition de la taille des mésopores s'élargit. Lorsque le débit de réactif augmente, l'homogénéité des interactions CuO-support diminue et la zone de réduction se dédouble, indiquant des espèces bien distinctes. La consommation de H_2 durant la réduction augmente avec le débit de réactif, ce qui indique que la teneur en CuO augmente avec le débit qui a été confirmée par analyse élémentaire. Celle-ci a montré que la teneur en ZnO diminue avec l'augmentation du débit, probablement due à un problème de cinétique de précipitation de ZnO.

Au niveau des performances catalytiques, les conversions de CO_2 et H_2 sont supérieures pour un débit plus important de réactifs lors de la préparation du catalyseur. Ce phénomène est expliqué par une densité de catalyseur plus élevée donc une masse supérieure durant les tests catalytiques qui permet une meilleure conversion. Mais également une teneur massique en CuO plus élevée au sein des catalyseurs.

Lorsque le débit de réactifs durant la synthèse de catalyseur est augmenté, les productivités en méthanol diminuent, passant de $1022\text{ g}_{\text{MeOH}}.\text{kg}_{\text{Cata}}^{-1}.\text{h}^{-1}$ pour le catalyseur de référence, à $688\text{ g}_{\text{MeOH}}.\text{kg}_{\text{Cata}}^{-1}.\text{h}^{-1}$ pour les catalyseurs $\text{CZZ}_{\mu\text{F-eau-4x}}$. Les productivités des catalyseurs $\text{CZZ}_{\mu\text{F-eau-2x}}$ et $\text{CZZ}_{\mu\text{F-eau-4x}}$ sont inférieures au catalyseur $\text{CZZ}_{66/34}$ réalisé en coprécipitation classique en batch avec $725\text{ g}_{\text{MeOH}}.\text{kg}_{\text{Cata}}^{-1}.\text{h}^{-1}$ dans les mêmes conditions de test. Ces résultats indiquent que plus le débit de réactifs est faible durant la production de catalyseur, plus le catalyseur sera performant.

4-1-2-4) Effet du pH de précipitation

Le pH de la coprécipitation durant la synthèse est le dernier paramètre qui a été modifié lors de la production des catalyseurs. Le pH de précipitation lors de la préparation de $CZZ_{\mu F-eau}$ est 6,3 et le pH de précipitation du catalyseur étudié dans cette partie, $CZZ_{\mu F-eau-pH8}$, sera de 8. Ces deux catalyseurs seront caractérisés et testés dans les mêmes conditions que les autres catalyseurs.

4-1-2-4-1) Caractérisations physicochimiques

Les deux catalyseurs synthétisés dans cette section seront caractérisés de différentes manières et seront ensuite testés pour la réaction d'hydrogénation de CO_2 en méthanol afin de comprendre l'influence du pH de précipitation l'agent dans la synthèse microfluidique.

Les teneurs massiques des catalyseurs, réalisées par ICP sont présentées dans le *tableau 4-25*. L'analyse élémentaire indique que la teneur massique en CuO est légèrement supérieure ainsi que la teneur en ZrO_2 .

A nouveau, la teneur en ZnO est plus faible que la teneur massique théorique. D'une façon générale, la composition massique est identique pour $CZZ_{\mu F-eau}$ et $CZZ_{\mu F-eau-pH8}$. Le pH ne semble pas impacter la composition finale du catalyseur.

Tableau 4-25 Teneurs massiques (%) des catalyseurs $CZZ_{\mu F-eau}$ et $CZZ_{\mu F-eau-pH8}$ obtenues par ICP

Catalyseurs	Analyse élémentaire (ICP)			Rapport ZnO/ ZrO_2
	CuO	ZnO	ZrO_2	
$CZZ_{\mu F-eau}$	40	38	22	1,7
$CZZ_{\mu F-eau-pH8}$	40	38	22	1,7
Théorique	37,5	41,5	21,0	1,9

Le *tableau 4-26* suivant résume différents résultats obtenus pour les catalyseurs $CZZ_{\mu F-eau}$ et $CZZ_{\mu F-eau-pH8}$.

Tableau 4-26 Résumé des caractérisations physicochimiques pour les catalyseurs $CZZ_{\mu F-eau}$ et $CZZ_{\mu F-eau-pH8}$

Catalyseurs	$d_{appcata}$	S_{BET}^a ($m^2 \cdot g^{-1}$)	Taille des cristallites (nm)		T(°C) red. ^c	Conso H2 ($mmol_{H_2} \cdot g^{-1}$)	S_{Cu}^e ($m_{Cu^{2+}} \cdot g^{-1}$)
			CuO	ZnO			
$CZZ_{\mu F-eau}$	0,42	99±1	10	10	215 °C	5,10	9,4
$CZZ_{\mu F-eau-pH8}$	0,37	99±1	10	10	208 °C	4,31	12,4

La densité apparente du catalyseur $CZZ_{\mu F-eau}$ est de 0,42 lors d'un pH de précipitation de 6,3, durant la préparation du catalyseur et 0,37 lors d'un pH de précipitation de 8. La densité apparente du catalyseur semble diminuer lorsque le pH de précipitation augmente.

La surface spécifique reste inchangée ($99 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) pour les deux catalyseurs quand le pH de précipitation augmente de 6,3 à 8.

Les diffractogrammes des rayons X des deux catalyseurs $CZZ_{\mu F-eau}$ et $CZZ_{\mu F-eau-pH8}$ sont présentés en *figure 4-32*. Aucune différence n'est visible entre les deux catalyseurs lorsque le pH de précipitation est 6,3 ou 8 pour $CZZ_{\mu F-eau}$ et $CZZ_{\mu F-eau-pH8}$. La taille des cristallites de CuO et ZnO, présentée dans le *tableau 4-26* reste inchangée (10 nm). Le pH ne semble pas affecter la cristallinité du catalyseur.

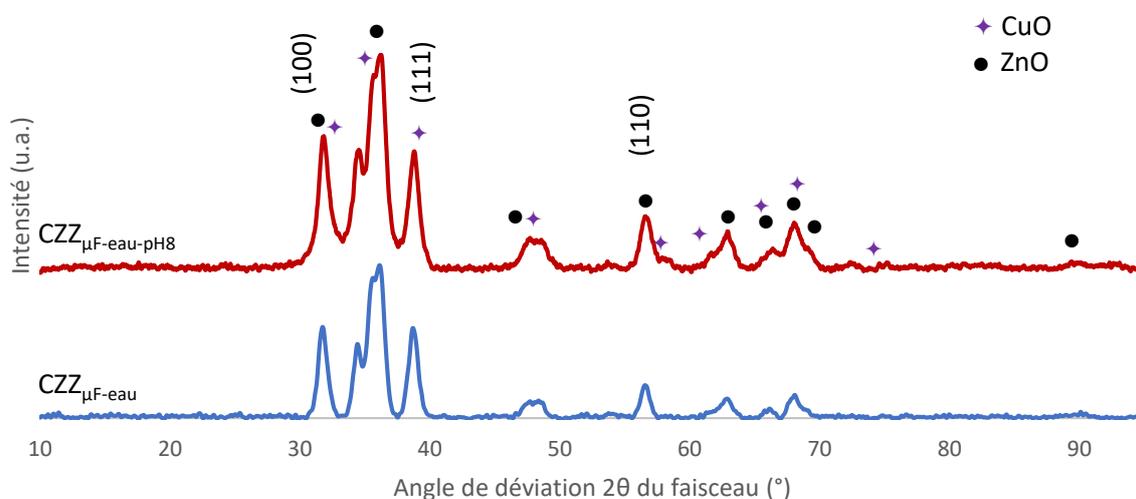


Figure 4-32 Diffractogramme des rayons X pour les catalyseurs $CZZ_{\mu F-eau}$ et $CZZ_{\mu F-eau-pH8}$

Les profils de consommation d' H_2 des catalyseurs $CZZ_{\mu F-eau}$ et $CZZ_{\mu F-eau-pH8}$ sont présentés en *figure 4-33*. La température de réduction de $CZZ_{\mu F-eau}$ est $215 \text{ }^\circ\text{C}$ et $208 \text{ }^\circ\text{C}$ pour le catalyseur $CZZ_{\mu F-eau-pH8}$. Les profils sont globalement similaires, avec une seule zone de consommation d' H_2 qui indique une seule sorte d'interaction CuO-support dans le catalyseur.

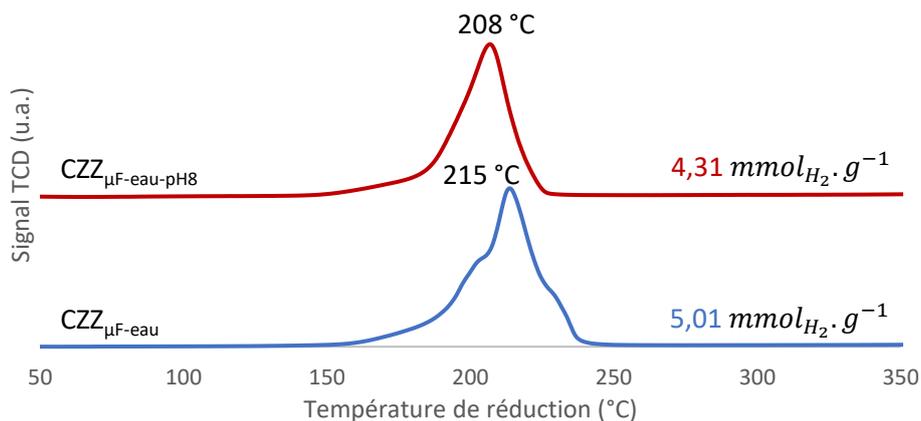


Figure 4-33 Profil de consommation d' H_2 des catalyseurs $CZZ_{\mu F-eau}$ et $CZZ_{\mu F-eau-pH8}$

La consommation de H_2 est plus basse pour le catalyseur $CZZ_{\mu F-eau-pH8}$ avec $4,31 \text{ mmol}_{H_2} \cdot g^{-1}$ contre $5,01 \text{ mmol}_{H_2} \cdot g^{-1}$ pour $CZZ_{\mu F-eau}$. La réductibilité expérimentale de $CZZ_{\mu F-eau-pH8}$ est de 87 % comparé à 100 % pour $CZZ_{\mu F-eau}$ (tableau 4-27). Une partie de CuO ne semble pas réductible à 500 °C dans le catalyseur.

Tableau 4-27 Réductibilité expérimentale (%) des catalyseurs $CZZ_{\mu F-eau}$ et $CZZ_{\mu F-eau-pH8}$

Catalyseurs	Réductibilité exp
$CZZ_{\mu F-eau}$	100
$CZZ_{\mu F-eau-pH8}$	87

Le tableau 4-28 indique la surface de cuivre métallique des catalyseurs. La surface de cuivre métallique pour le catalyseur $CZZ_{\mu F-eau}$ est de $9,4 \text{ m}_{Cu} \cdot g^{-1}$ et celle du catalyseur $CZZ_{\mu F-eau-pH8}$ est de $12,4 \text{ m}_{Cu} \cdot g^{-1}$. Lorsque le pH de précipitation augmente, la surface de cuivre augmente également. De la même manière que dans la section 4-2-3-1-6, la réductibilité de l'oxyde de cuivre diminue lorsque la surface augmente.

La figure 4-34 présente les images en microscopie électronique à balayage des catalyseurs $CZZ_{\mu F-eau}$ (a) et $CZZ_{\mu F-eau-pH8}$ (b). Les morphologies des deux catalyseurs sont similaires, avec des feuillets poreux et très fins dans les deux cas.

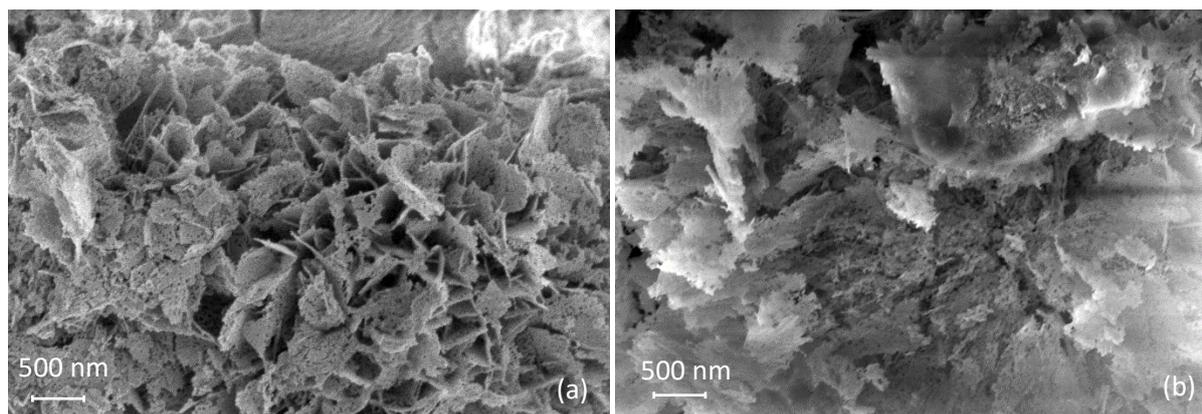


Figure 4-34 Images de microscopie électronique à balayage des catalyseurs (a) $CZZ_{\mu F-eau}$ et (b) $CZZ_{\mu F-eau-pH8}$

Finalement, dans la *figure 4-35* sont présentées les images MET obtenues pour le catalyseur $CZZ_{\mu F-eau-pH8}$. Les images sont comparées aux images MET du catalyseur $CZZ_{\mu F-eau}$ dans la *section 4-2-2-1-8*, pour étudier le rôle du pH sur les interactions entre les différentes espèces et donc l'homogénéité du catalyseur.

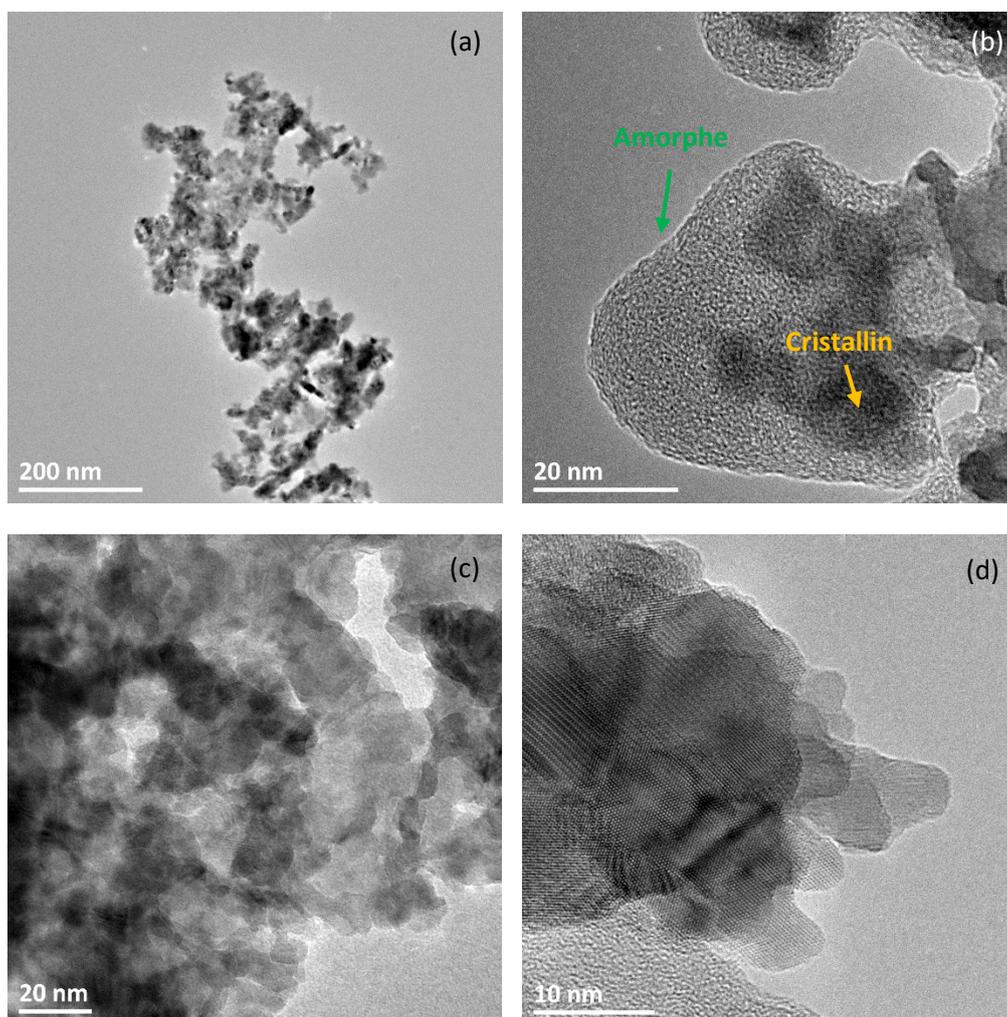


Figure 4-35 Images MET en champs clair du catalyseur $CZZ_{\mu F-eau-pH8}$

Le catalyseur $CZZ_{\mu F-eau-pH8}$ est très similaire à $CZZ_{\mu F-eau}$. Il ne présente pas différentes zones distinctes, du moins elles sont plus difficiles à distinguer. Le catalyseur $CZZ_{\mu F-eau-pH8}$ semble donc homogène, de la même manière que $CZZ_{\mu F-eau}$.

La taille des cristaux observée en MET se situe entre 7 et 15 nm, ce qui est plus petit que pour $CZZ_{\mu F-eau}$ (13-25 nm). Ces cristaux plus petits expliquent l'amélioration de la surface métallique du catalyseur $CZZ_{\mu F-eau-pH8}$. Sur l'image (b), le grossissement est plus important et permet d'observer une phase amorphe (en vert) qui englobe une zone cristallisée (en jaune). L'homogénéité du catalyseur (figures 4-35(a), (c) et (d)) est globalement bonne et toutes les espèces semblent intimement liées dans ce catalyseur. L'interaction des différentes espèces présentes dans le catalyseur semble optimale et la morphologie en feuillets traduit ces interactions.

4-1-2-4-2) Performances catalytiques (REALCAT)

Les performances catalytiques des deux catalyseurs, $CZZ_{\mu F-eau}$ et $CZZ_{\mu F-eau-pH8}$, ont été réalisées sont présentées dans le *tableau 4-28*.

Tableau 4-28 Résultats catalytiques à 50 bar et 25 000 h⁻¹ des catalyseurs $CZZ_{\mu F-eau}$ et $CZZ_{\mu F-eau-pH8}$

Catalyseurs (masse cata)	Température (°C)	Conversion H ₂ (%)	Conversion CO ₂ (%)	Sélectivité MeOH (%)	Rendement (%)	Productivité MeOH (g.kg _{Cata} ⁻¹ .h ⁻¹)
$CZZ_{\mu F-eau}$ (17,9 mg)	200	1,5	2,3	86	2,0	274
	220	3,0	4,2	77	3,3	452
	240	4,9	7,5	66	4,9	680
	260	7,3	13,1	49	6,5	901
	280	9,6	20,2	35	7,1	1022
	300	10,6	25,8	24	6,1	876
	320	10,1	28,8	13	3,9	569
$CZZ_{\mu F-eau-pH8}$ (15,6 mg)	200	/	/	/	/	/
	220	/	/	/	/	/
	240	5,4	8,6	58	5,0	802
	260	7,5	13,9	45	6,2	1028
	280	9,9	21,4	33	7,0	1135
	300	10,6	26,4	21	5,7	932
	320	9,8	28,9	12	3,5	597
Thermo	200	30,6	41,3	94	38,8	/
	220	27,7	38,2	91	34,7	/
	240	22,4	33,4	80	26,8	/
	260	17,8	30,5	64	19,4	/
	280	14,3	29,5	44	13,0	/
	300	11,9	30,1	27	8,1	/
	320	10,6	31,7	15	4,9	/

Dans la *figure 4-36* sont présentées les conversions de CO₂ et d'H₂ des catalyseurs $CZZ_{\mu F-eau}$ et $CZZ_{\mu F-eau-pH8}$ ainsi que les valeurs thermodynamiques aux mêmes températures. La conversion de CO₂ pour le catalyseur $CZZ_{\mu F-eau-pH8}$ est légèrement plus élevée que pour le catalyseur $CZZ_{\mu F-eau}$, sur toute la gamme de température. Cette augmentation est d'autant plus importante que la masse de catalyseur

$CZZ_{\mu F-eau-pH8}$ est plus faible lors de la réaction catalytique (15,6 mg contre 17,9 mg de catalyseur pour $CZZ_{\mu F-eau}$). Les conversions de H_2 pour les deux catalyseurs sont strictement identiques.

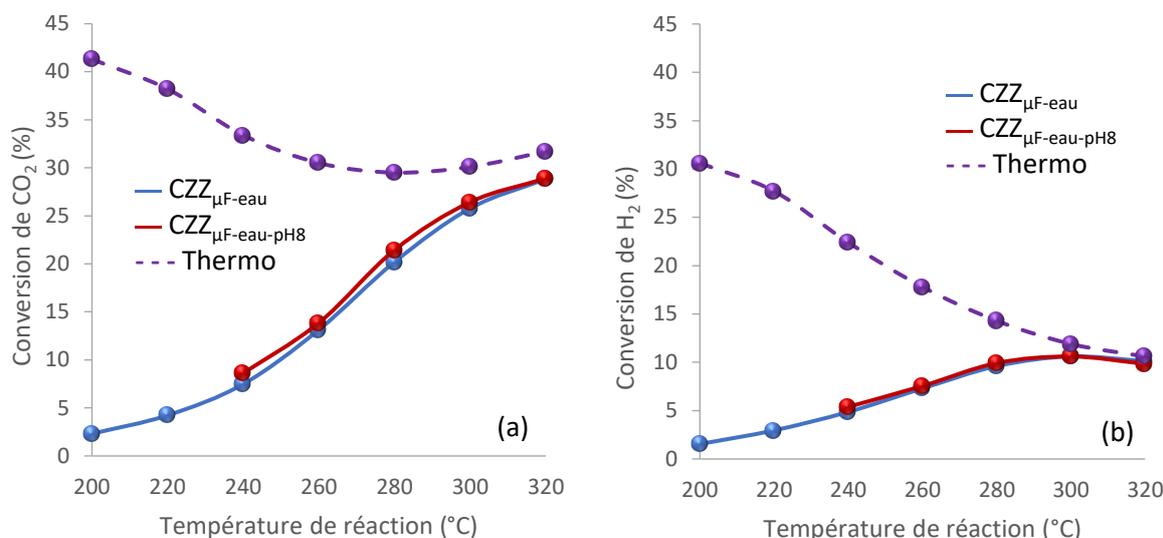


Figure 4-36 Conversion de (a) CO_2 et de (b) H_2 à 50 bar et $25\ 000\ h^{-1}$ pour les catalyseurs $CZZ_{\mu F-eau}$ et $CZZ_{\mu F-eau-pH8}$

La sélectivité en MeOH en fonction de la conversion de CO_2 pour les 2 catalyseurs est présentée dans la figure 4-37. Le profil des courbes se superpose pour les 2 catalyseurs. Le pH de précipitation n'influence pas la sélectivité en MeOH à isoconversion de CO_2 .

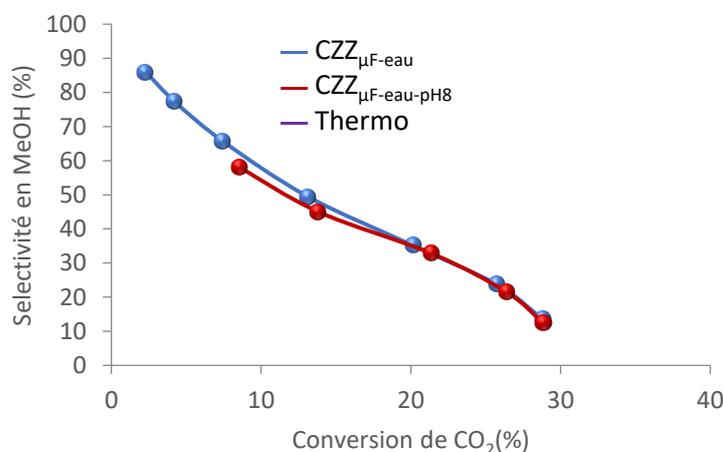


Figure 4-37 Sélectivité en MeOH en fonction de la conversion de CO_2 à 50 bar et $25\ 000\ h^{-1}$ pour les catalyseurs $CZZ_{\mu F-eau}$ et $CZZ_{\mu F-eau-pH8}$

Dans les figures 4-38(a) et (b) sont présentées les productivités en MeOH par masse de catalyseur en fonction de la température (a) et en fonction de la surface de cuivre métallique (b). Ces figures indiquent que la productivité en MeOH par masse de catalyseur pour $CZZ_{\mu F-eau-pH8}$ est supérieure à la productivité de $CZZ_{\mu F-eau}$ quelle que soit la température de réaction et atteint un maximum de $1135\ g_{MeOH}\cdot kg_{Cata}^{-1}\cdot h^{-1}$ contre $1022\ g_{MeOH}\cdot kg_{Cata}^{-1}\cdot h^{-1}$ pour $CZZ_{\mu F-eau}$ à $280\ ^\circ C$.

Optimisation de la coprécipitation en continu

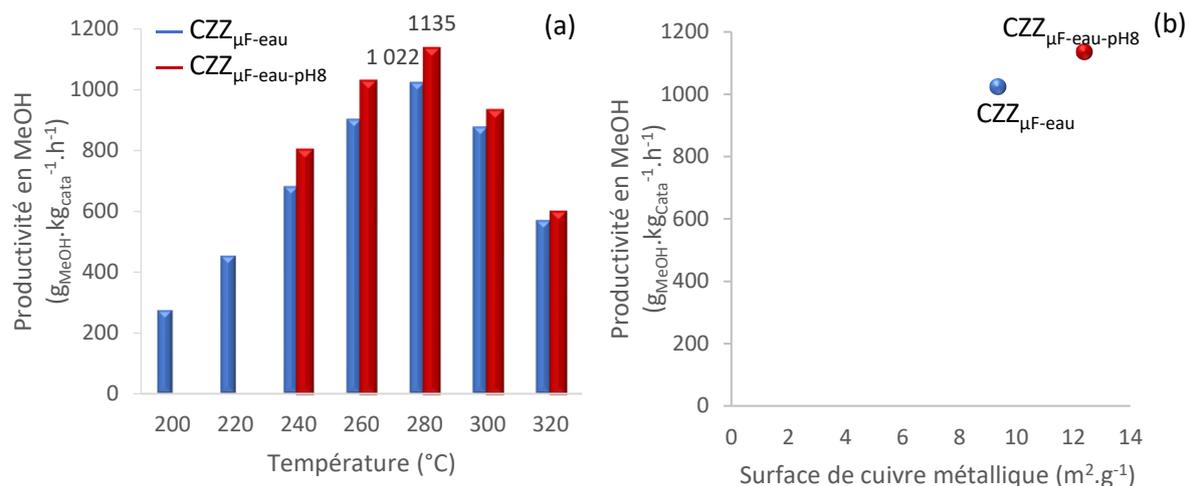


Figure 4-38 Productivité en MeOH (a) par masse de catalyseur et (b) par surface de Cu⁰ à 50 bar et 25 000 h⁻¹ pour les catalyseurs CZZ_{μF-eau} et CZZ_{μF-eau-pH8}

4-1-2-4-3) Bilan : changement du pH de coprécipitation

En résumé, l'augmentation du pH de précipitation lors de la synthèse de catalyseur présente une légère influence sur les caractéristiques physicochimiques. Une augmentation de la surface de cuivre métallique est constatée et passe de 9,4 à 12,4 m_{Cu}²·g⁻¹ qui est directement liée aux plus petits cristaux observés en MET comparé à CZZ_{μF-eau}.

Concernant les performances catalytiques, la conversion de CO₂ est accrue quand le pH augmente, alors que la quantité de catalyseur utilisée pendant le test catalytique est plus faible. La meilleure productivité en méthanol par masse de catalyseur est obtenue pour CZZ_{μF-eau-pH8} avec 1135 g_{MeOH}·kg_{Cata}⁻¹·h⁻¹ contre 1022 g_{MeOH}·kg_{Cata}⁻¹·h⁻¹ CZZ_{μF-eau} à 280 °C. La productivité de CZZ_{μF-eau-pH8} est la productivité la plus élevée obtenue dans ce projet à 25 000 h⁻¹ et 50 bar.

C'est sur ce catalyseur (CZZ_{μF-eau-pH8}) que la partie suivante va se focaliser.

4-1-2-5) Effet de la vitesse volumique horaire

Cette dernière partie concerne le catalyseur le plus performant qui est le catalyseur CZZ_{μF-eau-pH8}. Ce catalyseur a été testé à différentes vitesses volumiques horaires (de 10 000 à 39 000 h⁻¹), sur la plateforme de REALCAT à 50 bar.

4-1-2-5-1) Performances catalytiques (REALCAT)

Les résultats catalytiques du catalyseur $CZZ_{\mu F-eau-pH8}$ à différentes VVH sont présentés dans le *tableau 4-29*. La plage de température de ces tests catalytiques se situe entre 240 et 360 °C. Le flux réactionnel est le même dans chaque réacteur, c'est uniquement la masse de catalyseur qui change durant les tests.

Tableau 4-29 Résultats catalytiques à 50 bar du catalyseur $CZZ_{\mu F-eau-pH8}$ à différentes VVH

VVH (masse de cata)	Température (°C)	Conversion H ₂ (%)	Conversion CO ₂ (%)	Sélectivité MeOH (%)	Rendement (%)	Productivité MeOH (g.kg _{Cata} ⁻¹ .h ⁻¹)
10 000 h⁻¹ (39,3 mg)	240	8,0	14,0	48	6,8	455
	260	10,8	21,7	41	8,8	569
	280	11,7	25,9	33	8,5	559
	300	10,7	27,3	20	5,4	352
	320	9,7	29,0	11	3,2	216
	340	9,5	31,6	6	1,8	122
	360	9,8	34,3	3	1,1	74
25 000 h⁻¹ (15,6 mg)	240	5,4	8,6	58	5,0	802
	260	7,5	13,9	45	6,2	1028
	280	9,9	21,4	33	7,0	1135
	300	10,6	26,4	21	5,7	932
	320	9,8	28,9	12	3,5	597
	340	9,5	31,3	6	1,8	301
	360	9,9	34,2	3	1,1	185
39 000 h⁻¹ (10,3 mg)	240	4,1	6,0	64	3,8	1006
	260	6,0	10,5	50	5,3	1327
	280	8,3	16,8	36	6,1	1530
	300	9,4	22,1	25	5,5	1380
	320	9,6	26,3	16	4,1	1080
	340	9,5	29,6	9	2,5	671
	360	9,4	32,2	5	1,5	381
Thermo	240	22,4	33,4	80	26,8	/
	260	17,8	30,5	64	19,4	/
	280	14,3	29,5	44	13,0	/
	300	11,9	30,1	27	8,1	/
	320	10,6	31,7	15	4,9	/
	340	10,2	34	8	2,9	/
	360	10,3	36,6	5	1,7	/

Le tableau résume les différentes valeurs de conversions, de sélectivité en méthanol ainsi que le rendement et la productivité en méthanol par masse de catalyseur. Toutes ces valeurs seront détaillées dans les figures suivantes.

La *figure 4-39* présente les conversions de CO₂ et de H₂ du catalyseur $CZZ_{\mu F-eau-pH8}$ en fonction de la température à différentes VVH. Plus la VVH est grande, plus les conversions s'éloignent des valeurs thermodynamiques à basses températures. Cependant, quand la température augmente, toutes les conversions convergent vers la valeur thermodynamique vers 300 °C, ce qui valide également la plateforme REALCAT à différentes VVH. Une légère différence est observée sur la conversion de CO₂. En effet, à partir de 320 °C par exemple, où les réactions à 10 000 et 25 000 h⁻¹ ont toutes les deux une conversion identique d'environ 29 %, la réaction à 39 000 h⁻¹ présente une conversion plus faible de 26,3 %. Il est probable qu'à cette VVH, le flux réactionnel gazeux circule trop

rapidement à travers le lit catalytique et la durée de contact entre le gaz et le lit catalytique n'est pas suffisant pour l'hydrogénation optimale de CO₂ en méthanol.

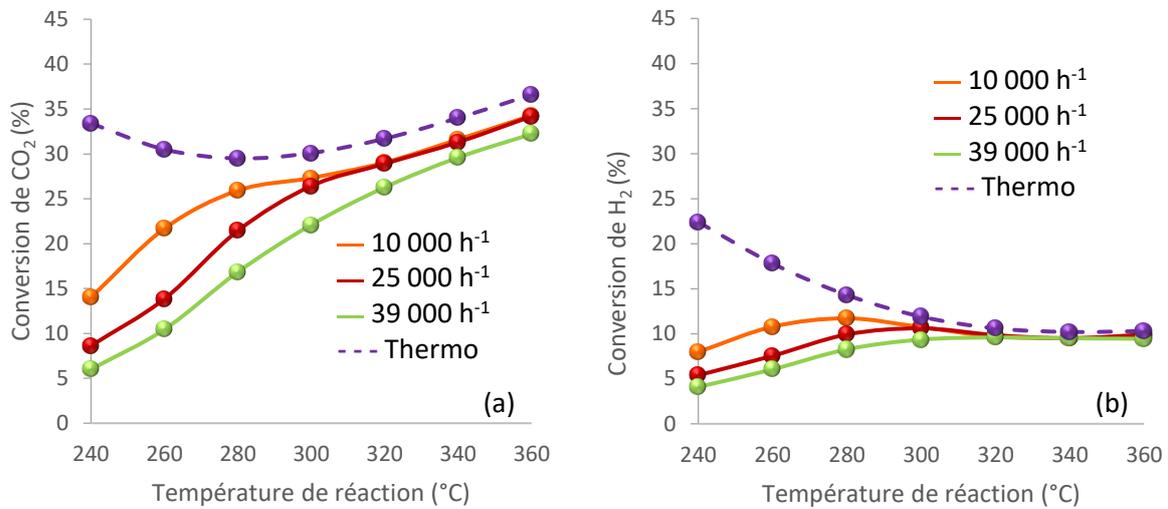


Figure 4-39 Conversion de (a) CO₂ et de (b) H₂ à 50 bar et 10 000, 25 000 et 39 000 h⁻¹ de CZZ_{μF-eau-pH8}

Concernant la sélectivité de MeOH en fonction de la conversion de CO₂, présentée en figure 4-40, c'est la réaction à 10 000 h⁻¹ qui présente la meilleure sélectivité à isoconversion de CO₂ car c'est la réaction la moins défavorisée en termes de temps de contact du flux réactionnel gazeux sur le catalyseur. La formation du méthanol lors de la réaction est donc favorisée. Les trois réactions à différentes VVH tendent vers les mêmes valeurs de sélectivité à haute conversion.

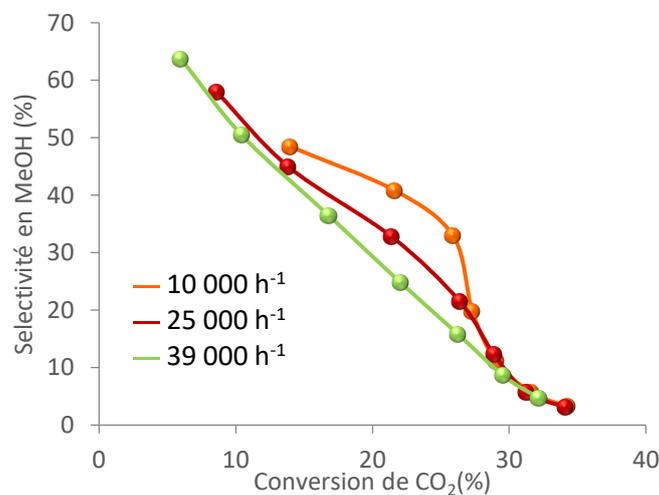


Figure 4-40 Sélectivité en MeOH en fonction de la conversion de CO₂ à 50 bar à différentes VVH pour le catalyseur CZZ_{μF-eau-pH8}

Finalement, la productivité en méthanol par masse de catalyseur dans la figure 4-41 indique que plus la vitesse volumique horaire augmente, plus la productivité en méthanol est élevée. En effet, à 280 °C, la productivité maximale augmente de 559 g_{MeOH}.kg_{Cata}⁻¹.h⁻¹ jusqu'à 1135 g_{MeOH}.kg_{Cata}⁻¹.h⁻¹ et atteint 1530 g_{MeOH}.kg_{Cata}⁻¹.h⁻¹ respectivement à 10 000, 25 000 et 39 000 h⁻¹. Le rendement de la réaction en figure 4-41(b) est éloigné du rendement théorique à basse température mais tend vers les

mêmes valeurs thermodynamiques à plus haute température. Le rendement décroît lorsque la VVH augmente, ce qui semble cohérent puisque le temps de contact est diminué entre le flux réactionnel gazeux et le catalyseur, ce qui défavorise la formation de méthanol.

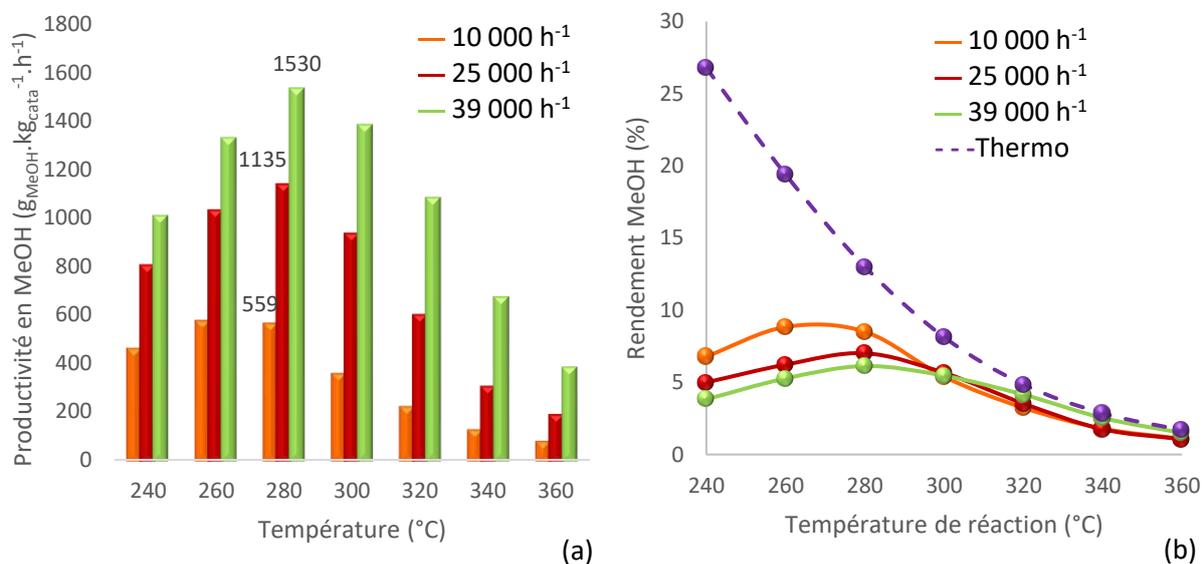


Figure 4-41 Productivité en méthanol par (a) masse de catalyseur et (b) rendement en méthanol à différentes VVH du catalyseur CZZ μ F-eau-pH8

4-1-2-5-2) Bilan : changement de la VVH

En résumé, cette section montre que l'augmentation de la vitesse volumique horaire (VVH) présente un impact important sur les performances catalytiques du catalyseur. En effet, lorsque la VVH augmente, les conversions de CO₂ et H₂ diminuent à basse température et la sélectivité en méthanol à isoconversion de CO₂ est diminuée passant ainsi de 41 % à 10 000 h⁻¹ à 33 % à 25 000 h⁻¹ et finalement 25 % à 39 000 h⁻¹, pour une conversion de CO₂ de 21 %. Finalement, la productivité en méthanol par masse de catalyseur est fortement améliorée en augmentant la VVH avec une valeur record de 1530 g_{MeOH}.kg_{Cata}⁻¹.h⁻¹ à 280 °C et 39 000 h⁻¹.

4-2) Comparaison avec la littérature

Les différents catalyseurs étudiés durant ces travaux ont été comparés à des catalyseurs relatés dans la littérature pour l'hydrogénation de CO₂ en MeOH. Le *tableau 4-30* présente les données nécessaires à cette comparaison.

Tableau 4-30 Récapitulatif des résultats catalytiques obtenus en laboratoire et d'après la littérature

Catalyseurs	H ₂ /CO ₂	VVH (h ⁻¹)	T(°C)	P (bar)	X _{CO₂} -S _{MeOH} (%)	Productivité
30Cu-Zn-Zr CZZ _{66/34}	3,9	25 000	280	50	17,9 - 36	725 g _{MeOH} .kg _{Cata} ⁻¹ .h ⁻¹
30Cu-Zn-Zr CZZ _{μF-eau-pH8}	3,9	25 000	280	50	16,5 - 47	1135 g _{MeOH} .kg _{Cata} ⁻¹ .h ⁻¹
63CuO-Zn-Al-Mg Catalyseur commercial	3,9	25 000	280	50	25,1 - 34	439 g _{MeOH} .kg _{Cata} ⁻¹ .h ⁻¹
50Cu-Zn-Zr ¹⁴⁴	3,0	18 000 (L.kg _{Cata} ⁻¹ .h ⁻¹)	250	50	/ - /	665 g _{MeOH} .kg _{Cata} ⁻¹ .h ⁻¹
50Cu-Zn-Al ¹⁴⁵	3,0	18 000 (L.kg _{Cata} ⁻¹ .h ⁻¹)	250	50	/ - 47	721 g _{MeOH} .kg _{Cata} ⁻¹ .h ⁻¹
63Cu-Zn-Zr ¹⁴⁶	3,0	3300 h ⁻¹	220	80	21,0 - 68	181 g _{MeOH} .kg _{Cata} ⁻¹ .h ⁻¹
60Cu-Zn-Zr ¹⁴⁷	3,0	10 000 h ⁻¹	240	30	18,0 - 51	305 g _{MeOH} .kg _{Cata} ⁻¹ .h ⁻¹
35Cu-Zn-Zr-OG ¹⁴⁸	3,0	/	240	20	16,0 -35	274 g _{MeOH} .kg _{Cata} ⁻¹ .h ⁻¹
16Pd-ZnO-CNT ¹⁴⁹	3,0	1 800 (mL.g _{Cata} ⁻¹ .h ⁻¹)	250	30	6,3 - 99	37 g _{MeOH} .kg _{Cata} ⁻¹ .h ⁻¹
9In-Zn ⁸⁶	4,0	16 000 h ⁻¹	300	50	/ - 100	300 g _{MeOH} .kg _{Cata} ⁻¹ .h ⁻¹

Dans ce tableau sont présentés deux catalyseurs synthétisés au laboratoire. Le premier est le plus performant de la catégorie des coprécipitations en batch, CZZ_{66/34}, avec une productivité de 725 g_{MeOH}.kg_{Cata}⁻¹.h⁻¹ à 280 °C, 50 bar et 25 000 h⁻¹. La conversion de CO₂ est de 17,9 % et la sélectivité en méthanol atteint 35 %.

Le second catalyseur, CZZ_{μF-eau-pH8}, optimisé par le système microfluidique a présenté les meilleures performances avec une productivité record de 1135 g_{MeOH}.kg_{Cata}⁻¹.h⁻¹ dans les mêmes conditions que précédemment. La sélectivité en méthanol atteint 47 % ce qui est supérieur à la sélectivité en méthanol du catalyseur CZZ_{66/34}.

Le catalyseur commercial, composé de 63 % massique d'oxyde de cuivre a été testé dans les mêmes conditions. Il présente une conversion de CO₂ plus élevée (25,1 %) que le catalyseur optimisé CZZ_{μF-eau-pH8}. Cette augmentation peut être expliquée par la plus grande teneur massique en oxyde

¹⁴⁴ M. Saito, *et al.*, *Applied Catalysis A: General*, **1996**, 138, 311–318.

¹⁴⁵ M. Saito, *Catal. Surv. from Asia* 2.2, **1998**, 2, 175–184.

¹⁴⁶ J. Śloczyński *et al.*, *Appl. Catal. A Gen.*, **2004**, 278, 11–23.

¹⁴⁷ G. Bonura, *et al.*, *Appl. Catal. B Environ.*, **2014**, 152–153, 152–161.

¹⁴⁸ T. Witoon *et al.*, *Chem. Eng. J.*, **2018**, 334, 1781–1791.

¹⁴⁹ X. L. Liang, *et al.*, *Appl. Catal. B Environ.*, **2009**, 88, 315–322.

cuivre dans le catalyseur. Cependant, sa productivité en méthanol de $439 \text{ g}_{\text{MeOH}} \cdot \text{kg}_{\text{Cata}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ est nettement plus faible que le catalyseur optimisé, avec $1135 \text{ g}_{\text{MeOH}} \cdot \text{kg}_{\text{Cata}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$.

Saito *et al.*^{144,145} ont évalué leurs catalyseurs à une pression identique de 50 bar. Le catalyseur 50Cu-Zn-Zr présente une productivité de $665 \text{ g}_{\text{MeOH}} \cdot \text{kg}_{\text{Cata}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. Aucune information sur la conversion de CO₂ et la sélectivité en méthanol n'a été mentionnée. Ils ont également étudié un catalyseur de type 50Cu-Zn-Al. La sélectivité en méthanol est identique à CZZ_{μF-eau-pH8} mais aucune information sur la conversion de CO₂ n'est indiquée. Ce catalyseur présente une productivité en méthanol de $721 \text{ g}_{\text{MeOH}} \cdot \text{kg}_{\text{Cata}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. Ces deux catalyseurs ont présenté une productivité en méthanol plus faible que le catalyseur CZZ_{μF-eau-pH8} malgré la teneur massique en cuivre plus élevée.

Sloczynski *et al.*¹⁴⁶ ont étudié des catalyseurs à plus haute pression (80 bar) et notamment le catalyseur 63Cu-Zn-Zr. Celui-ci a présenté une conversion de CO₂ de 21,0 % ainsi qu'une sélectivité de 61 % qui sont supérieures à CZZ_{μF-eau-pH8}, qui peuvent être expliquées par une plus haute pression et une VVH plus basse ($3\,300 \text{ h}^{-1}$). La productivité en méthanol, quant à elle, est beaucoup plus faible avec seulement $181 \text{ g}_{\text{MeOH}} \cdot \text{kg}_{\text{Cata}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$.

Bonura *et al.*¹⁴⁷ ont également synthétisé des catalyseurs de type Cu-Zn-Zr avec une teneur massique en cuivre de 60 %. Ce catalyseur a été testé à 30 bar et présente tout de même une conversion de CO₂ ainsi qu'une sélectivité en méthanol (18,0 % et 51 %) qui sont plus élevées que le catalyseur CZZ_{μF-eau-pH8} avec 16,5 % et 47 %. La productivité est cependant plus faible avec $305 \text{ g}_{\text{MeOH}} \cdot \text{kg}_{\text{Cata}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ mais la pression de 30 bar et la VVH de $10\,000 \text{ h}^{-1}$ peut expliquer cette faible productivité.

Plus récemment, Witoon *et al.*¹⁴⁸ ont préparé un catalyseur 35Cu-Zn-Zr-OG dopé avec de l'oxyde de graphène (OG) pour permettre d'améliorer les conversions et la sélectivité en méthanol. Ce catalyseur a été testé à basse pression (20 bar) et présente une conversion en CO₂ ainsi qu'une sélectivité en méthanol similaires à des catalyseurs testés à 50 bar.

D'autres métaux ont également été utilisés pour les catalyseurs d'hydrogénation de CO₂ en méthanol comme par exemple le palladium. En effet, Liang *et al.*¹⁴⁹ ont développé un catalyseur au palladium couplé à l'oxyde de zinc supporté sur des nanotubes de carbone. Ce catalyseur présente une très bonne sélectivité (99 %) au détriment de la conversion de CO₂ (6,3 %). La productivité en méthanol est très inférieure au catalyseur CZZ_{μF-eau-pH8} puisqu'elle n'est que de $37 \text{ g}_{\text{MeOH}} \cdot \text{kg}_{\text{Cata}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$.

Pour finir, d'autres chercheurs ont récemment développé des catalyseurs non métalliques pour l'hydrogénation de CO₂ en MeOH, avec par exemple l'équipe de Martin *et al.*⁸⁶ qui ont produit un catalyseur à base d'oxyde d'indium (9 % massique) supporté sur de l'oxyde de zinc. Ce dernier présente une sélectivité totale à 300 °C qui est largement supérieure au catalyseur CZZ_{μF-eau-pH8}. Aucune information sur la conversion en CO₂ a été indiquée. Le catalyseur non métallique présente une productivité d'environ $300 \text{ g}_{\text{MeOH}} \cdot \text{kg}_{\text{Cata}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ contre $1135 \text{ g}_{\text{MeOH}} \cdot \text{kg}_{\text{Cata}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ pour CZZ_{μF-eau-pH8}.

Au vu de ces résultats, il apparaît évident qu'il est difficile de comparer les différents travaux entre eux puisque les conditions (rapport H₂/CO₂, VVH, pression et température) sont rarement similaires. Cependant, en considérant que les résultats présentés dans les différents travaux sont les meilleurs résultats obtenus, le catalyseur CZZ_{μF-eau-pH8} s'est largement démarqué par sa meilleure

productivité et s'avère clairement compétitif avec les catalyseurs actuellement répertoriés pour la synthèse de méthanol par hydrogénation de CO₂.

4-3) Conclusion

Les catalyseurs de compositions CuO-ZnO-ZrO₂ synthétisés en système microfluidique ont été caractérisés et testés. Ils ont montré de bonnes performances pour l'hydrogénation de CO₂ en méthanol.

Plusieurs paramètres propres au système microfluidique ont été modifiés afin d'optimiser davantage le catalyseur CuO-ZnO-ZrO₂, tels que le fluide vecteur, la nature de l'agent coprécipitant, le temps de séjour, le débit des réactifs lors de la synthèse de catalyseurs et le pH de coprécipitation.

L'eau en fluide vecteur a permis de rendre le catalyseur plus homogène et performant par rapport à l'huile en fluide vecteur. Un temps de séjour trop court ou trop long n'est pas bénéfique en termes de productivité en méthanol. Un débit de réactifs trop important rend la coprécipitation incomplète avec une perte zinc qui précipite trop lentement. La productivité en méthanol est également impactée de façon négative.

Finalement, l'augmentation du pH de coprécipitation a conduit à de meilleures caractéristiques physicochimiques ainsi qu'une meilleure homogénéité et a permis d'obtenir une productivité en méthanol record : 1135 g_{MeOH}.kg_{Cata}⁻¹.h⁻¹ à 25 000 h⁻¹ et 1530 g_{MeOH}.kg_{Cata}⁻¹.h⁻¹ à 39 000 h⁻¹ à 50 bar pour le catalyseur CZZ_{μF-eau-pH8}. Ce sont les catalyseurs avec une morphologie en feuillets qui ont présenté les meilleures performances catalytiques.

Ce catalyseur optimisé en système microfluidique avec un pH de précipitation de 8 sera utilisé dans la suite de ce projet pour permettre de synthétiser directement le diméthyléther (DME) à partir de CO₂ en le couplant avec une zéolithe acide.

CHAPITRE 5

SYNTHESE DIRECTE DE DIMETHYLETHER

5. Synthèse directe de diméthyléther

Dans ce chapitre, la synthèse directe de DME à partir de l'hydrogénation de CO₂ est étudiée. Pour cela, le catalyseur le plus performant dans la synthèse de méthanol, CZZ_{μF-eau-pH8}, va être couplé à une zéolithe type ZSM5 permettant la déshydratation du méthanol en DME.

La synthèse directe de DME par l'hydrogénation de CO₂ permet de déplacer l'équilibre thermodynamique de la synthèse de méthanol et donc augmenter les conversions et la productivité totale¹⁵⁰, mais également d'adoucir les conditions de réaction puisque l'équilibre est déplacé.

Cinq zéolithes de type ZSM5, synthétisées par voie fluorure¹⁵¹ et une zéolithe ZSM5 commerciale (de Clariant[®]) sont utilisées lors du couplage avec le catalyseur de méthanol optimisé (CZZ_{μF-eau-pH8}). Les zéolithes utilisées sont caractérisées et leurs performances catalytiques sont évaluées dans le catalyseur bifonctionnel.

5-1) Préparation des zéolithes ZSM5

Chaque zéolithe est caractérisée pour obtenir le rapport Si/Al expérimental. La force et la quantité des sites acides, ainsi que la surface spécifique et la porosité, la cristallinité et la densité apparente seront étudiées. La morphologie de ces zéolithes est également étudiée. Chaque mélange bifonctionnel est testé dans un montage réactionnel à une pression de 20 bar et 50 bar et entre 220 et 280 °C pour procéder à la synthèse de DME à partir de l'hydrogénation de CO₂.

Les zéolithes utilisées lors de ces travaux ont été synthétisées par Pit Losch¹⁵¹⁻¹⁵³ dans l'équipe Patrick Pale. (UMR 7177, Institut de Chimie, Strasbourg).

5-2) Caractérisation des zéolithes ZSM5

Dans la suite de ce chapitre, les zéolithes utilisées et caractérisées seront référencées de la manière suivante : ZMS5_x, avec **ZMS5** correspondant à la zéolithe ZSM5 et **x** le rapport Si/Al expérimental déterminé par fluorescence X

¹⁵⁰ G. Bonura *et al.*, *Catal. Today*, **2014**, 228, 51–57,.

¹⁵¹ P. Losch, "Synthesis and Characterisation of Zeolites, their Application in Catalysis and Subsequent Rationalisation Methanol-To-Olefins (MTO) Process with Designed ZSM-5 Zeolites - thèse de doctorat," **2016**.

¹⁵² P. Losch *et al.*, *Comptes Rendus Chim.*, **2015**, 18, 3, 330–335.

¹⁵³ J. Arichi *et al.*, *Cryst. Growth Des.*, **2008**, 8, 11, 3999–4005.

5-2-1) Analyse élémentaire

L'analyse élémentaire des zéolithes a été effectuée en fluorescence des rayons X par Elisa Silva Gomes du Laboratoire de Réactivité de Surface (UMR 7197) à l'Université Pierre et Marie Curie, à Paris. Les résultats sont présentés dans le *tableau 5-1* suivant.

Tableau 5-1 Teneurs massiques (%) des zéolithes de type ZSM5 obtenues par fluorescence des rayons X (XRF)

Zéolithes	Si	Al	Si/Al
ZSM5 ₁₉	44,4	2,3	19
ZSM5 ₆₂	45,7	0,7	62
Commerciale ₉₀ ^a	/	/	90
ZSM5 ₁₅₁	45,5	0,3	151
ZSM5 ₁₆₉ ^b	/	/	169
ZSM5 ₂₆₆	46,3	0,2	266

^a Le rapport Si/Al est un rapport théorique indiqué par le fabriquant

^b Caractérisée par Pit Losch

Le rapport Si/Al des zéolithes utilisées dans cette section varie de 19 à 266. Les zéolithes utilisées présentent volontairement une large gamme d'acidité. Un rapport Si/Al faible signifie un nombre élevé de sites acides. Au contraire, quand le rapport Si/Al est élevé, le nombre de sites acides est faible, mais la force intrinsèque de chaque site acide est plus forte.

5-2-2) Acidité des zéolithes

La mesure des propriétés acides des zéolithes a été réalisée par thermodésorption de NH₃ avec un appareil Micromeritics AutoChem II 2920.

Le prétraitement de l'échantillon de zéolithe (env. 50 mg) est réalisé sous un flux de 20 mL.min⁻¹ d'hélium. L'échantillon est chauffé à 500 °C avec une rampe de 30 °C.min⁻¹ et maintenu pendant 30 min, puis refroidi à 100 °C toujours sous hélium. Le flux de gaz est ensuite remplacé par un flux d'ammoniac dans l'hélium (10 % NH₃/He) pour permettre l'adsorption de NH₃ sur les sites acides de la zéolithe. Après une purge, la zéolithe est chauffée jusqu'à 700 °C avec une rampe de 10 °C.min⁻¹. C'est la désorption de NH₃ qui va permettre de déterminer la quantité de sites acides ainsi que leur force.

En général, l'ammoniac peut s'adsorber sur différents sites acides : il peut avoir une interaction faible avec des acides faibles (acidité de Lewis et de Brønsted) et il peut avoir une interaction moyenne à forte avec une acidité de Brønsted¹⁵⁴. Dans le cas de l'acidité faible, l'interaction sera faible et donc l'ammoniac désorbera facilement, à basse température. Pour les acidités plus fortes, l'interaction avec l'ammoniac sera plus forte et la température de désorption de l'ammoniac sera plus élevée.

¹⁵⁴ G. L. Woolery *et al.* *Zeolites*, **1997**, 19, 4, 288–296.

La *figure 5-1* présente ici les profils de désorption de NH_3 pour les différentes zéolithes. Vers 150-250 °C, la zone relative à l'acidité faible est observée. Celle-ci n'est généralement pas impliquée dans la déshydratation du méthanol en DME. Cependant il est admis que ce type de sites acides peut permettre la mobilité du proton au sein de la zéolithe^{155,156}. A une température plus élevée, vers 450 °C, une acidité de Brønsted moyenne à forte est observée qui sera l'acteur principal de la déshydratation du méthanol en DME. Dans le cas de zéolithes superacides, l'acidité extrêmement forte est caractérisée vers 600 °C et plus^{112,155}, cependant dans notre cas, cette acidité extrême n'est pas mise en jeu.

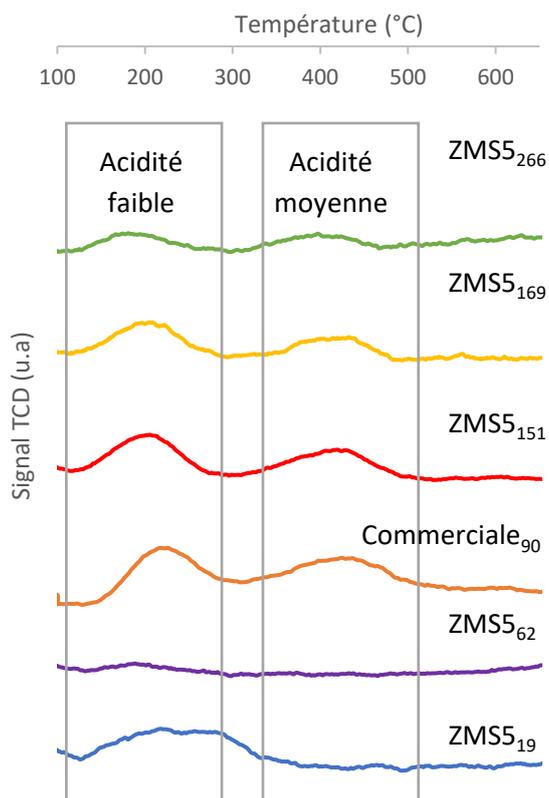


Tableau 5-2 Thermodésorption de NH_3 des zéolithes ZSM5

Zéolithes	Si/Al	Acidité ($\text{mmol}_{\text{NH}_3}/\text{g}_{\text{Zéolithe}}$)		
		Faible	Moyenne	Totale
ZSM5 ₁₉	19	0,14	-	0,14
ZSM5 ₆₂	62	0,02	-	0,02
Commerciale ₉₀	90	0,11	0,09	0,20
ZSM5 ₁₅₁	151	0,09	0,08	0,17
ZSM5 ₁₆₉	169	0,08	0,06	0,14
ZSM5 ₂₆₆	266	0,03	0,03	0,06

Figure 5-1 Suivi de la désorption de NH_3 des zéolithes ZSM5 en fonction de la température

Sur le *tableau 5-2*, plus le rapport Si/Al augmente, plus l'acidité faible diminue. En effet, la présence d'aluminium provoque la formation de groupement hydroxyles pontés créant une acidité protonique. De ce fait, puisqu'il y a moins d'aluminium, les protons présents sur les aluminosilicates permettant d'équilibrer la charge négative sont moins présents (*figure 5-2*). La zéolithe ZSM5₆₂ ne présente aucun site acide et sera par la suite caractérisée plus finement pour éclaircir ce phénomène.

¹⁵⁵ G. Bonura, et al., *Appl. Catal. B Environ.*, **2013**, 140–141, 16–24.

¹⁵⁶ L. Rodríguez-González, et al., *Appl. Catal. A Gen.*, **2007**, 328, 2, 174–182.

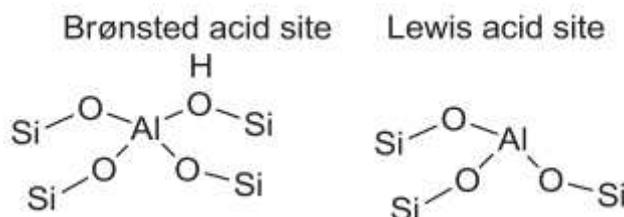


Figure 5-2 Schématisation de l'acidité de Brønsted et de Lewis dans une zéolithe ZSM5 ¹⁵⁷

5-2-3) Densité apparente

Le *tableau 5-3* présente les valeurs de densité apparente obtenues pour les zéolithes.

Tableau 5-3 Densité apparente des zéolithes ZSM5

Zéolithes	d_{appcta} (100-125 μm)
ZSM5 ₁₉	0,30
ZSM5 ₆₂	0,17
Commerciale ₉₀ *	0,29
ZSM5 ₁₅₁	0,36
ZSM5 ₁₆₉	0,44
ZSM5 ₂₆₆	0,42

La densité apparente des zéolithes passe d'une densité de 0,30 pour ZSM5₁₉ à 0,42 pour ZSM5₂₆₆, avec une exception pour la zéolithe ZSM5₆₂ qui présente une densité apparente de 0,17. La densité apparente des zéolithes semble augmenter avec le rapport Si/Al.

5-2-4) Surface spécifique et porosité

Dans le *tableau 5-4* sont présentés les résultats de physisorption d'azote.

La zéolithe ZSM5₆₂ est différente des autres zéolithes étudiées avec une très faible surface spécifique (61 m².g⁻¹), aucune surface en micropores et un volume de pores beaucoup plus élevé que toutes les autres zéolithes (0,194 cm³.g⁻¹). Aucune tendance n'est observée au niveau de la surface spécifique des différentes zéolithes, mis à part l'augmentation du volume des pores lorsque le rapport Si/Al augmente passant ainsi d'un volume de 0,033 cm³.g⁻¹ pour ZSM5₁₉ à 0,053 cm³.g⁻¹ pour ZSM5₂₆₆. La surface spécifique la plus élevée est de 403 m².g⁻¹ pour ZSM5₁₆₉ et la surface spécifique en micropores la plus élevée est de 295 m².g⁻¹ pour la zéolithe avec le rapport Si/Al le plus élevé : ZSM5₂₆₆.

¹⁵⁷ S. Telalović, et al., *J. Mol. Catal. A Chem.*, **2013**, 368–369, 88–94.

Tableau 5-4 Résultats de physiorption d'azote des zéolithes ZSM5

Zéolithes	Surface spécifique totale ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Surface spécifique en micropores ^a ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Volume des pores ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
ZSM5 ₁₉	287	103	0,033
ZSM5 ₆₂	61	/	0,194
Commerciale ₉₀	392	188	0,034
ZSM5 ₁₅₁	269	88	0,047
ZSM5 ₁₆₉	403	90	0,053
ZSM5 ₂₆₆	365	295	0,053

^a estimée par méthode t-plot

La *figure 5-3* ci-après présente les isothermes de physiorption (a) et la distribution de la taille des pores (b) des zéolithes. Lorsqu'un isotherme est aplati, cela signifie que des micropores ($< 2 \text{ nm}$) sont présents dans le matériau et que plus l'isotherme est haut en quantité de N_2 adsorbée, plus le volume de micropores est élevé.

L'isotherme de la zéolithe ZSM5₆₂ indique qu'il n'y a pas de micropores mais montre la présence de mésopores (boucle d'hystérésis située à $P/P_0 > 0,8$). Les quatre autres zéolithes (ZSM5₁₉, ZSM5₁₅₁, ZSM5₁₆₉ et ZSM5₂₆₆) présentent un isotherme similaire qui indique la présence de micropores sans mésopores et c'est la zéolithe ZSM5₂₆₆ qui présente la quantité d'azote adsorbée initialement la plus élevée, ce qui indique un volume de micropores le plus élevé. Concernant la zéolithe commerciale, celle-ci présente à la fois des micropores et des mésopores. La *figure 5-3(b)* est plus représentative de la micro et mésoporosité et indique l'absence de micropores pour la zéolithe ZSM5₆₂ ainsi que la présence de la « double » porosité de la zéolithe commerciale, Commerciale₉₀.

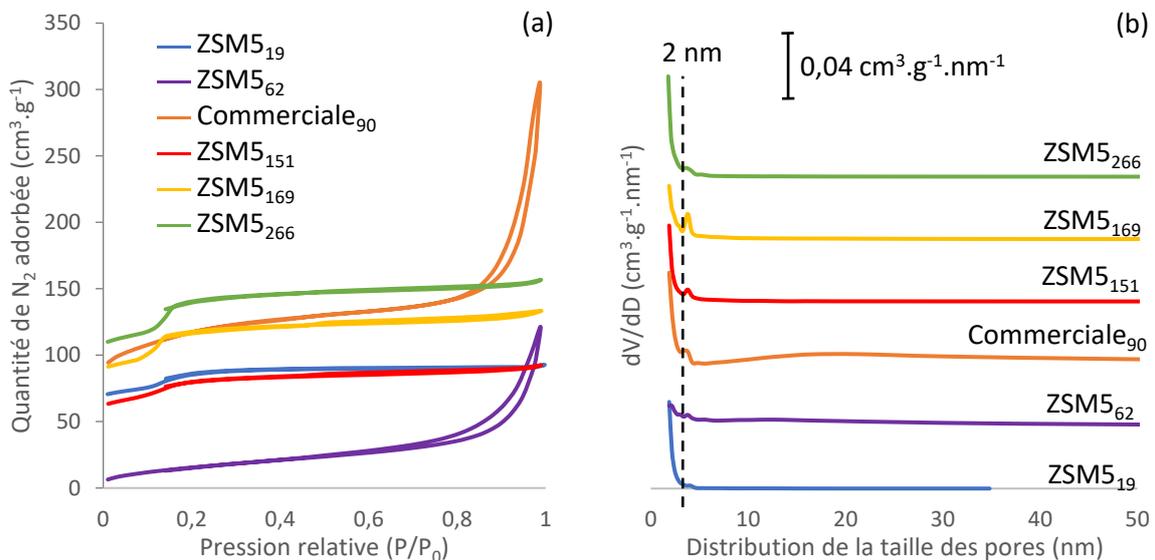


Figure 5-3 (a) Isotherme d'adsorption-désorption de N_2 et (b) distribution de la taille des pores des zéolithes ZSM5

5-2-5) Structure cristalline

Afin de déterminer la structure cristalline des zéolithes, celles-ci ont été analysées par DRX, de la même manière que dans la *section II-1-2-1-3*. La *figure 5-4* présente les diffractogrammes obtenus. La zéolithe ZSM5₆₂ est totalement amorphe comme le montre le diffractogramme. En effet, le diffractogramme ne présente aucune raie caractéristique d'un aluminosilicate de type ZSM5. Les quatre autres zéolithes ainsi que la zéolithe commerciale, présentent les raies caractéristiques d'un aluminosilicate de type ZSM5 (fiche JCP2 n° 00-044-0003 : ZSM5).

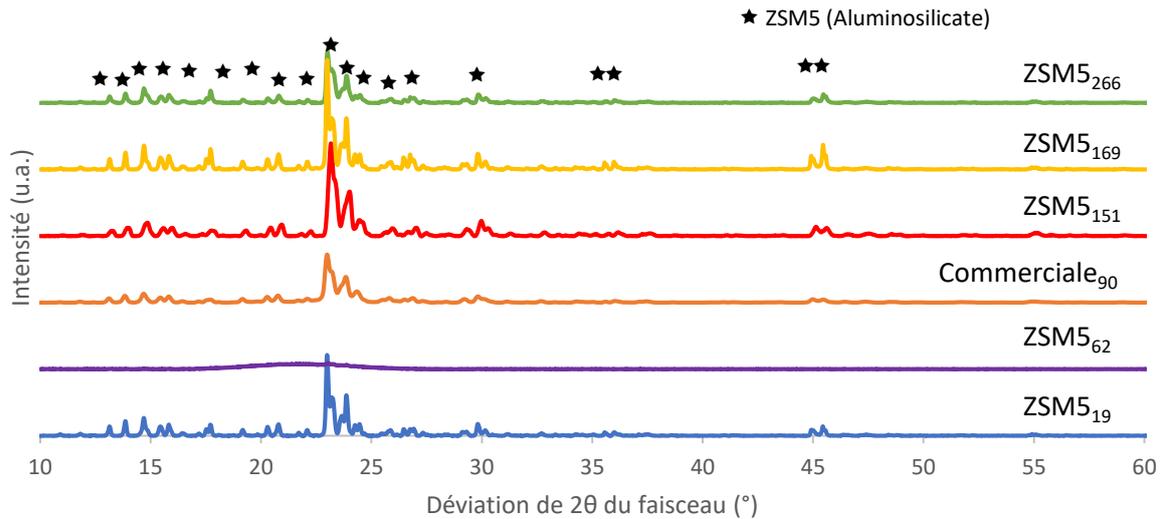


Figure 5-4 Diffractogramme des rayons X des zéolithes ZSM5

Les raies caractéristiques de la zéolithe ZSM5₂₆₆ semblent plus larges à mi-hauteur, ce qui signifie une taille de cristallites plus petite.

5-2-6) Morphologie

La morphologie des zéolithes a été étudiée en microscopie électronique à balayage.

Le fait que la zéolithe ZSM5₆₂ (b) soit amorphe est bien confirmée par la microscopie électronique à balayage. Les autres zéolithes caractérisées présentent des cristaux bien définis.

Les tailles de cristaux ont pu être déterminées. Plus le rapport Si/Al est grand, plus la taille de cristaux diminue pour ZSM5₁₉, ZSM5₁₅₁ et ZSM5₂₆₆ (figure 5-5 (a), (c), (e)). Ceci est en accord avec la DRX. Des défauts amorphes ou granuleux apparaissent et peuvent correspondre à de l'aluminium extra-réseau (EFAL) observé sur les images de ZSM5₁₉, ZSM5₁₅₁ et ZSM5₂₆₆. Cet aluminium extra-réseau correspond à de l'aluminium extrait de la charpente minérale sous forme d'espèces aluminosilicates amorphes.

Pour la zéolithe ZSM5₁₆₉ (figure 5-5 (d)), les cristaux semblent légèrement « corrodés », mais aucune explication n'a été faite.

La zéolithe qui ne présente pas de sites acides est totalement amorphe et sera probablement un mauvais catalyseur pour la déshydratation du méthanol en DME.

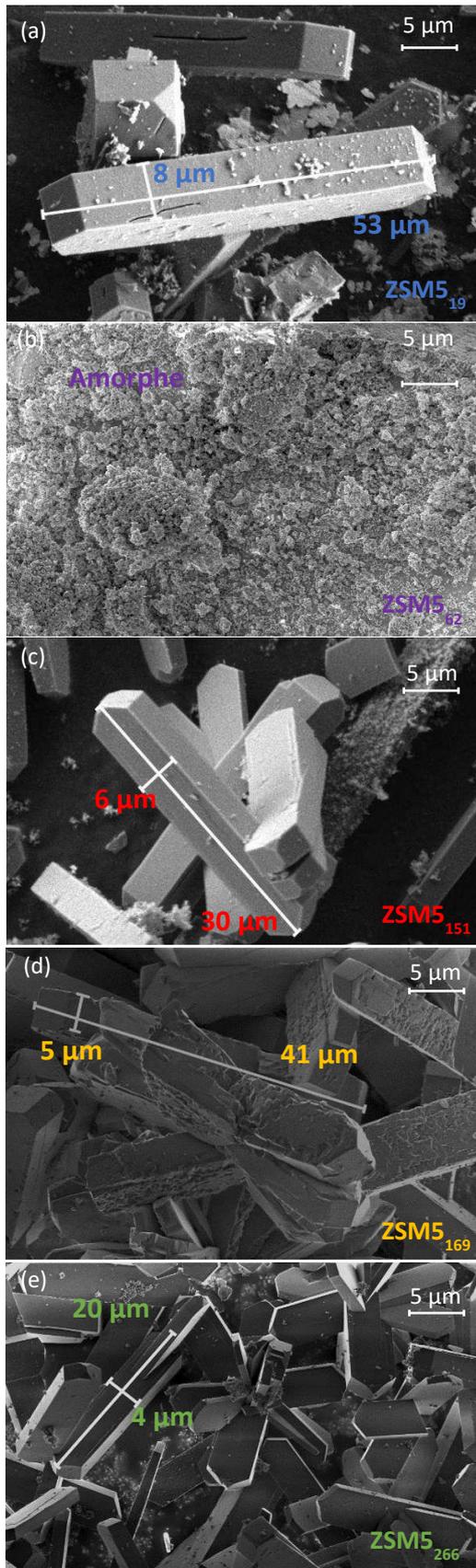


Figure 5-5 Images MEB des zéolithes de type H-ZSM5

5-3) Catalyseurs bifonctionnels

La synthèse de catalyseurs bifonctionnels peut être réalisée de plusieurs façons, telles que la pulvérisation physique, l'imprégnation, la méthode core-shell et le mélange mécanique. Dans le cas de ces travaux, c'est uniquement ce dernier qui sera utilisé, comme discuté dans le *chapitre 1*. Ainsi, le catalyseur bifonctionnel est ici composé du catalyseur de synthèse de méthanol optimisé $CZZ_{\mu F-eau-pH8}$ et d'une zéolithe ZSM5 dans un mélange mécanique massique 50/50.

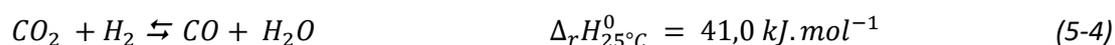
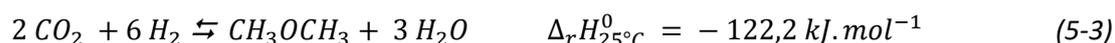
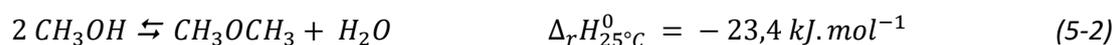
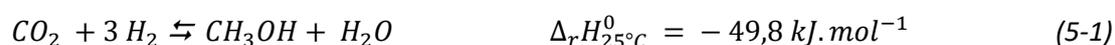
Les deux catalyseurs préalablement tamisés entre 100-125 μm et mélangés vigoureusement pour obtenir une meilleure homogénéité vont former une poudre grise qui sera utilisée comme catalyseur bifonctionnel pour la synthèse de DME à partir de l'hydrogénation de CO_2 . Les catalyseurs bifonctionnels seront répertoriés de la manière suivante : $CZZ_{\mu F-eau-pH8}+ZSM5_x$ avec $CZZ_{\mu F-eau-pH8}$ qui correspond au catalyseur optimisé de méthanol, ZSM5_x qui correspond à la zéolithe utilisée, x étant le rapport Si/Al expérimentale de la zéolithe.

5-4) Performances catalytiques

Dans la suite de cette partie, tous les catalyseurs bifonctionnels réalisés par mélange mécanique entre le catalyseur $CZZ_{\mu F-eau-pH8}$ pour la synthèse de méthanol et les zéolithes de type ZSM5 vont être testés dans la synthèse directe de DME par hydrogénation de CO_2 . Les performances catalytiques seront comparées entre elles pour permettre d'observer l'influence de la zéolithe dans le catalyseur bifonctionnel. Dans un but d'optimisation de catalyseur bifonctionnel, la zéolithe la plus performante sera testée dans différentes conditions telles que la pression, la VVH et la structure du lit catalytique.

5-4-1) Etude thermodynamique

La réaction d'hydrogénation à partir de CO_2 en DME est une réaction limitée thermodynamiquement par l'étape de synthèse de méthanol. Pour permettre de déterminer l'efficacité des catalyseurs bifonctionnels synthétisés, il faut d'abord s'intéresser à cet équilibre thermodynamique ainsi qu'aux réactions pouvant se produire dans le système.



La réaction d'hydrogénation de CO_2 en méthanol (5-1) et la réaction de déshydratation du méthanol en DME (5-2) sont des réactions exothermiques où la variation du nombre de moles en phase gaz est de $\delta_{(5-3)} = -4$ pour la réaction totale (5-3). La réaction inverse du gaz à l'eau (5-4) est

endothermique où la variation du nombre de moles en phase gaz est de $\delta_{(5-4)} = 0$. La synthèse de DME est donc favorisée à basse température et à haute pression.

Les calculs de simulation thermodynamique ont été réalisés à partir de l'effluent d'un réacteur à l'équilibre à l'aide d'un logiciel de simulation ProSimPlus3 selon le modèle thermodynamique Soave-Redlich-Kwong de la même manière que dans le *chapitre 2*.

Les conditions utilisées lors de la simulation sont identiques aux conditions réelles de test catalytique avec flux réactionnel de $H_2/CO_2/N_2$ (rapport molaire 3,0/1,0/0,2). Les produits formés à partir de ce mélange réactionnel sont le DME, le méthanol, le monoxyde de carbone et l'eau. L'ensemble de ces réactifs/produits constitue le système thermodynamique. Cette simulation a permis de déterminer les conversions de CO_2 et H_2 , ainsi que les sélectivités en DME, méthanol et CO, basées sur le bilan carbone, en faisant varier la température du réacteur de Gibbs de 200 °C à 280 °C avec une pression fixée à 20 bar. Le rendement en DME a également été calculé.

La sélectivité en DME est, quant à elle, calculée de la manière suivante :

$$S_{DME} = 100\% \times \frac{n_{DME,totale} \times 2}{n_{DME,totale} \times 2 + n_{MeOH,totale} + n_{CO,totale}} \quad (5-5)$$

Avec $n_{DME,totale}$, la quantité totale de DME déterminée selon l'équation 5-6 de la même manière que $n_{CO,totale}$ dans le *chapitre 2*.

$$n_{DME,totale} = \sum_0^t F_{DME}(t_i) \times \Delta t_i \quad (5-6)$$

Dans un premier temps, les calculs thermodynamiques ont été réalisés en faisant varier la température du réacteur de 200 °C à 280 °C, à une pression de 20 bar, puis à 50 bar dans la même gamme de température. Les résultats obtenus sont présentés dans la *figure 5-6 et 5-7*. A 20 bar, Les conversions de CO_2 et H_2 sont les plus élevées à basse température. La conversion de H_2 chute assez rapidement lors de l'augmentation de la température, passant de 31,3 % à 200 °C à 11,0 % à 280 °C. Pour le CO_2 , cette diminution est plus faible, passant de 32,4 % à 200 °C à 27,0 % à 280 °C. La sélectivité en DME est la plus élevée à basse température (81 % à 200 °C) pour ensuite diminuer très rapidement et atteindre ainsi une sélectivité de 16 % à 280 °C. La sélectivité en méthanol varie faiblement sur cette gamme de température, passant de 14,8 % à 200 °C à 8,4 % à 280 °C, avec un maximum de 15,3 % à 220 °C. La sélectivité en CO quant à elle augmente très rapidement avec la température, passant de 4,4 % à 200 °C à 75,5 % à 280 °C. Le rendement en DME diminue ainsi fortement avec l'augmentation de la température, passant ainsi de 26,3 % à 200 °C à 3,5 % à 280 °C.

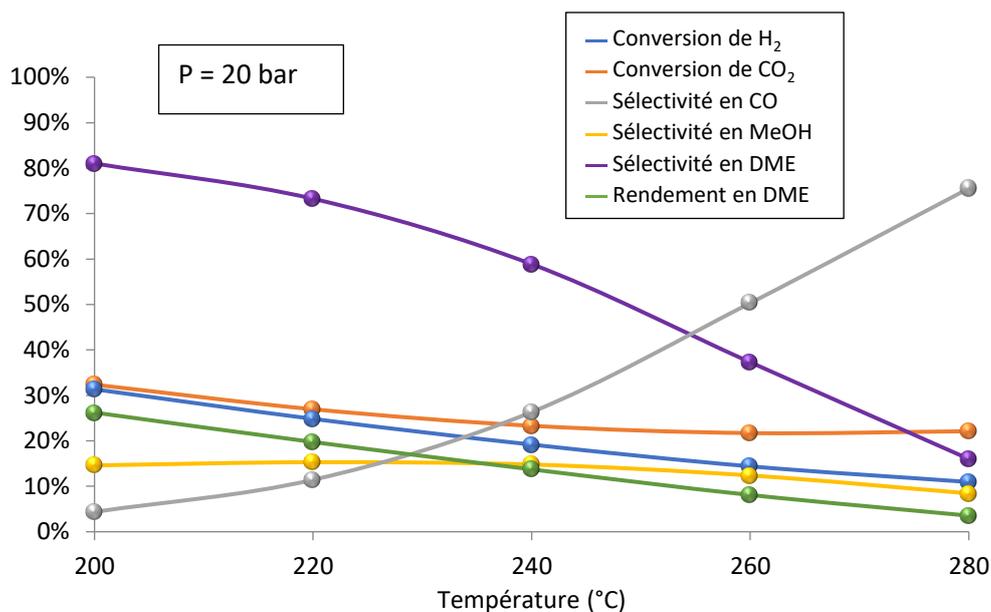


Figure 5-6 Conversions et sélectivités à l'équilibre thermodynamique en fonction de la température pour l'hydrogénation de CO₂ en DME

Dans un second temps, la simulation thermodynamique a été réalisée à 50 bar, dans la même gamme de température. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure 5-7. A 50 bar, les conversions de CO₂ et H₂ sont plus élevées qu'à 20 bar et diminuent de façon moins rapide. En effet, à 50 bar, la conversion de H₂ passe de 52,0 % à 25,2 % de 200 °C à 280 °C et la conversion de CO₂ passe de 52,5 % à 30,8 %, pour les mêmes températures. La sélectivité en DME, est également plus élevée à 50 bar et diminue moins rapidement qu'à 20 bar, passant de 84 % à 56 % de 200 à 280 °C. La sélectivité en méthanol est quasiment constante sur cette gamme de température à 50 bar, passant de 15 % à 200 °C à 16 % à 280 °C, avec un maximum de 18 % à 260 °C. La sélectivité en CO quant à elle augmente moins rapidement qu'à 20 bar passant de 1 % à 200 °C jusqu'à 27 % à 280 °C. Le rendement en DME diminue avec l'augmentation de la température, passant ainsi de 44,0 % à 200 °C à 17,3 % à 280 °C.

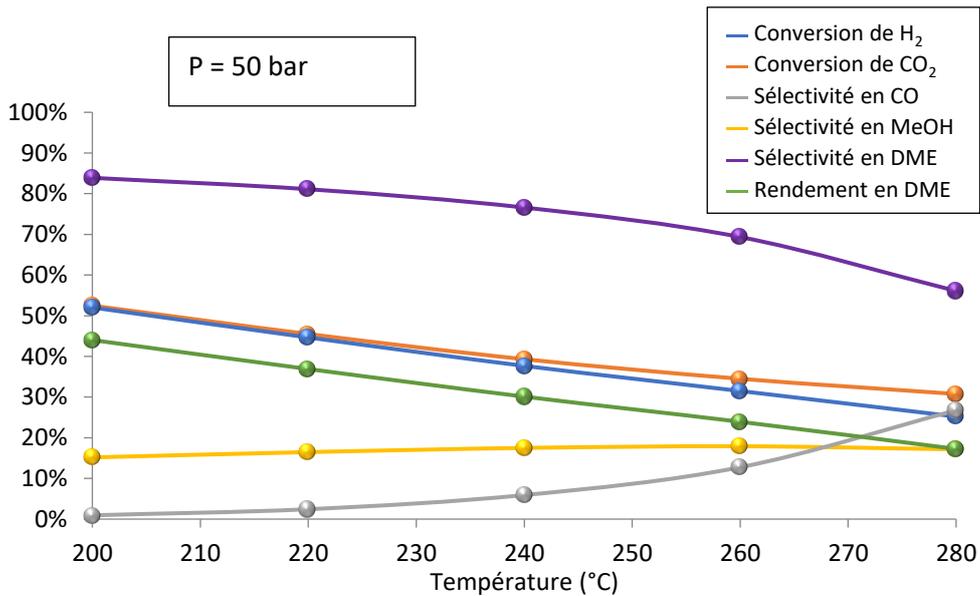


Figure 5-7 Conversions et sélectivités à l'équilibre thermodynamique en fonction de la température pour l'hydrogénation de CO₂ en DME

La simulation thermodynamique réalisée 20 bar et 50 bar en fonction de la température a permis de montrer clairement que les meilleures conditions pour l'hydrogénation de CO₂ en DME se situent à basse température. 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 des travaux, les températures de réaction seront comprises entre 220 et 280 °C.

5-4-2) Conditions opératoires

Les tests catalytiques pour la synthèse de DME à partir de CO₂ ont été effectués avec le même montage et dans les mêmes conditions que dans le *chapitre 2*. La composition volumique du mélange gazeux est 72,3 % d'H₂, 23,9 % de CO₂ et 3,8 % de N₂.

Dans cette partie, la vitesse volumétrique horaire (VVH) est fixée à 10 000 h⁻¹ pour chaque test catalytique, à une pression de 20 bar. Après une quarantaine d'heures de réaction, les composés condensables sont récupérés dans le piège chauffé à 50 °C. A la fin du test catalytique, un autre blanc à 100 °C est réalisé pour contrôler les débits réactionnels et ainsi valider le test catalytique.

5-4-3) Conditions analytiques

L'effluent gazeux circule dans une ligne inox 1/8" jusqu'au micro-chromatographe en phase gazeuse SRA T-3000 (Inficon), équipé de deux modules : d'abord un module MS5A avec un backflush, une précolonne Poraplot U (3 m x 320 μm x 30 μm) et une colonne Molsieve (10 m x 320 μm x 30 μm) à 110 °C pour la séparation de l'hydrogène, azote, méthane et monoxyde de carbone (gaz vecteur : argon- 99,999 %, 40 psi). Puis un module PPU avec un backflush, une précolonne poraplot Q (1 m x 320

$\mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$) et une colonne poraplot Q (8 m x 320 $\mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$) à 60 °C et pour la séparation des gaz légers (N_2 , O_2 , CO , CH_4 , Ar), du CO_2 , MeOH et le DME (gaz vecteur : hélium - 99,999 %, 40 psi). La détection se fait par conductivité thermique (TCD). Les temps de rétention sont : H_2 73,9 s, N_2 91,8 s, CH_4 112,6 s, CO 122,3 s ; gaz légers 6,1 s, CO_2 8,6 s, MeOH 143,6 s et DME 169,5 s.

La phase condensable est analysée de la même manière que dans le *chapitre 2*.

5-4-4) Résultats catalytiques

Les résultats des tests catalytiques sont présentés dans le *tableau 5-5* suivant qui résume les différentes valeurs de conversions, de sélectivités en DME, méthanol et CO, ainsi que le rendement et la productivité en DME par masse de catalyseur et par nombre de sites acides. Toutes ces données seront détaillées dans les graphes suivants.

Tableau 5-5 Résultats des tests catalytiques pour les catalyseurs bifonctionnels ($\text{CZZ}_{\mu\text{F-eau-pH8}} + \text{ZSM5}_x$)

Catalyseur (CZZ + ZSM5) (Masse de cata)	T (°C)	Conversions (%)		Sélectivités (%)			Rendement DME (%)	Prod DME ($\text{g.kg}_{\text{cata}}^{-1}.\text{h}^{-1}$)	Prod DME ($\text{g.mmol}_{\text{H}}^{-1}.\text{h}^{-1}$)
		H_2	CO_2	DME	MeOH	CO			
ZSM5₁₉ (114,7 mg)	220	1,6	1,8	34	42	22	0,6	32	463
	240	2,3	3,1	35	26	39	1,1	57	817
	260	3,3	5,1	27	17	55	1,4	73	1045
	280	4,6	8,6	16	12	72	1,4	72	1040
ZSM5₆₂ (53,1 mg)	220	1,1	1,3	0	65	35	0	1	46
	240	1,5	2,3	0	45	55	0	1	41
	260	2,6	4,7	0	29	71	0	1	44
	280	4,3	8,7	0	20	80	0	1	38
Commerciale₉₀* (81,8 mg)	220	/	/	/	/	/	/	/	/
	240	3,6	4,3	39	30	32	1,7	128	1251
	260	5,2	7,3	30	21	49	2,2	165	1610
	280	/	/	/	/	/	/	/	/
ZSM5₁₅₁ (100,2 mg)	220	2,5	2,9	43	32	25	1,2	73	839
	240	3,6	5,1	38	17	45	1,9	113	1292
	260	5,5	8,8	26	11	64	2,3	134	1528
	280	7,3	14,5	15	9	76	2,2	127	1457
ZSM5₁₆₉ (111,3 mg)	220	2,1	2,8	46	14	40	1,3	71	1040
	240	3,9	6,2	34	10	57	2,1	112	1650
	260	5,5	11,1	21	9	70	2,3	123	1811
	280	7,0	16,8	11	12	77	1,8	98	1447
ZSM5₂₆₆ (100,8 mg)	220	2,5	2,7	35	47	18	0,9	58	1717
	240	3,8	4,4	37	32	31	1,7	103	3076
	260	5,4	7,6	30	21	49	2,3	140	4173
	280	7,3	12,3	20	14	66	2,5	151	4520
Thermo	220	24,8	27,0	73	15	11	19,7	/	/
	240	19,2	23,3	59	15	26	13,7	/	/
	260	14,4	21,7	37	12	50	8,1	/	/
	280	11,0	22,1	16	8	76	3,5	/	/

La *figure 5-8* ci-après présente les conversions de CO_2 et de H_2 en fonction de la température de réaction. Les catalyseurs bifonctionnels composés de zéolithe avec un rapport Si/Al plus bas (ZSM5_{19} et ZSM5_{62}) présentent une conversion plus basse de CO_2 et H_2 par rapport aux catalyseurs

bifonctionnels composés de zéolites avec un rapport Si/Al plus élevé (ZSM5₁₅₁, ZSM5₁₆₉ et ZSM5₂₆₆). Le catalyseur composé de la zéolithe commerciale, qui présente un rapport Si/Al théorique de 90, présente des conversions de CO₂ et H₂ similaires à celles obtenues avec la ZSM5₂₆₆. Les conversions sont très éloignées des valeurs thermodynamiques à basse température et, à plus haute température, tendent toutes vers les valeurs thermodynamiques.

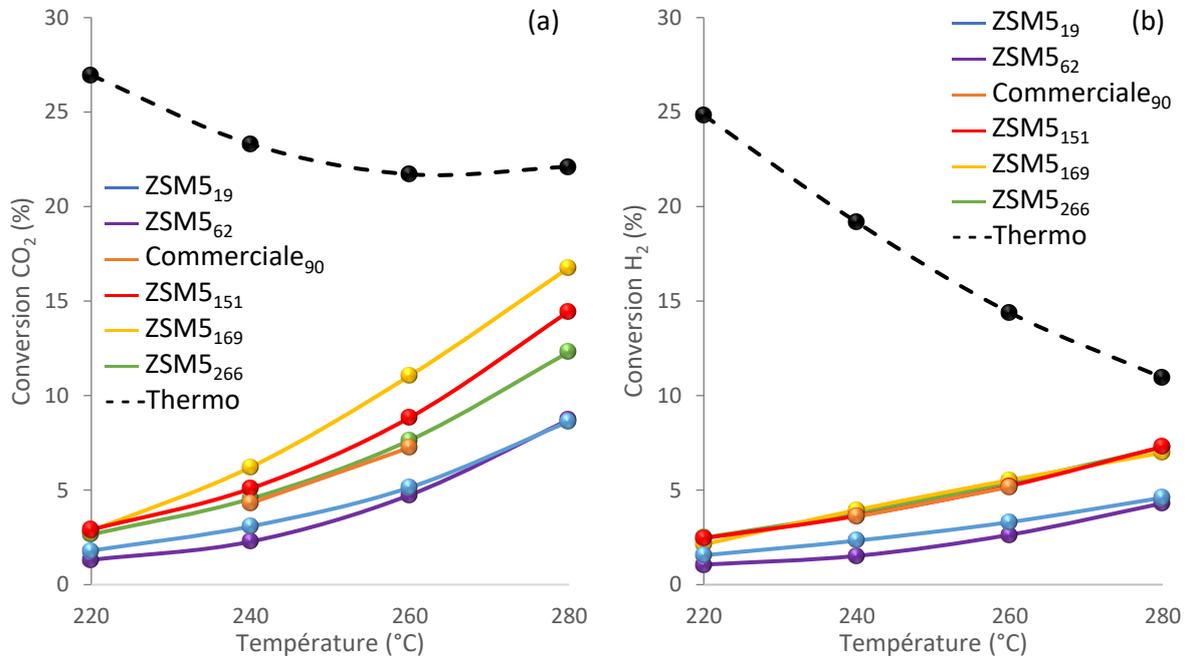


Figure 5-8 Conversion de (a) CO₂ et de (b) H₂ à 20 bar et 10 000 h⁻¹ pour les catalyseurs bifonctionnels CZZ_{μF-eau-pH8} + ZSM5_x

Les sélectivités en fonction de la conversion de CO₂ sont tracées en *figure 5-9*. Les trois catalyseurs composés des zéolites avec le rapport Si/Al le plus élevé, ainsi que la zéolithe commerciale, présentent le même comportement, avec une sélectivité en DME à isoconversion de CO₂ identique. Cependant, lorsque le rapport Si/Al diminue, avec ZSM5₁₉, la sélectivité en DME à isoconversion de CO₂ est plus basse (*figure 5-9(a)*). Plusieurs hypothèses peuvent être émises telles que l'acidité trop faible de la zéolithe qui ne permet pas la déshydratation du méthanol en DME, mais il est aussi probable que la quantité plus importante d'aluminium présent dans la zéolithe soit hydrophile et l'eau ainsi formée lors de la réaction désactive la zéolithe en bloquant les sites acides et empêche la déshydratation. Concernant la zéolithe ZSM5₆₂, amorphe et sans sites acides, elle n'a pas permis la déshydratation du méthanol en DME. Le catalyseur bifonctionnel composé de la zéolithe ZSM5₆₂ présente une sélectivité en méthanol à isoconversion de CO₂ similaire aux catalyseurs bifonctionnels composés de la zéolithe Commerciale₉₀ et ZSM5₂₆₆ (*figure 5-9(b)*). Concernant la sélectivité en CO à isoconversion de CO₂ pour le catalyseur CZZ_{μF-eau-pH8}+ZSM5₆₂, celle-ci est largement supérieur aux autres sélectivités des catalyseurs (*figure 5-9(c)*). Dans tous les cas, les catalyseurs bifonctionnels permettent de produire du méthanol, mais celui-ci n'est pas totalement déshydraté lors des réactions.

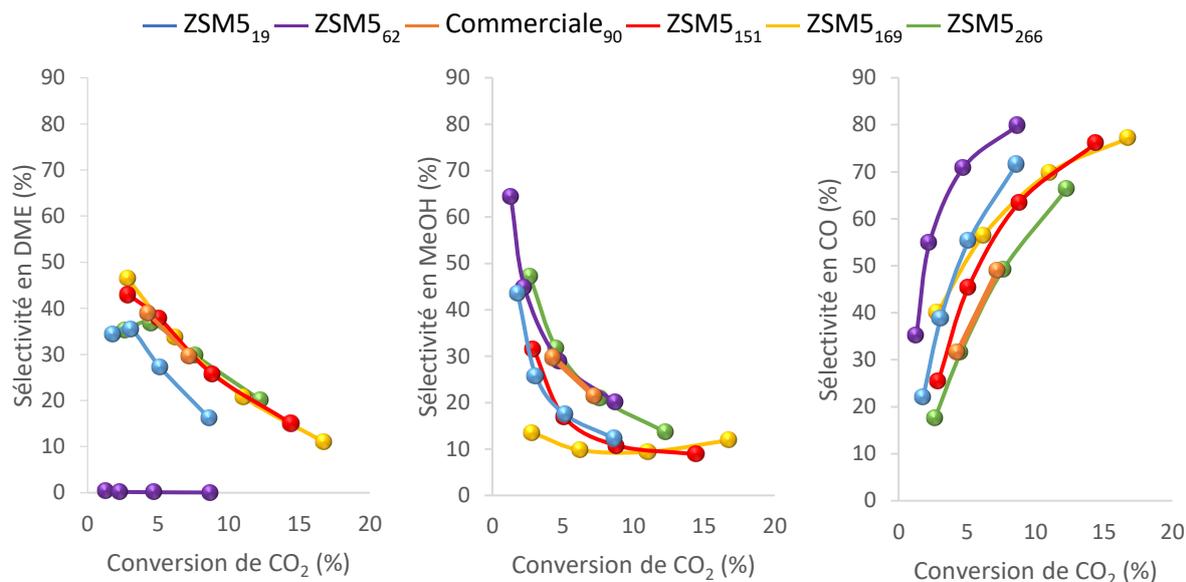


Figure 5-9 Sélectivité en DME en fonction de la conversion de CO₂ à 20 bar et 10 000 h⁻¹ pour les catalyseurs bifonctionnels CZZ_{μF-eau-pH8} + ZSM5_x

Finalement, la productivité en DME des catalyseurs bifonctionnels est présentée dans la *figure 5-10*. Deux différentes productivités en DME sont montrées, d'abord la productivité en DME par masse de catalyseur et par heure (*figure 5-10(a)*) et la productivité en DME par nombre total de sites acides du catalyseur bifonctionnel par heure (*figure 5-10 (b)*).

Dans la première figure, le catalyseur composé de la zéolithe ZSM5₁₉ présente une productivité en DME inférieure aux autres catalyseurs bifonctionnels. Comme discuté en thermodésorption de NH₃, la zéolithe ZSM5₁₉ ne présente pas de sites acides forts mais uniquement des sites acides faibles. Cela montre qu'il est nécessaire d'avoir des sites acides forts dans les zéolithes pour augmenter la productivité en DME. Mais également que les sites acides faibles permettent la déshydratation du méthanol en DME, en plus petite proportion.

Les trois catalyseurs composés des zéolithes avec un rapport Si/Al de 151, 169 et 266, présentent tous une productivité en DME par masse de catalyseur similaire atteignant environ 135 g_{DME}.kg_{Cata}⁻¹.h⁻¹. Le catalyseur composé de la zéolithe commerciale présente une productivité en DME par masse de catalyseur légèrement plus élevée que les autres catalyseurs, avec 165 g_{DME}.kg_{Cata}⁻¹.h⁻¹. Cependant, une tendance est observée lorsque la productivité en DME est calculée par nombre de sites acides total du catalyseur bifonctionnel en (*figure 5-10 (b)*). En effet, plus le rapport Si/Al augmente, plus le nombre de sites acides diminue (en mmol de H⁺) et plus la productivité en DME par nombre de sites acides augmente. La productivité passe de 1040 à 4520 g_{DME}.mmol_{H⁺}⁻¹.h⁻¹ à 280 °C pour les catalyseurs bifonctionnels composés de ZSM5₁₉ à ZSM5₂₆₆. La tendance est vraie à chaque température de réaction.

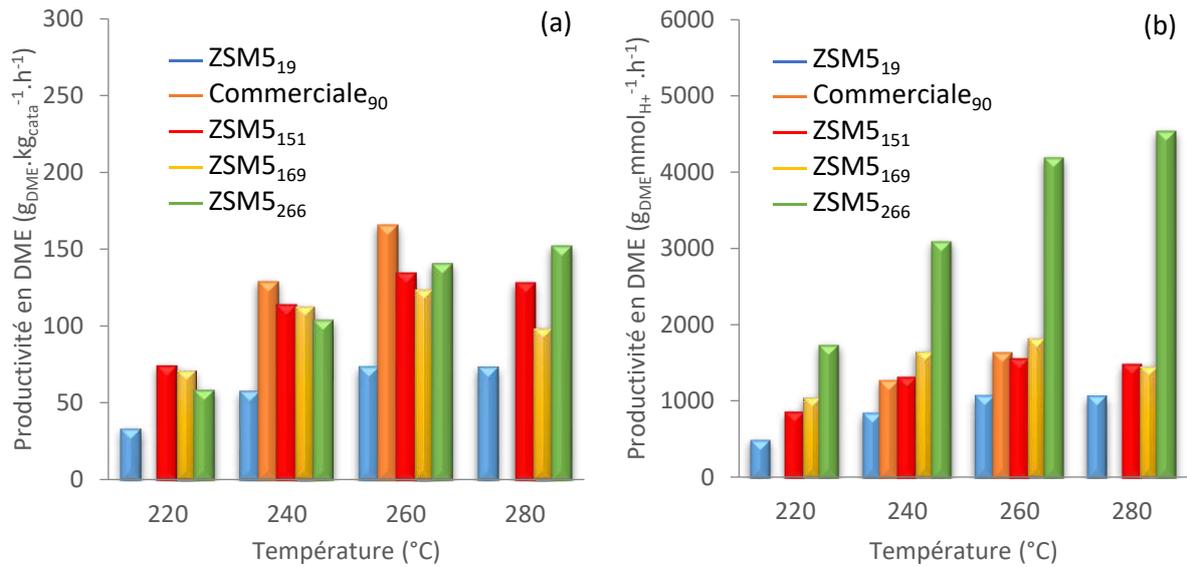


Figure 5-10 Productivité en DME par (a) masse de catalyseur et par (b) nombre de sites acides total à 20 bar et 10 000 h⁻¹ pour les catalyseurs bifonctionnels CZZ_{μF-eau-pH8} + ZSM5_x

5-4-5) Changement de conditions

Dans la suite de cette section, c'est le catalyseur bifonctionnel CZZ_{μF-eau-pH8}-ZSM5₂₆₆ présentant les meilleures performances catalytiques qui sera étudié, cette fois-ci dans différentes conditions de test catalytique, notamment en faisant varier la VVH, la pression de réaction et la structure du lit catalytique.

5-4-5-1) Vitesse volumique horaire (VVH)

La première condition qui a été modifiée est la vitesse volumique horaire (VVH) durant le test catalytique. Un nouveau test a été réalisé, cette fois-ci avec une VVH de 25 000 h⁻¹. Les données sont présentées dans le *tableau 5-6* suivant.

Synthèse directe de diméthyléther

Tableau 5-6 Résultats des tests catalytiques à différentes VVH à 20 bar pour le catalyseur bifonctionnel $CZZ_{\mu F-eau-pH8} + ZSM5_{266}$

Catalyseur (CZZ + ZSM5) (Masse de cata)	T (°C)	Conversions (%)		Sélectivités (%)			Rendement DME (%)	Prod DME (g.kg _{cata} ⁻¹ .h ⁻¹)	Prod DME (g.mmol _{H₂} ⁻¹ .h ⁻¹)
		H ₂	CO ₂	DME	MeOH	CO			
10 000 h⁻¹ (100,8 mg)	220	2,5	2,7	35	42	22	0,9	58	1717
	240	3,8	4,4	37	26	39	1,7	103	3076
	260	5,4	7,6	30	17	55	2,3	140	4173
	280	7,3	12,3	20	12	72	2,5	151	4520
25 000 h⁻¹ (40,3 mg)	220	1,4	1,5	42	42	16	0,6	99	2940
	240	2,6	2,9	46	30	24	1,4	210	6256
	260	4,2	5,1	44	21	35	2,3	349	10429
	280	5,8	8,0	36	18	46	2,9	450	13443
Thermo	220	24,8	27,0	73	/	/	19,7	/	/
	240	19,2	23,3	59	30	32	13,7	/	/
	260	14,4	21,7	37	21	49	8,1	/	/
	280	11,0	22,1	16	/	/	3,5	/	/

Le tableau résume les différentes valeurs de conversions, des sélectivités ainsi que le rendement et la productivité en DME par masse de catalyseur et par nombre de sites acides.

Lorsque la VVH augmente de 10 000 à 25 000 h⁻¹, (figure 5-11), la conversion de CO₂ diminue de manière importante de 220 à 280 °C passant de 2,7 à 12,3 % pour une VVH de 10 000 h⁻¹ et de 1,5 à 8,0 % pour une VVH de 25 000 h⁻¹. La conversion de H₂ passe de 2,0 à 6,8 % à 10 000 h⁻¹ et de 1,4 à 5,8 % à 25 000 h⁻¹ dans la même gamme de température.

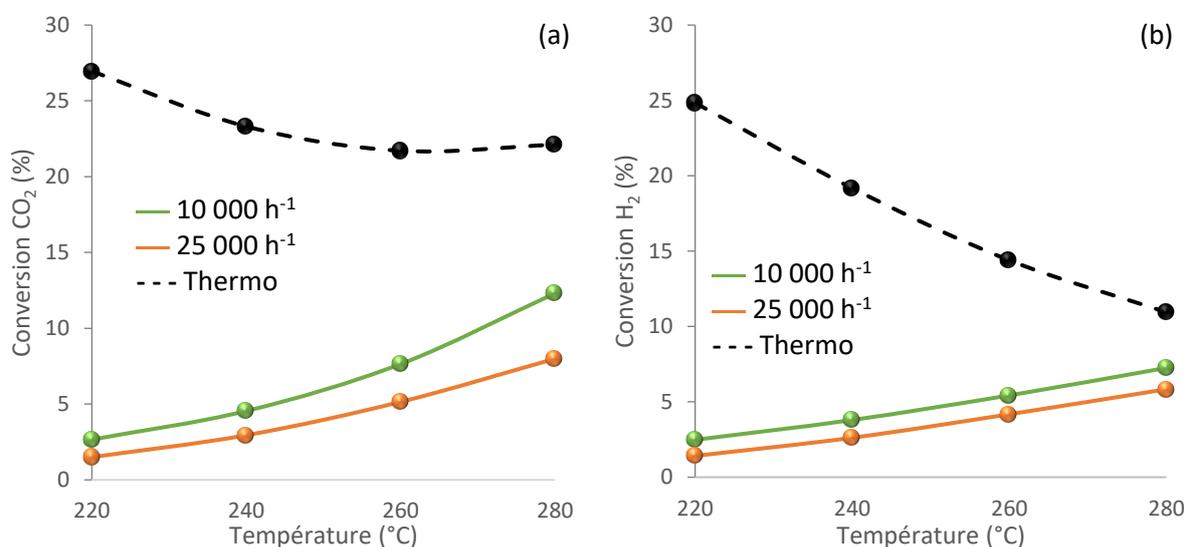


Figure 5-11 Conversions de (a) CO₂ et de (b) H₂ à différentes VVH à 20 bar pour le catalyseur bifonctionnel $CZZ_{\mu F-eau-pH8} + ZSM5_{266}$

La figure 5-12 présente les sélectivités en DME, MeOH et CO en fonction de la conversion de CO₂. Lorsque la VVH augmente, la sélectivité en DME à isoconversion de CO₂ en figure 5-12(a) est supérieure, passant de 37 à 45 % de sélectivité en DME à 5 % de conversion de CO₂ au détriment de la sélectivité en méthanol, en figure 5-12(b). La sélectivité de CO en fonction de la conversion de CO₂ n'est pas impactée par le change de VVH (figure 5-12(c)).

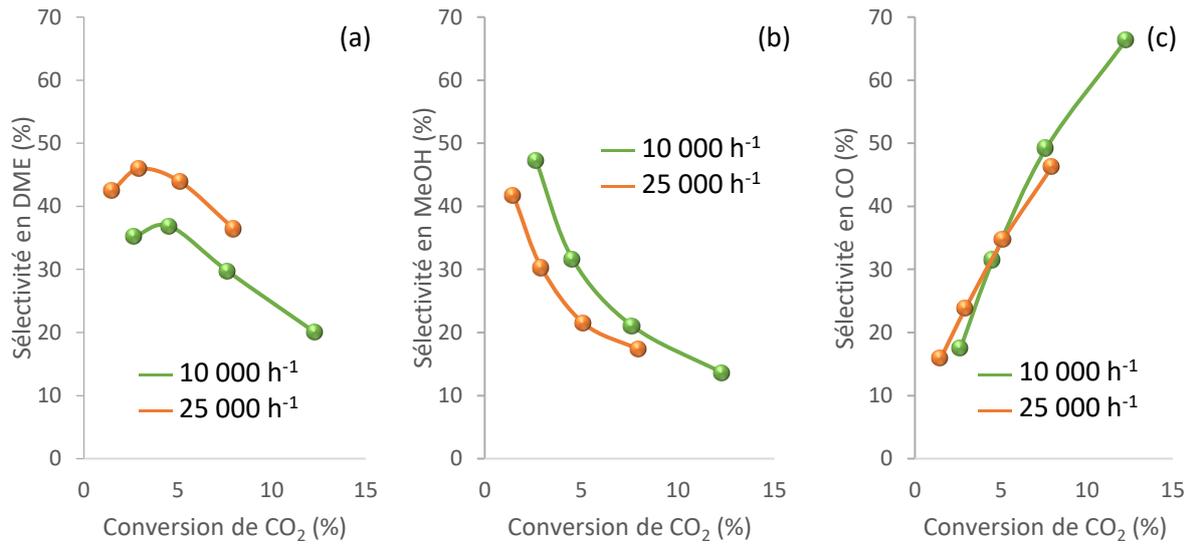


Figure 5-12 Sélectivité en DME en fonction de la conversion de CO₂ à différentes VVH à 20 bar pour le catalyseur bifonctionnel CZZ_{μF-eau-pH8} + ZSM5₂₆₆

Finalement, la productivité maximale en DME par masse de catalyseur en *figure 5-13(a)* est de 151 g_{DME}.kg_{cata}⁻¹.h⁻¹ à 10 000 h⁻¹ et passe à 450 g_{DME}.kg_{cata}⁻¹.h⁻¹ à 25 000 h⁻¹ à une température de 280 °C. La productivité en DME par nombre de sites acides (*figure 5-13(b)*) est de 3,7 kg_{DME}.mmol_{H+}⁻¹.h⁻¹ à 10 000 h⁻¹ et atteint 13,4 kg_{DME}.mmol_{H+}⁻¹.h⁻¹ à 25 000 h⁻¹ à 280 °C. Les productivités sont largement augmentées lorsque la VVH passe de 10 000 à 25 000 h⁻¹.

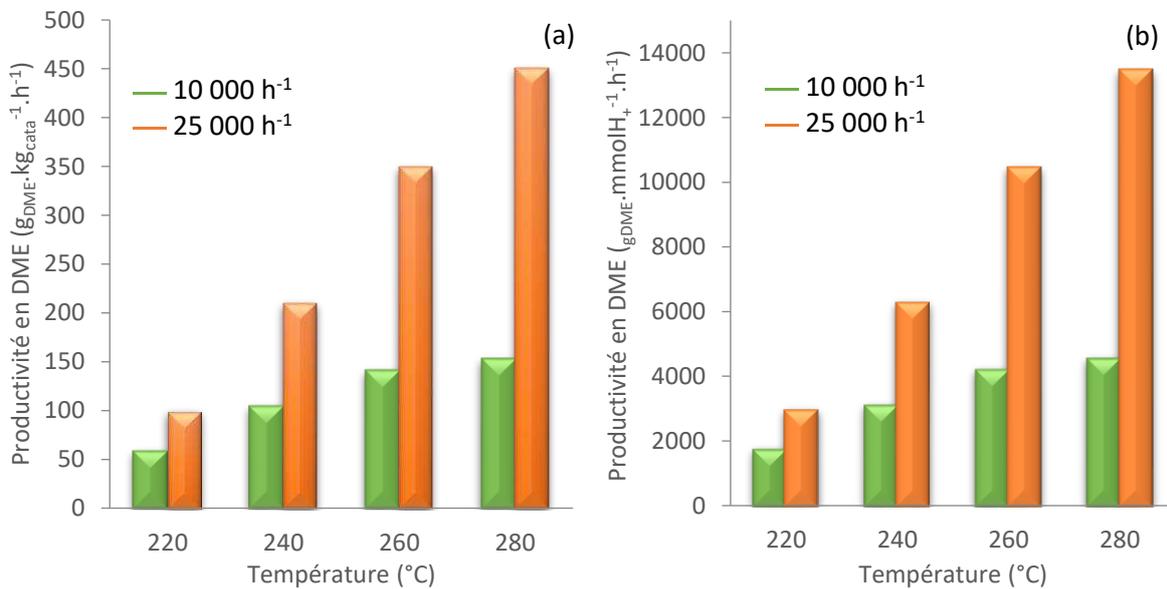


Figure 5-13 Productivité en DME par (a) masse de catalyseur et par (b) nombre de sites acides total à différentes VVH à 20 bar pour le catalyseur bifonctionnel CZZ_{μF-eau-pH8} + ZSM5₂₆₆

5-4-5-2) Pression de réaction

La deuxième condition qui a été modifiée est la pression durant le test catalytique. Un nouveau test a été réalisé, cette fois-ci avec une pression de 50 bar (contre 20 bar initialement), les deux présentent une VVH de 10 000 h⁻¹. Les données sont présentées dans le *tableau 5-7* suivant.

Tableau 5-7 Résultats des tests catalytiques à différentes pressions à 10 000 h⁻¹ pour le catalyseur bifonctionnel CZZ_{μF-eou-pH8} + ZSM5₂₆₆

Catalyseur (CZZ + ZSM5) (Masse de cata)	T (°C)	Conversions (%)		Sélectivités (%)			Rendement DME (%)	Prod DME (g.kg _{cata} ⁻¹ .h ⁻¹)	Prod DME (g.mmol _{H+} ⁻¹ .h ⁻¹)
		H ₂	CO ₂	DME	MeOH	CO			
20 bar (100,8 mg)	220	2,5	2,7	35	42	22	0,9	58	1717
	240	3,8	4,4	37	26	39	1,7	103	3076
	260	5,4	7,6	30	17	55	2,3	140	4173
	280	7,3	12,3	20	12	72	2,5	151	4520
50 bar (100,8 mg)	220	4,6	5,4	56	15	30	3,0	186	5545
	240	7,7	10,3	43	13	43	4,5	273	8158
	260	10,9	16,3	32	12	56	5,3	323	9639
	280	12,9	20,5	28	11	61	5,7	353	10533
Thermo 20 bar	220	24,8	27,0	73	15	12	19,7	/	/
	240	19,2	23,3	59	15	26	13,7	/	/
	260	14,4	21,7	37	13	50	8,1	/	/
	280	11,0	22,1	16	8	76	3,5	/	/
Thermo 50 bar	220	44,7	45,5	81	16	3	36,9	/	/
	240	37,7	39,3	77	17	6	30,1	/	/
	260	31,5	34,5	69	18	13	23,9	/	/
	280	25,2	30,8	56	17	27	17,3	/	/

Le *tableau 5-7* résume les différentes valeurs de conversions, de sélectivité en DME ainsi que le rendement et la productivité en DME par masse de catalyseur et par nombre de sites acides. Les valeurs thermodynamiques à 20 et 50 bar sont également présentées.

Les conversions de CO₂ présentées en *figure 5-14*, passent de 2,5 à 15,1 % à une pression de 20 bar et de 5,4 à 20,5 % à une pression de 50 bar lorsque la température augmente de 220 à 280 °C. Les conversions de H₂ augmentent également, passant ainsi de 2,0 à 6,8 % (20 bar) et de 4,6 à 12,9 % (50 bar) dans la même gamme de température.

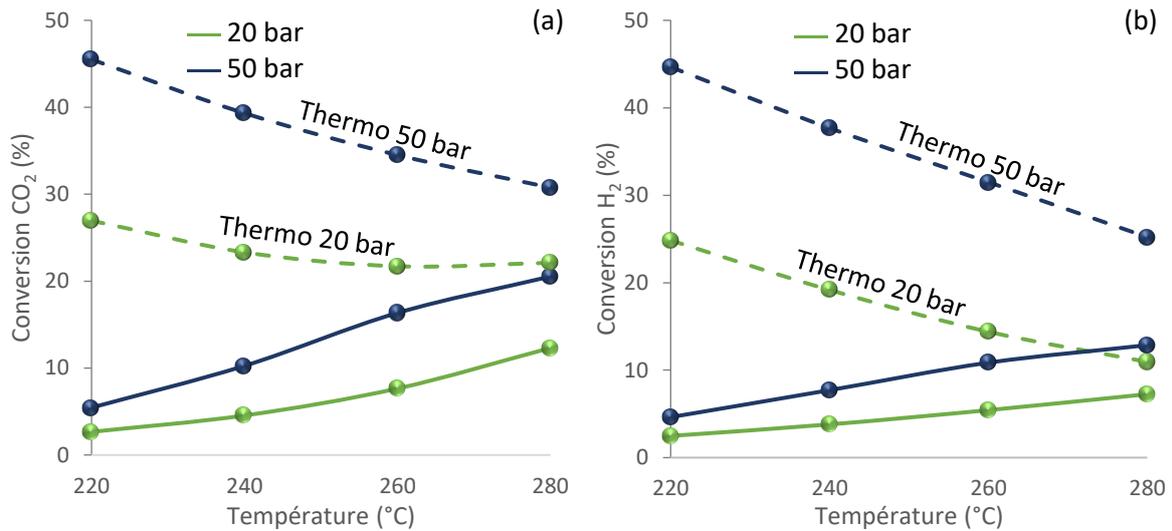


Figure 5-14 Conversion de (a) CO₂ et de (b) H₂ à différentes pressions à 10 000 h⁻¹ pour le catalyseur bifonctionnel CZZ_{μF}-eau-pH₈ + ZSM5₂₆₆

Les sélectivités de DME, MeOH et CO en fonction de la conversion de CO₂ sont présentées dans la figure 5-15. La réaction réalisée à 50 bar est toujours plus sélective en DME à isoconversion que la réaction à 20 bar aux dépens des sélectivités en MeOH et CO en Figure 5-15(b) et (c). En effet, à une conversion de CO₂ de 5,5 %, la sélectivité en DME à 20 bar est de 34 % contre 56 % à 50 bar. L'écart reste constant à plus haute conversion avec une différence d'environ 20 points.

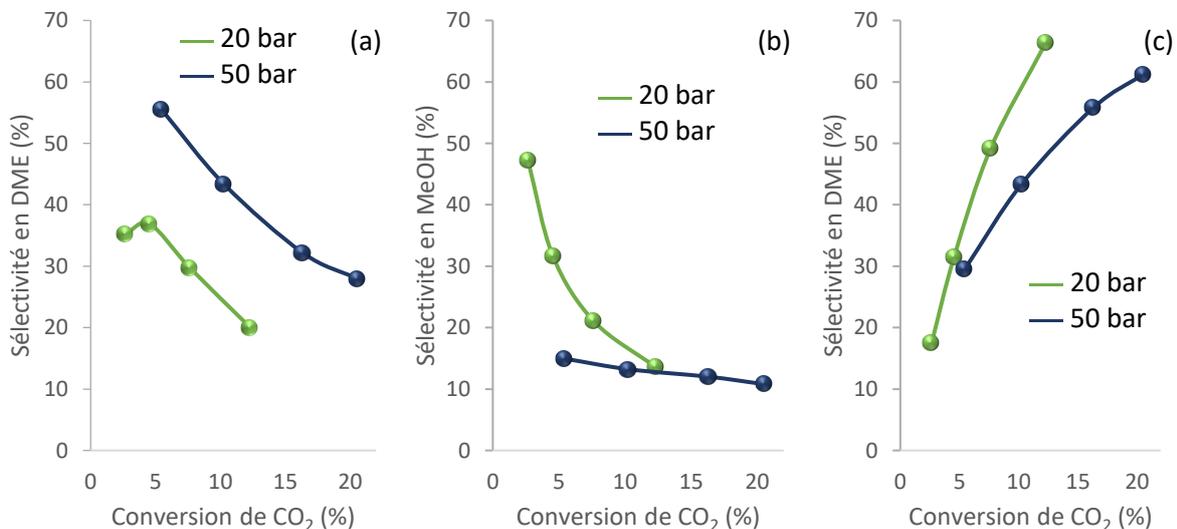


Figure 5-15 Sélectivité en DME en fonction de la conversion de CO₂ à 20 et 50 bar à 10 000 h⁻¹ pour le catalyseur bifonctionnel CZZ_{μF}-eau-pH₈ + ZSM5₂₆₆

Finalement, en figure 5-16 sont présentées les productivités en DME par (a) masse de catalyseur et par (b) nombre de sites acides lorsque la pression de réaction augmente. Comme indiqué dans l'étude thermodynamique, l'augmentation de la pression lors de la réaction favorise la synthèse de DME. En effet, la productivité par masse de catalyseur est plus que doublée et passe de 151 à 353 g_{DME}.kg_{cata}⁻¹.h⁻¹ pour une pression allant de 20 à 50 bar, à 280 °C pour une même VVH de 10 000 h⁻¹.

Synthèse directe de diméthyléther

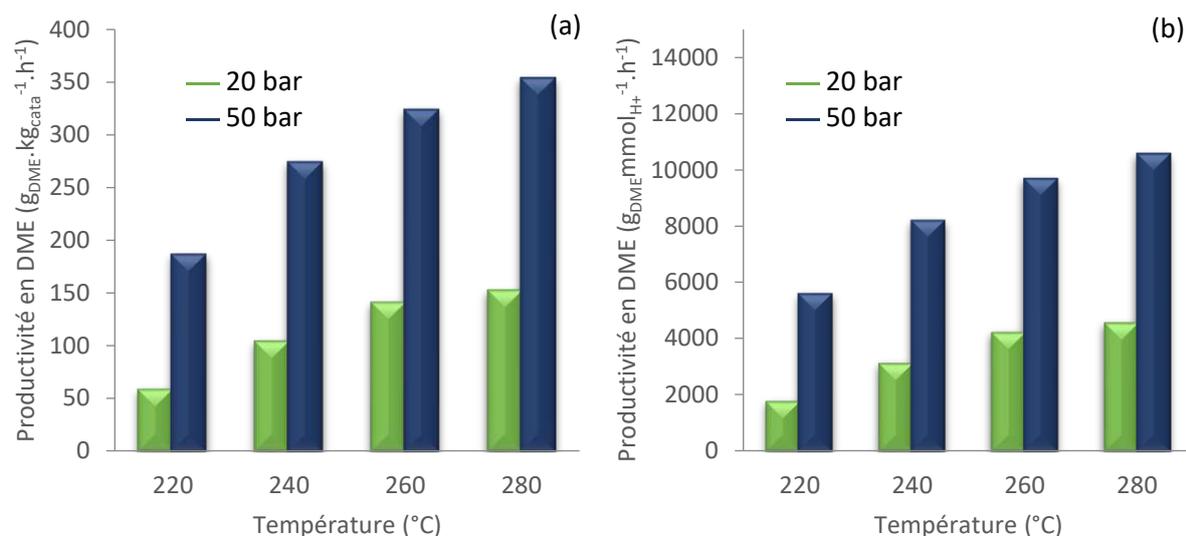


Figure 5-16 Productivité en DME (a) par masse de catalyseur et par (b) nombre total de sites acides à différentes pressions à 10 000 h⁻¹ pour le catalyseur bifonctionnel CZZ_{μF-eau-pH8} + ZSM5₂₆₆

5-4-5-3) Structure du lit

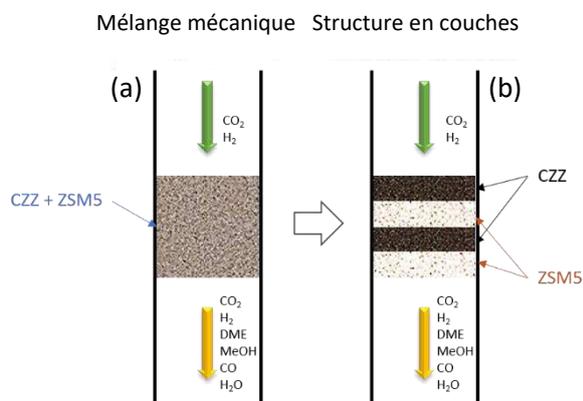


Figure 5-17 Schéma du mélange mécanique et de la structure en « couches »

La troisième condition qui a été modifiée est la structure du lit catalytique durant le test. Un nouveau test a été réalisé, cette fois-ci avec une structure en « couches » (figure 5-17) à 20 bar et 10 000 h⁻¹. Les données sont présentées dans le tableau 5-8 suivant.

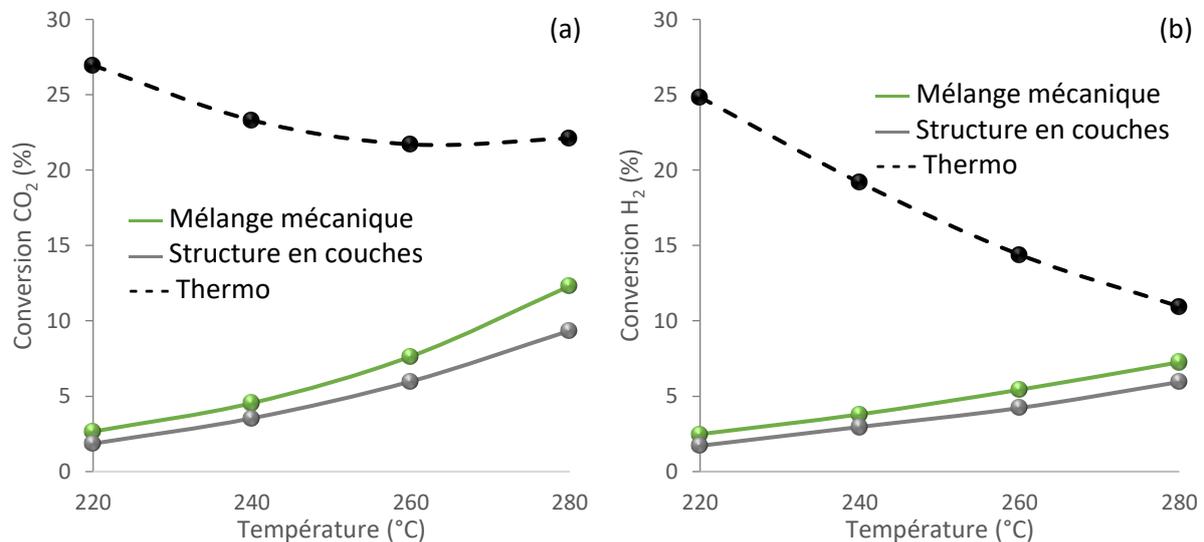
Le mélange mécanique directement placé dans le réacteur figure 5-17(a). La structure en « couches » est, comme son nom l'indique, le placement des deux catalyseurs (CZZ et ZSM5) sous forme de couches. Une série de quatre couches successives alternées (figure 5-17(b)) a été réalisée pour ce test catalytique. Le tableau 5-8 résume les

différentes valeurs de conversions, de sélectivités ainsi que le rendement et les productivités en DME par masse de catalyseur et par nombre de sites acides.

Tableau 5-8 Résultats des tests catalytiques à différentes structures de lit catalytique à 20 bar et 10 000 h⁻¹ pour le catalyseur bifonctionnel CZZ_{μF-eau-pH8} + ZSM5₂₆₆

Catalyseur (CZZ + ZSM5) (Masse de cata)	T (°C)	Conversions (%)		Sélectivités (%)			Rendement DME (%)	Prod DME (g.kg _{cata} ⁻¹ .h ⁻¹)	Prod DME (g.mmol _{H₂} ⁻¹ .h ⁻¹)
		H ₂	CO ₂	DME	MeOH	CO			
Mélange mécanique (100,8 mg)	220	2,5	2,7	35	42	22	0,9	58	1717
	240	3,8	4,4	37	26	39	1,7	103	3076
	260	5,4	7,6	30	17	55	2,3	140	4173
	280	7,3	12,3	20	12	72	2,5	151	4520
Structure en couches (4 x25,2 mg)	220	1,7	1,9	35	47	18	1,0	60	1793
	240	3,0	3,5	37	32	31	1,7	104	3101
	260	4,2	6,0	30	21	49	2,3	143	4275
	280	5,9	9,3	20	14	66	2,4	148	4429
Thermo	220	24,8	27,0	73	15	12	19,7	/	/
	240	19,2	23,3	59	15	26	13,7	/	/
	260	14,4	21,7	37	13	50	8,1	/	/
	280	11,0	22,1	16	8	76	3,5	/	/

Les différentes conversions de CO₂ et de H₂ sont présentées dans la *figure 5-18*. Concernant les conversions de CO₂, une différence est observée. En effet, la conversion de CO₂ durant le test avec le lit catalytique structuré en « couches » est plus basse qu'avec le mélange mécanique, passant de 1,9 à 9,3 % pour le test catalytique en « couches », contre 2,7 à 12,3 % pour le mélange mécanique quand la température augmente de 220 à 280 °C. Les conversions de H₂ sont également plus basses passant de 1,7 à 5,9 % pour la structure en couches et augmentent de 2,5 % à 7,3 % pour le mélange mécanique dans la même gamme de température (220-280 °C).

Figure 5-18 Conversion de (a) CO₂ et de (b) H₂ à différentes structures de lit catalytique à 20 bar et 10 000 h⁻¹ du catalyseur bifonctionnel CZZ_{μF-eau-pH8} + ZSM5₂₆₆

La sélectivité en DME diminue rapidement pour ce dernier test passant de 37 à 20 %, alors qu'avec la structure en « couches », cette sélectivité est plus élevée initialement, passant de 52 à 25 % lors d'une augmentation de la température de 220 à 280 °C.

La *figure 5-19* présente la sélectivité en DME, MeOH et CO en fonction de la conversion de CO₂. Le test avec le lit catalytique structuré en couches présente une sélectivité en DME (a) plus haute que la structure en couches à isoconversion de CO₂, au détriment de la sélectivité en MeOH (*figure 5-19(b)*). Vers 9 % de conversion de CO₂, les sélectivités en DME sont similaires pour les deux tests catalytiques, environ 27 %. La sélectivité de CO à isoconversion de CO₂ est plus basse lors du test avec le mélange mécanique contrairement à la structure en couches (*figure 5-19(c)*).

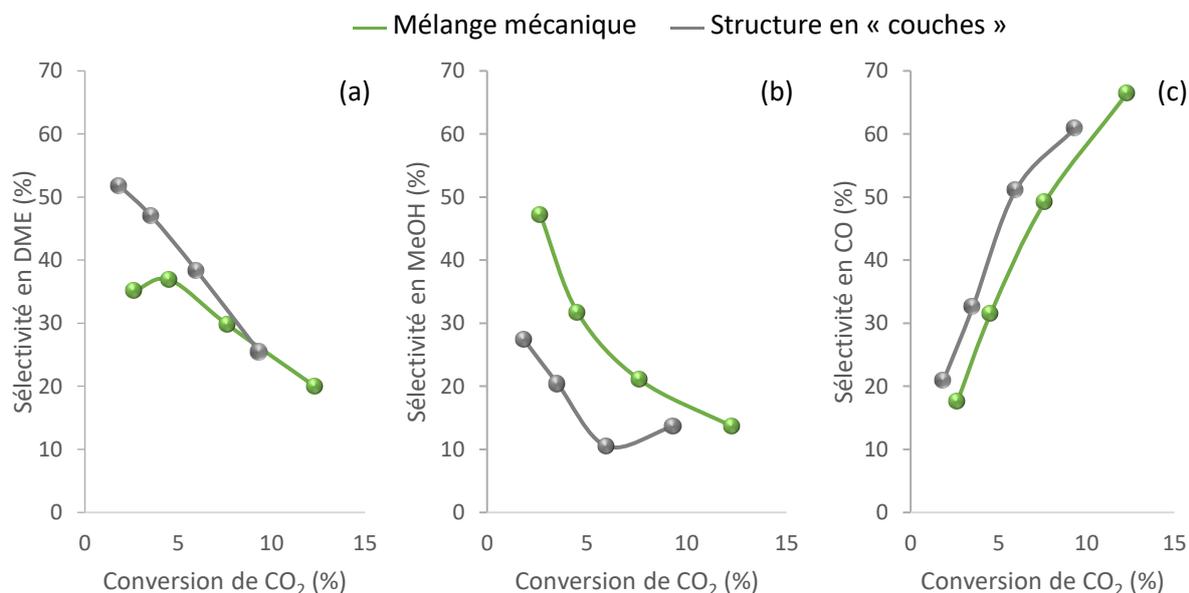


Figure 5-19 Sélectivité en DME en fonction de la conversion de CO₂ à différentes structures de lit catalytique à 20 bar et 10 000 h⁻¹ du catalyseur bifonctionnel CZZ_{μF-eau-pH8} + ZSM5₂₆₆

Les rendements en DME sont quant à eux quasiment identiques (*tableau 5-8*) ainsi que les différentes productivités en DME présentées en *figure 5-20*. En effet, la productivité en DME par masse de catalyseur (a) est similaire, atteignant pour la structure en « couches » une productivité 148 g_{DME}.kg_{cata}⁻¹.h⁻¹ contre 151 g_{DME}.kg_{cata}⁻¹.h⁻¹ pour le mélange mécanique. Concernant la productivité en DME par nombre de sites acides, les productivités à 280 °C atteignent 4,5 kg_{DME}.mmol_{H+}⁻¹.h⁻¹ pour le mélange mécanique et 4,4 kg_{DME}.mmol_{H+}⁻¹.h⁻¹ pour la structure en « couches ».

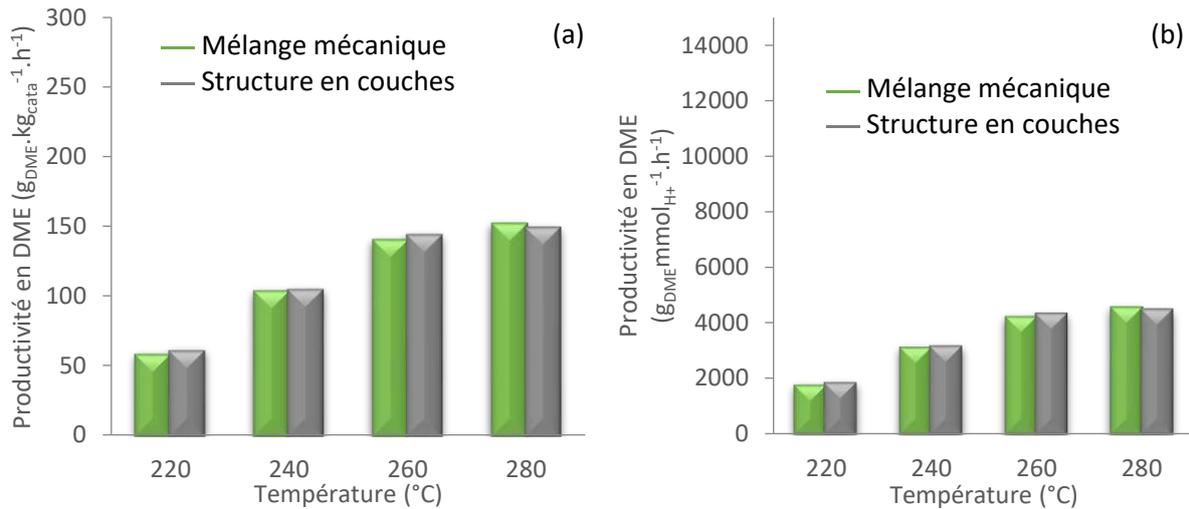


Figure 5-20 Productivité en DME par (a) masse de catalyseur et par (b) nombre de sites acides total avec différentes structures de lit catalytique à 20 bar et $10\,000\text{ h}^{-1}$ du catalyseur bifonctionnel $\text{CZZ}_{\mu\text{F-eau-pH8}} + \text{ZSM5}_{266}$

Finalement, une autre caractéristique qui permet de voir une différence sur les structures des lits catalytiques, est la stabilité des catalyseurs dans le temps. La *figure 5-21* présente les rapports des aires de CO et de DME par rapport à l'aire de N_2 , issues du micro-chromatographe pour chaque température de réaction durant l'analyse. Sur cette figure, la formation de CO diminue à haute température pour la structure en couches, contrairement au mélange mécanique en *figure 5-21(a)*. Cette sorte de désactivation peut indiquer que le catalyseur métallique ($\text{CZZ}_{\mu\text{F-eau-pH8}}$) se désactive au cours du temps lorsqu'il n'est pas mélangé à la zéolithe. Cependant, d'après la *figure 5-21(b)*, la synthèse de DME n'est pas impactée et les deux rapports des aires de DME par rapport à N_2 sont équivalents.

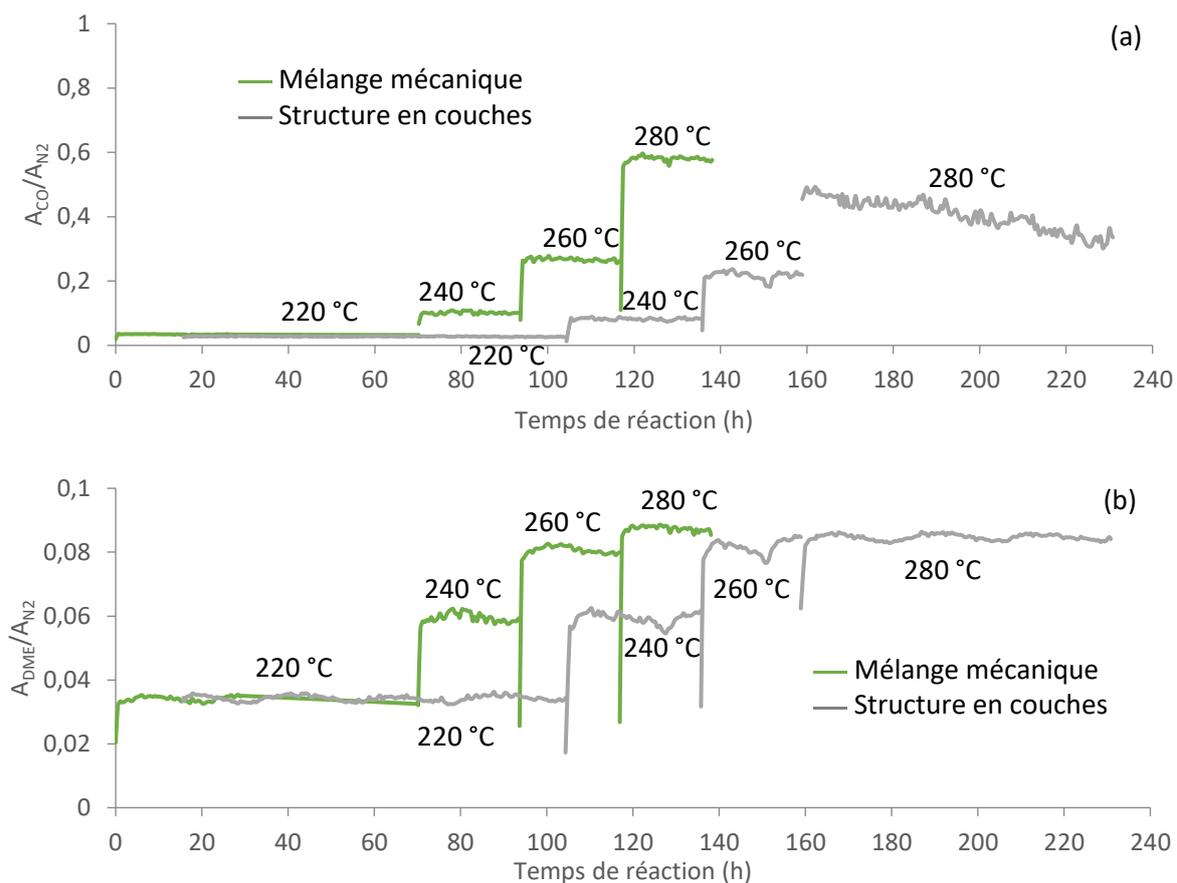


Figure 5-21 Stabilité flux (a) de CO et (b) de DME par rapport au flux d'azote en fonction du temps durant les tests catalytiques à 20 bar et $10\,000\text{ h}^{-1}$ selon la structure du lit catalytique du catalyseur bifonctionnel $\text{CZZ}_{\mu\text{F-eau-pH8}} + \text{ZSM5}_{266}$

Dans l'étude expérimentale, les deux structures de lit catalytique n'ont pas présenté de différences en productivité de DME. La seule différence observée est la désactivation plus rapide du catalyseur bifonctionnel à haute température lorsque le lit catalytique est sous forme de « couches ».

Ces résultats de productivités contredisent les résultats de McBride *et al.*¹⁵⁸ qui ont indiqué que le mélange mécanique était apparenté à un nombre infini de couches et de ce fait, la productivité en DME était améliorée par rapport à un système avec uniquement quatre couches. Leurs recherches ont été réalisées à l'aide de simulations pour la synthèse de DME à partir de CO.

5-4-5-4) Méthanol vs diméthyléther

La synthèse directe de DME à partir de CO_2 devrait permettre de déplacer l'équilibre thermodynamique de la synthèse de méthanol à partir de CO_2^1 , qui est l'étape limitante de ce système, et donc améliorer les performances tout en adoucissant les conditions. C'est dans ce but que la

¹⁵⁸ K. McBride, *et al.*, *AIChE J.*, 2012.

synthèse de méthanol a été réalisés, dans les mêmes conditions que la synthèse de DME, afin d'observer ce déplacement d'équilibre.

Pour cela, deux tests catalytiques ont été réalisés. Le premier avec uniquement le catalyseur optimisé pour la synthèse de méthanol $CZZ_{\mu F-eau-pH8}$ et le second test catalytique avec le catalyseur bifonctionnel $CZZ_{\mu F-eau-pH8} + ZSM5_{266}$. Pour avoir une hauteur de lit catalytique identique, le catalyseur $CZZ_{\mu F-eau-pH8}$ est dilué dans du SiC dans le premier test. Les deux tests catalytiques ont été réalisés à 20 bar, entre 220 et 280 °C, avec une VVH de 20 000 h⁻¹. Pour le calcul de la VVH, seul le catalyseur $CZZ_{\mu F-eau-pH8}$ est pris en compte dans les 2 tests catalytiques. Ainsi, chaque test catalytique contient exactement la même masse de catalyseur de synthèse de méthanol, pour faciliter la comparaison.

Les résultats de ces deux tests catalytiques sont présentés dans le *tableau 5-9* suivant. Une nouvelle productivité sera présentée dans ce tableau, la productivité en MeOH totale par masse de catalyseur. Celle-ci est calculée d'après l'équation 5-7 suivante :

$$P_{MeOH_{totale}} = P_{MeOH} + 2 \times P_{DME} \times \frac{M_{MeOH}}{M_{DME}} \quad (5-7)$$

Avec P_{MeOH} et P_{DME} , les productivités en méthanol et en DME en g.kg_{cata}⁻¹.h⁻¹, M_{DME} la masse molaire de DME (46 g.mol⁻¹) et M_{MeOH} la masse molaire du méthanol (32 g.mol⁻¹).

Tableau 5-9 Résultats des tests catalytiques à 20 bar et 20 000 h⁻¹ pour le catalyseur $CZZ_{\mu F-eau-pH8}$ et pour le catalyseur bifonctionnel $CZZ_{\mu F-eau-pH8} + ZSM5_{266}$

Catalyseur (Masse de cata CZZ)	T (°C)	Conversions (%)		Sélectivités (%)			Prod. MeOH (g.kg _{cata} ⁻¹ .h ⁻¹)	Prod. DME (g.kg _{cata} ⁻¹ .h ⁻¹)	Prod. MeOH totale (g.kg _{cata} ⁻¹ .h ⁻¹)
		H ₂	CO ₂	DME	MeOH	CO			
CZZ_{μF-eau-pH8} (50,4 mg)	220	1,6	1,9	0	70	30	232	0	232
	240	2,4	3,5	0	50	50	295	0	295
	260	3,7	6,5	0	30	70	333	0	333
	280	5,7	11,6	0	20	80	388	0	388
CZZ_{μF-eau-pH8} + ZSM5₂₆₆ (50,4 mg)	220	2,5	2,7	35	47	18	215	115	375
	240	3,8	4,4	37	32	31	246	206	533
	260	5,4	7,6	30	21	49	275	280	664
	280	7,3	12,3	20	14	66	286	303	708
Thermo	220	24,8	27,0	73	15	12	/	/	/
	240	19,2	23,3	59	15	26	/	/	/
	260	14,4	21,7	37	12	50	/	/	/
	280	11,0	22,1	16	8	76	/	/	/

Le tableau résume les différentes valeurs de conversions, de sélectivité en MeOH et DME ainsi que la productivité en DME par masse de catalyseur. La productivité en méthanol par masse de catalyseur et la productivité de méthanol totale par masse de catalyseur sont également présentées. Ces données sont présentées sous forme de graphes ci-après.

La *figure 5-22* présente les conversions de CO₂ et d'H₂ issue de ces deux tests catalytiques. La conversion de CO₂ est supérieure lors de l'ajout de zéolithes. Elle passe de 1,9 à 11,6 % pour $CZZ_{\mu F-eau-pH8}$ seul et augmente de 2,7 à 12,3 % avec $CZZ_{\mu F-eau-pH8} + ZSM5_{266}$. La tendance est identique pour la

conversion de H₂. En effet, celle-ci passe de 1,6 à 5,7 % pour CZZ_{μF-eau-pH8}, et augmente de 2,5 à 7,3 % pour le catalyseur bifonctionnel lorsque la température augmente de 220 à 280 °C.

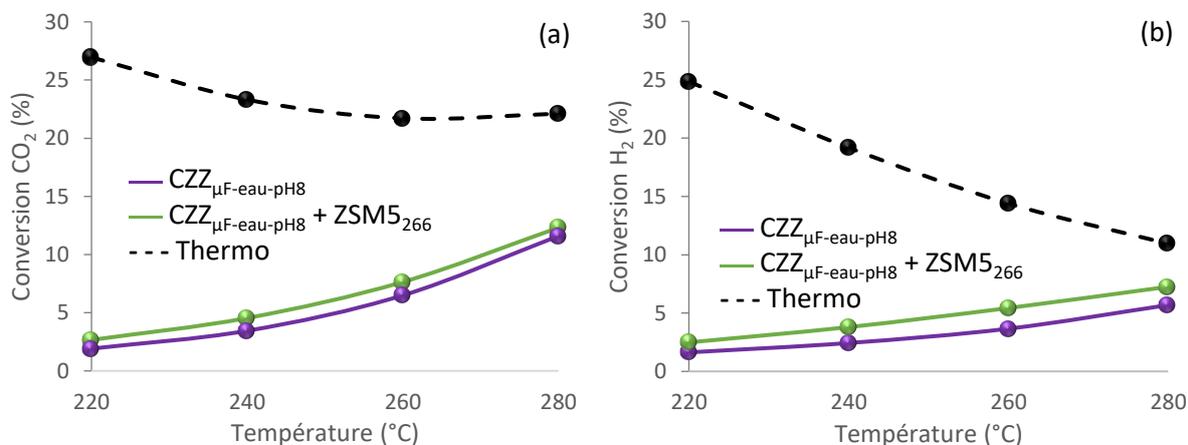


Figure 5-22 Conversion de (a) CO₂ et de (b) H₂ à 20 bar et 20 000 h⁻¹ pour le catalyseur CZZ_{μF-eau-pH8} (violet) et CZZ_{μF-eau-pH8} + ZSM5₂₆₆ (vert)

Dans la *figure 5-23(a)*, la sélectivité en DME du catalyseur CZZ_{μF-eau-pH8} seul est nulle à chaque température. Le catalyseur bifonctionnel présente une sélectivité en DME optimale de 37 % à 240 °C. La sélectivité en méthanol en *figure 5-23(b)* en fonction de la conversion est supérieure pour le catalyseur CZZ_{μF-eau-pH8} seul. L'ajout de la zéolithe ZSM5₂₆₆ dans le catalyseur CZZ_{μF-eau-pH8} permet de diminuer la sélectivité de CO (*figure 5-23(b)*), ce qui augmentera directement les sélectivités en DME et MeOH.

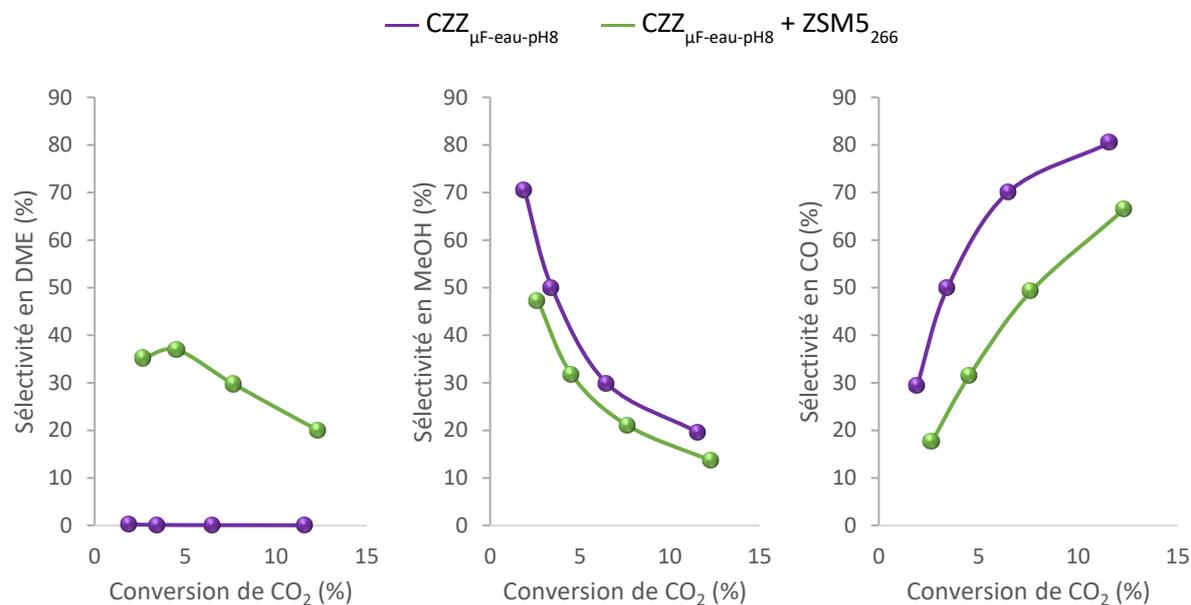


Figure 5-23 Sélectivité en DME en fonction de la conversion de CO₂ à différentes structures de lit catalytique à 20 bar et 20 000 h⁻¹ pour le catalyseur CZZ_{μF-eau-pH8} (violet) et CZZ_{μF-eau-pH8} + ZSM5₂₆₆ (vert)

Aucune trace de DME n'est détectée pour le catalyseur métallique seul alors que la productivité maximale en DME pour le catalyseur bifonctionnel est de 303 g_{DME}.kg_{Cata}⁻¹.h⁻¹ (*tableau 5-9*). Concernant la productivité en méthanol, celle-ci est naturellement plus élevée pour le catalyseur

métallique seul avec un maximum de $387 \text{ g}_{\text{MeOH}} \cdot \text{kg}_{\text{Cata}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ à 280 °C contre $286 \text{ g}_{\text{MeOH}} \cdot \text{kg}_{\text{Cata}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ pour le catalyseur bifonctionnel.

Finalement, en traçant la productivité totale (qui comptabilise le diméthyléther et le méthanol) présentée dans la *figure 5-24*, le catalyseur bifonctionnel composé de $\text{CZZ}_{\mu\text{F-eau-pH8}} + \text{ZSM5}_{266}$ présente une productivité totale largement supérieure au catalyseur $\text{CZZ}_{\mu\text{F-eau-pH8}}$ seul. La productivité totale en méthanol atteint $708 \text{ g}_{\text{MeOH}} \cdot \text{kg}_{\text{Cata}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ pour le catalyseur bifonctionnel contre $387 \text{ g}_{\text{MeOH}} \cdot \text{kg}_{\text{Cata}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ pour le catalyseur $\text{CZZ}_{\mu\text{F-eau-pH8}}$ seul. Le déplacement de l'équilibre thermodynamique est confirmé lorsque la synthèse directe de DME est réalisée à partir de CO_2 .

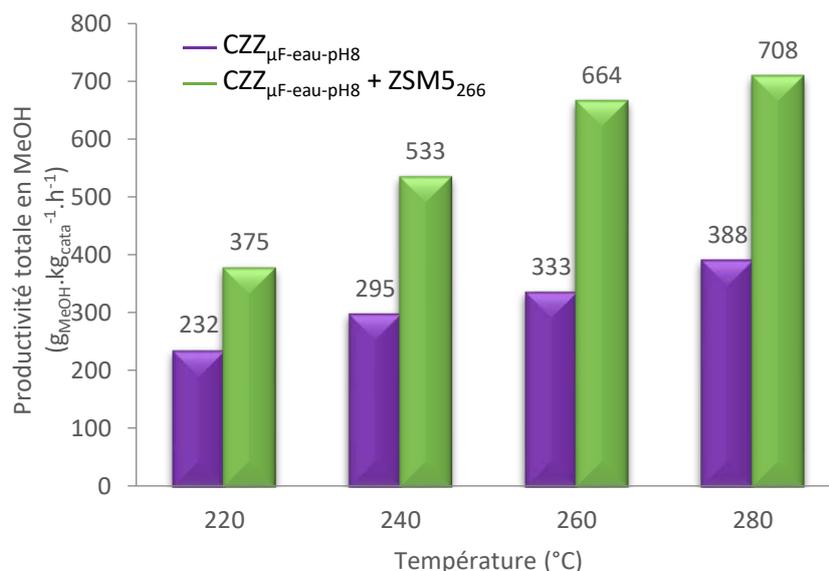


Figure 5-24 Productivité totale en MeOH ($\text{g}_{\text{MeOH}} \cdot \text{kg}_{\text{Cata}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) à 20 bar et $20\,000 \text{ h}^{-1}$ de $\text{CZZ}_{\mu\text{F-eau-pH8}}$ (violet) et $\text{CZZ}_{\mu\text{F-eau-pH8}} + \text{ZSM5}_{266}$ (vert)

La forte augmentation de la productivité totale en méthanol par masse de catalyseur est expliquée d'une part par l'augmentation de la conversion de CO_2 avec le catalyseur bifonctionnel et d'autre part, la diminution de la sélectivité en CO durant la réaction.

5-5) Comparaison avec la littérature

Le catalyseur bifonctionnel le plus performant, $\text{CZZ}_{\mu\text{F-eau-pH8}} + \text{ZSM5}_{266}$, a été comparé à des catalyseurs relatés dans la littérature pour l'hydrogénation de CO_2 en DME. Le *tableau 5-10* présente les données nécessaires à cette comparaison.

Tableau 5-10 Récapitulatif des résultats catalytiques obtenus en laboratoire et d'après la littérature

Catalyseurs	H ₂ /CO ₂	VVH (h ⁻¹)	T(°C)	P (bar)	X _{CO₂} -S _{DME} (%)	Productivité
CZZ_{μF-eau-pH8}+ZSM5₂₆₆	3,0	25 000	280	20	8,0 - 36	450 g _{DME} .kg _{Cata} ⁻¹ .h ⁻¹
17Cu-Zn-Zr/H-ZSM5	3,0	9600 NL.kg _{cata} ⁻¹ .h ⁻¹	240	30	14,7 - 33	225 g _{DME} .kg _{Cata} ⁻¹ .h ⁻¹
38CuO-Zn-Zr-WOx/ZrO₂¹⁵⁹	3,0	4333 mL.g _{cat} ⁻¹ .h ⁻¹	260	30	21,5 - /	271 g _{DME} .kg _{Cata} ⁻¹ .h ⁻¹
60Cu-Zn-Zr-FER¹⁶⁰	3,0	8800 NL.kg _{cata} ⁻¹ .h ⁻¹	280	50	30 - 62	750 g _{DME} .kg _{Cata} ⁻¹ .h ⁻¹

Le catalyseur bifonctionnel développé au laboratoire et testé dans les conditions optimales. Le (20 bar et 25 000 h⁻¹ à 280 °C est le catalyseur CZZ_{μF-eau-pH8}+ZSM5₂₆₆ a présenté une conversion de CO₂ de 8,0 % ainsi qu'une sélectivité en DME de 36 % avec une productivité maximale 450 g_{DME}.kg_{Cata}⁻¹.h⁻¹.

Frusteri *et al.*¹¹² ont évalué leurs catalyseurs à une pression supérieure de 30 bar. Le catalyseur le plus performant de leurs travaux est le catalyseur 17Cu-Zn-Zr/H-ZSM5, composé de 17 % massique de cuivre sur un support ZnO-ZrO₂ et le catalyseur acide employé est une zéolithe ZSM5. Leur catalyseur bifonctionnel présente une meilleure conversion de CO₂ avec 14,7 %, mais la sélectivité en DME est légèrement plus basse avec 33 %. La productivité du catalyseur atteint 225 g_{DME}.kg_{Cata}⁻¹.h⁻¹, qui est inférieure à la productivité du catalyseur bifonctionnel optimisé, CZZ_{μF-eau-pH8}+ZSM5₂₆₆ avec 450 g_{DME}.kg_{Cata}⁻¹.h⁻¹ pourtant la pression est plus élevée. La faible teneur en cuivre peut expliquer cette plus faible productivité.

Récemment, Witoon *et al.*¹⁵⁹ ont étudié des catalyseurs bifonctionnels sans zéolithe. Ces catalyseurs ont été testés à la même pression que l'équipe précédente (30 bar). Le catalyseur le plus performant issu de leurs travaux est le catalyseur bifonctionnel 38CuO-Zn-Zr-WOx/ZrO₂, composé de 38 % massique d'oxyde de cuivre pour le catalyseur métallique et d'une zircone dopée au tungstène pour le catalyseur acide. Il présente une très bonne conversion de CO₂ (21,5 %) mais aucune information sur la sélectivité en DME n'a été donnée. La productivité atteint 271 g_{DME}.kg_{Cata}⁻¹.h⁻¹ et celle-ci est plus basse que la productivité du catalyseur 30CZZ_{μF-eau-pH8}+ZSM5₂₆₆. La faible VVH de 4333 mL.g_{cat}⁻¹.h⁻¹ peut expliquer la faible productivité.

Bonura *et al.*¹⁶⁰ ont également synthétisé des catalyseurs de type Cu-Zn-Zr avec une teneur massique en cuivre de 60 % couplé à une zéolithe de type ferrierite (FER). Ce catalyseur bifonctionnel présente une bonne conversion de CO₂ de 30 % ainsi qu'une sélectivité en DME de 62 %. La productivité en DME est également supérieure au catalyseur 30CZZ_{μF-eau-pH8}+ZSM5₂₆₆ avec 750 g_{DME}.kg_{Cata}⁻¹.h⁻¹ qui est expliqué par une pression beaucoup plus élevée (50 bar) lors des tests catalytiques et explique ces performances.

¹⁵⁹ T. Witoon, *et al.*, *Chem. Eng. J.*, **2018**, 348, 713–722.

¹⁶⁰ G. Bonura *et al.*, *Catal. Today*, **2016**, 277, 48–54.

De la même manière que dans la comparaison avec la littérature du chapitre 4, il est difficile de comparer les différents travaux entre eux de façons identiques puisque les conditions (VVH, pression et température) sont rarement similaires. Cependant, le catalyseur bifonctionnel, $30\text{CZZ}_{\mu\text{F-eau-pH8}}+\text{ZSM5}_{266}$, développé dans ces travaux s'est démarqué par sa productivité à basse pression et s'avère compétitif avec les catalyseurs actuellement répertoriés pour la synthèse directe de DME à partir de CO_2 .

5-6) Conclusion

Dans le but de développer des catalyseurs bifonctionnels pour la synthèse directe de DME à partir de CO_2 , le catalyseur optimisé pour la synthèse de méthanol, $\text{CZZ}_{\mu\text{F-eau-pH8}}$, a été couplé par mélange mécanique avec un catalyseur acide de type ZSM5 permettant la déshydratation du méthanol en DME.

Au total, six zéolithes ZSM5 (dont une commerciale) ont été caractérisées puis couplées avec le catalyseur métallique. Ces catalyseurs bifonctionnels ont ensuite été testés pour la synthèse directe de DME à partir de CO_2 . Les zéolithes étudiées ont présenté un rapport Si/Al très varié allant de 19 à 266. Lorsque ce rapport augmente, la taille des cristaux ainsi que le nombre de sites acides diminuent.

Dans le lot de ces six zéolithes, l'une d'entre elle, ZSM5_{62} n'a concordé avec aucune des tendances. En effet, cette zéolithe est totalement amorphe et ne présente aucun site acide.

Du côté des performances catalytiques, les catalyseurs bifonctionnels réalisés par mélange mécanique ont été testés à 20 bar et $10\,000\text{ h}^{-1}$. D'après les résultats obtenus, quand la zéolithe ne présente pas de sites acides, aucune trace de DME n'est détectée. Lorsque la zéolithe présente uniquement de l'acidité faible (ZSM5_{19}) la formation du DME est possible mais en faible quantité alors qu'avec les zéolithes qui présentent également une acidité moyenne en plus de l'acidité faible, la productivité en DME est plus élevée.

Plus le rapport Si/Al augmente, plus la productivité par nombre de sites acides augmente, passant de $1040\text{ g}_{\text{DME}}\cdot\text{mmol}_{\text{H}^+}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ pour le catalyseur bifonctionnel composé de la zéolithe ZSM5_{19} à $4520\text{ g}_{\text{DME}}\cdot\text{mmol}_{\text{H}^+}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ pour le catalyseur bifonctionnel composé de la zéolithe ZSM5_{266} , le plus performant à $280\text{ }^\circ\text{C}$.

Différentes conditions de test catalytique ont été réalisées pour le catalyseur bifonctionnel optimisé contenant la zéolithe ZSM5_{266} ont permis d'améliorer les performances. A 50 bar et $10\,000\text{ h}^{-1}$ la productivité en DME est ainsi passée de 4,5 à $10,5\text{ kg}_{\text{DME}}\cdot\text{mmol}_{\text{H}^+}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$. L'augmentation de la VVH à 20 bar a permis d'obtenir une productivité record de $13,4\text{ kg}_{\text{DME}}\cdot\text{mmol}_{\text{H}^+}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ à $280\text{ }^\circ\text{C}$ et 20 bar.

Le changement de structure du lit catalytique n'a pas affecté la productivité en DME par masse de catalyseur (environ $4,5\text{ kg}_{\text{DME}}\cdot\text{mmol}_{\text{H}^+}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ à $10\,000\text{ h}^{-1}$ et $280\text{ }^\circ\text{C}$).

Finalement, le déplacement de l'équilibre thermodynamique a été confirmé. Les résultats ont montré que la formation directe de DME à partir de CO_2 , a permis d'augmenter les conversions de CO_2 et d' H_2 , tout en abaissant la sélectivité en CO. La productivité totale en méthanol est passée de 388 à $708\text{ g}_{\text{MeOH}}\cdot\text{kg}_{\text{Cata}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ à 20 bar, $20\,000\text{ h}^{-1}$ et $280\text{ }^\circ\text{C}$.

CHAPITRE 6

CONCLUSIONS GENERALES & PERSPECTIVES

Les principaux objectifs de cette thèse étaient le développement de systèmes catalytiques performants et compétitifs par rapport à la littérature, pour la synthèse de méthanol et de diméthyléther à partir de l'hydrogénation de CO₂.

Des catalyseurs de composition CuO-ZnO-ZrO₂ permettant la synthèse de méthanol à partir de CO₂ efficace ont été synthétisés par une méthode de chimie douce, la coprécipitation à partir de différents sels de départ.

Dans un premier temps, l'effet de la composition du couple ZnO/ZrO₂ dans le support du catalyseur a été étudié. Ces catalyseurs ont été réalisés en coprécipitation classique en batch en substituant progressivement ZnO par ZrO₂ dans le support du catalyseur à base de cuivre. Les résultats ont montré que le support du catalyseur joue un rôle majeur dans la réaction et qu'il est nécessaire d'avoir la présence conjointe de CuO, ZnO et ZrO₂ pour acquérir les meilleures performances catalytiques grâce à cette synergie.

Le catalyseur qui a montré les meilleures performances catalytiques est composé de 30 % massique de cuivre métallique et d'un support de ZnO et ZrO₂, ayant un rapport massique de 66/34. Il permet d'avoir une productivité en méthanol de 435 g_{MeOH}.kg_{Cata}⁻¹.h⁻¹ à 10 000 h⁻¹ et 725 g_{MeOH}.kg_{Cata}⁻¹.h⁻¹ à 25 000 h⁻¹ à 50 bar.

Par la suite, ce même catalyseur a par la suite été synthétisé à plus grande échelle dans le but de le tester à l'avenir sur un montage pilote semi-industriel mais également pour étudier l'influence de la taille de l'échelle de synthèse. Cette étude a permis d'établir le fait qu'il n'y avait pas de différence au niveau des caractérisations ni concernant les performances catalytiques, ainsi l'augmentation de la taille de la synthèse n'influence pas les performances catalytiques.

Cependant, même si l'augmentation de l'échelle de synthèse ne modifie pas les caractéristiques du catalyseur, la synthèse en coprécipitation classique n'a pas permis d'avoir un catalyseur homogène comme l'a montré la microscopie électronique à transmission. Ce gradient de composition est dû au gradient de concentration et de pH lors de la synthèse en batch. Or, une meilleure homogénéité entre trois oxydes est nécessaire dans le catalyseur pour cette réaction.

La taille de l'échelle de production de catalyseur a ensuite été réduite afin de restreindre la taille de la zone de coprécipitation, pour diminuer ces gradients de concentration et de pH. Un nouveau type de synthèse a été développé, où la taille de la zone de coprécipitation a mieux été gérée. Il a donc été possible de modifier de façon contrôlée les paramètres de synthèse et les effets n'ont pas été « dissimulés » derrière l'hétérogénéité du catalyseur grâce à la coprécipitation en continu assistée par un système microfluidique.

Les différentes interactions entre le cuivre, le zinc et le zirconium, ainsi que l'influence du type de synthèse durant la coprécipitation, ont été étudiés. Pour cela, des matériaux simples, binaires et ternaires ont été synthétisés par coprécipitation classique et par coprécipitation en continu à l'aide du système microfluidique. Les précurseurs ont été analysés directement après synthèse, il en a été de même pour les oxydes générés après l'étape de calcination.

CONCLUSIONS GENERALES & PERSPECTIVES

Les différentes caractérisations structurales ont permis de montrer que les précurseurs à base de cuivre cristallisent sous forme de malachite $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ et que les précurseurs à base de zinc étaient sous la forme hydrozincite $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$. Quand le cuivre et le zinc sont coprécipités ensemble, le précurseur précipite sous la forme d'aurichalcite $(\text{Zn,Cu})_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$. Ce précurseur mixte implique de fortes interactions entre le cuivre et le zinc permettant la formation d'un oxyde mixte de type $\text{Cu}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{O}$ après calcination.

L'ajout de zinc ou de zirconium dans un matériau à base de cuivre a permis d'abaisser la température de réduction de l'oxyde de cuivre. La présence conjointe de zinc et de zirconium dans le catalyseur à base de cuivre a permis d'augmenter la surface spécifique ainsi que la surface de cuivre métallique. La synergie entre le cuivre, le zinc et le zirconium a été confirmée pour le matériau ternaire. La présence de ces trois oxydes a permis de former de nouvelles interactions entre la partie de cuivre métallique et le support du catalyseur lors de la synthèse microfluidique.

En générale, la synthèse microfluidique, développée au laboratoire, a permis de diminuer et de contrôler la taille de la zone de coprécipitation. Le système microfluidique a rendu possible l'augmentation générale de la surface spécifique des catalyseurs et une amélioration des interactions entre cuivre, le zinc et le zirconium. Ces interactions ont généré des matériaux plus homogènes que leurs homologues synthétisés par coprécipitation classique en batch.

La suite du travail avait pour but d'optimiser la synthèse microfluidique afin de générer des catalyseurs plus performants que la coprécipitation classique. Plusieurs paramètres propres au système microfluidique ont été modifiés afin d'optimiser davantage le catalyseur CuO-ZnO-ZrO_2 , tels que le fluide vecteur, la nature de l'agent coprécipitant, le temps de séjour, le débit des réactifs lors de la synthèse de catalyseurs et le pH de précipitation.

L'eau en fluide vecteur a permis de rendre le catalyseur plus homogène et performant par rapport à l'huile en fluide vecteur. Un temps de séjour trop court ou trop long n'est pas bénéfique en termes de productivité en méthanol. Un débit de réactifs trop important rend la coprécipitation incomplète avec une perte zinc qui précipite trop lentement. La productivité en méthanol a également été impactée de façon négative.

Finalement, l'augmentation du pH de coprécipitation a conduit à de meilleures caractéristiques physicochimiques des matériaux catalytiques ainsi qu'à une meilleure homogénéité légitimant une productivité en méthanol record de $1135 \text{ g}_{\text{MeOH}} \cdot \text{kg}_{\text{Cata}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ à $25\,000 \text{ h}^{-1}$ et $1530 \text{ g}_{\text{MeOH}} \cdot \text{kg}_{\text{Cata}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ à $39\,000 \text{ h}^{-1}$ à 50 bar. Ce sont les catalyseurs présentant une morphologie en feuillets, avec les meilleures interactions entre le cuivre, le zinc et le zirconium qui ont présenté les meilleures performances catalytiques.

Le catalyseur optimisé en système microfluidique présentant la meilleure performance a, par la suite, été couplé des zéolithes acides de type ZSM5 permettant de synthétiser directement le diméthyléther à partir de CO_2 et permettre de déplacer l'équilibre thermodynamique de la réaction et de travailler dans des conditions de réaction plus douces.

Au total, six zéolithes ont été couplées avec le catalyseur métallique. Ces catalyseurs bifonctionnels ont ensuite été testés pour la synthèse directe de DME à partir de CO_2 . Les zéolithes étudiées présentaient un rapport Si/Al très varié allant de 19 à 266 pour étudier une large gamme d'acidité dans les catalyseurs bifonctionnels. Lorsque ce rapport augmente, la taille des cristaux ainsi que le nombre de sites acides diminuent.

Du côté des performances catalytiques, les catalyseurs bifonctionnels réalisés par mélange mécanique ont été testés à 20 bar et 10 000 h⁻¹. D'après les résultats obtenus, quand la zéolithe ne présente pas de sites acides, aucune trace de DME n'est détectée. Lorsque la zéolithe présente uniquement de l'acidité faible la formation du DME est possible mais en faible quantité alors qu'avec les zéolithes qui présentent également une acidité moyenne en plus de l'acidité faible, la productivité en DME est améliorée.

Plus le rapport Si/Al augmente, plus la productivité par nombre de sites acides augmente, atteignant 4,5 kg_{DME}.mmol_{H⁺}⁻¹.h⁻¹ pour le catalyseur bifonctionnel composé de la zéolithe présentant le rapport Si/Al le plus élevé.

Les différentes conditions de test catalytique ont été utilisées pour ce catalyseur bifonctionnel optimisé ont permis d'améliorer les performances catalytiques. A 50 bar et 10 000 h⁻¹ la productivité en DME est ainsi passée de 4,5 à 10,5 kg_{DME}.mmol_{H⁺}⁻¹.h⁻¹. L'augmentation de la VVH à 25 000 h⁻¹ et 20 bar a permis d'obtenir une productivité record de 13,4 kg_{DME}.mmol_{H⁺}⁻¹.h⁻¹. Le changement de structure du lit catalytique n'a pas affecté la productivité en DME par masse de catalyseur (environ 4,5 kg_{DME}.mmol_{H⁺}⁻¹.h⁻¹ à 10 000 h⁻¹ et 280 °C).

Finalement, le déplacement de l'équilibre thermodynamique a été confirmé. Les résultats ont montré que la formation directe de DME à partir de CO₂, a permis d'augmenter les conversions de CO₂ et d'H₂, tout en abaissant la sélectivité en CO. La productivité totale en méthanol est passée de 388 à 708 g_{MeOH}.kg_{Cata}⁻¹.h⁻¹ à 20 bar et 20 000 h⁻¹.

En perspective, la modification de la composition chimique du catalyseur sera réalisée, avec des espèces plus récemment étudiées telles que l'oxyde d'indium (In₂O₃) et l'oxyde de cérium (CeO₂) qui ont présentés des résultats très prometteurs dans les catalyseurs de synthèse de méthanol.

Le développement de la synthèse microfluidique pourra être poursuivi afin d'augmenter la quantité de catalyseur synthétisé par unité de temps pour une futur application industrielle. Pour cela, il sera envisagé de mettre plusieurs systèmes microfluidiques en parallèle, ce qui permettra de préserver la petite taille de la zone de précipitation et ainsi garder les caractéristiques propres à ce type de synthèse. Dans ce but, des multi-réacteurs microfluidiques réalisés par impression 3D ont d'ores et déjà été développés au laboratoire et sont en phase de test.

Il sera également intéressant de réduire davantage la zone de coprécipitation pour la synthèse de catalyseur, en utilisant un système de microémulsion développé par l'équipe de Christophe Serra (ICS, Strasbourg, France). La taille de la zone de coprécipitation devrait être alors de l'ordre du micromètre voire du nanomètre. D'intéressants résultats pourront certainement en découler.

Le catalyseur réalisé à grande échelle sera très prochainement testé à l'échelle pilote (Université de Mons, Belgique). Cela amènerait pourra permettre d'avoir une vision plus « industrielle » pour ces catalyseurs à base de CuO-ZnO-ZrO₂.

Concernant la synthèse de diméthyléther, il sera intéressant d'étudier d'autres compositions de catalyseurs bifonctionnels, en modifiant par exemple la proportion de catalyseur de méthanol et de zéolithe. Il sera également intéressant d'étudier d'autres catalyseurs acides que la zéolithe ZSM5.

CONCLUSIONS GENERALES & PERSPECTIVES

Finalement, il serait intéressant de voir si les catalyseurs bifonctionnels développés au laboratoire sont également performants durant les tests catalytiques avec un flux de gaz composé de CO_2 , CO , CH_4 et H_2O , similaire aux émissions de gaz obtenues lors de la gazéification de la biomasse. Cette étude, en plus de nourrir un intérêt scientifique pourrait aussi bien permettre, à terme, un développement des unités de production décentralisées de DME, facilement transportables, à proximité des sources de biomasse (par exemple : le bois).

CHAPITRE 1

- [1] British Petroleum, "BP Statistical Review of World Energy 2017," **2017**, 66, 1–52.
- [2] Ministère de l'environnement de l'énergie et de la mer en charge des relations internationales sur le climat, "Chiffres clés de l'énergie," *Datalab*, **2016**.
- [3] "359662-la-population-mondiale-devrait-atteindre-98-milliards-en-2050-et-112-milliards @ news.un.org." (visité le 5 juin 2018)
- [4] "Commissariat général au développement durable -Chiffres clés des énergies renouvelables," **2018**.
- [5] "Annual European Union greenhouse gas inventory 1990 – 2013 and inventory report 2015 Submission to the UNFCCC Secretariat," **2015**, 19.
- [6] "https://scripps.ucsd.edu/programs/keelingcurve/ (visité le 5 juin 2018) Observatoire de Mauna Lau," **2018**.
- [7] "https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/data.html (visité le 22 juillet 2018) Data de la concentration de CO₂ dans l'atmosphère) Observatoire de Mauna Loa, Hawaii," **2018**.
- [8] ADEME, "Climat, Air et Énergie," **2015**, 1–214,.
- [9] Évolution and D. U. Climat, *Résumé technique et Foire aux questions Les éléments scientifiques Résumé technique Foire aux questions*. **2013**.
- [10] K. van Vuuren, D. P. Kriegler, E. Edmonds, J. O'Neill, B. C. Fujimori, S. Bauer, "The Shared Socioeconomic Pathways and their energy, land use, and greenhouse gas emissions implications: An overview," *Glob. Environ. Chang.*, **2017**, 42, 153–168.
- [11] D. Jones, A. Sakhel, M. Buck, and P. Graichen, "The European Power Sector in 2017," *Agora Energiewende and Sandbag*, **2018**.
- [12] Réseau de transport d'électricité, "Bilan prévisionnel de l'équilibre offre-demande d'électricité en France," **2017**.
- [13] RTE, "Bilan prévisionnel de l'équilibre offre-demande d'électricité en France Edition 2014," **2014**.
- [14] E&E consultant, HESPUL, and Solagro, "Etude portant sur l'hydrogène et la méthanation comme procédé de valorisation de l'électricité excédentaire," 2014, 238.
- [15] J. Wilcox, "Carbon Capture." **2012**, 6.
- [16] O. K. Davtyan, "Captage et stockage géologique de CO₂," **2014**, 2, 1–15.
- [17] INERIS, *Captage et stockage géologique du CO₂: retour d'expérience et perspectives*. **2017**.
- [18] P. Jaramillo, W. M. Griffin, and S. T. McCoy, "Life cycle inventory of CO₂ in an enhanced oil recovery system.," *Environ. Sci. Technol.*, **2009**, 43, 21, 8027–8032.
- [19] P. Wei, W. Pu, L. Sun, Y. Pu, S. Wang, and Z. Fang, "Oil recovery enhancement in low permeable and severe heterogeneous oil reservoirs via gas and foam flooding," *J. Pet. Sci. Eng.*, **2018**, 163, 340–348.
- [20] Global CCS Institute, "The Global Status of CCS: 2017," **2017**, 43.
- [21] H. Peker, M. P. Srinivasan, J. M. Smith, and B. J. McCoy, "Caffeine extraction rates from coffee beans with supercritical carbon dioxide," *AIChE J.*, **1992**, 38, 5, 761–770.

- [22] W. J. Kim, J. D. Kim, J. Kim, S. G. Oh, and Y. W. Lee, "Selective caffeine removal from green tea using supercritical carbon dioxide extraction," *J. Food Eng.*, **2008**, *89*, 3, 303–309.
- [23] L. Dumergues, B. Favier, and R. A. Claver, "L Es Filieres De Valorisation Du CO₂. S Tate of the Art and Expert Opinion," **2014**.
- [24] F. Shi, Y. Deng, T. SiMa, J. Peng, Y. Gu, and B. Qiao, "Alternatives to phosgene and carbon monoxide: Synthesis of symmetric urea derivatives with carbon dioxide in ionic liquids," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, **2003**, *42*, 28, 3257–3260.
- [25] E. Koohestanian, J. Sadeghi, D. Mohebbi-Kalhari, F. Shahraki, and A. Samimi, "A novel process for CO₂ capture from the flue gases to produce urea and ammonia," *Energy*, **2018**, *144*, 279–285.
- [26] M. Aresta, A. Dibenedetto, and A. Angelini, *Converting "Exhaust" Carbon into "Working" Carbon*, 1st ed., **2014**, 66.
- [27] M. Taherimehr and P. P. Pescarmona, "Green polycarbonates prepared by the copolymerization of CO₂ with epoxides," *J. Appl. Polym. Sci.*, **2014**, *131*, 21, 1–17.
- [28] V. Romanov, Y. Soong, C. Carney, G. E. Rush, B. Nielsen, and W. O'Connor, "Mineralization of Carbon Dioxide: A Literature Review," *ChemBioEng Rev.*, **2015**, *2*, 4, 231–256.
- [29] C. Das Neves Gomes, O. Jacquet, C. Villiers, P. Thuéry, M. Ephritikhine, and T. Cantat, "A diagonal approach to chemical recycling of carbon dioxide: Organocatalytic transformation for the reductive functionalization of CO₂," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, **2012**, *51*, 1, 187–190.
- [30] INRS, "Fiches toxicologiques Methanol," **2018**, 1–9.
- [31] M. Alvarado, "IHS CHEMICAL Slower growth but strong prospects Uncertainty heightening structural change," **2016**, *3*, 10–11.
- [32] P. Tian, Y. Wei, M. Ye, and Z. Liu, "Methanol to olefins (MTO): From fundamentals to commercialization," *ACS Catal.*, **2015**, *5*, 3, 1922–1938.
- [33] Sun X., Mueller S., Shi H., Haller, G. L., Sanchez-Sanchez, M., Van V., Andre C., Le., Johannes A. "On the impact of co-feeding aromatics and olefins for the methanol-to-olefins reaction on HZSM-5," *J. Catal.*, **2014**, *314*, 21–31.
- [34] W. Chester and D. Carl, "United States Patent - Conversion of methanol to gasoline product - Exxon Mobil," **1977**, 19.
- [35] A. Dehghani Kiadehi, A. Ebadi, and A. Aghaeinejad-Meybodi, "Removal of methyl tert-butyl ether (MTBE) from aqueous medium in the presence of nano-perfluorooctyl alumina (PFOAL): Experimental study of adsorption and catalytic ozonation processes," *Sep. Purif. Technol.*, **2017**, *182*, 238–246.
- [36] Bonura, G., Migliori, M., Frusteri, L., Cannilla, C., Catizzone, E., Giordano, G., Frusteri, F. "Acidity control of zeolite functionality on activity and stability of hybrid catalysts during DME production via CO₂ hydrogenation," *J. CO₂ Util.*, **2018**, *24*, 398–406.
- [37] G. A. Olah, "Towards oil independence through renewable methanol chemistry," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, **2013**, *52*, 1, 104–107.
- [38] A. Demirbas, "Direct use of methanol in fuel cells," *Energy Sources, Part A Recover. Util. Environ. Eff.*, **2008**, *30*, 6, 529–535.
- [39] L. Gong, Z. Yang, K. Li, W. Xing, C. Liu, and J. Ge, "Recent development of methanol electrooxidation catalysts for direct methanol fuel cell," *J. Energy Chem.*, **2018**.

Bibliographie

- [40] W., Meng, C., Ming, Y., Zhaoyi, W., Yituo, W., Yingrui, L., Guicheng, L. Joong Kee, W., Xindong, "A study on fuel additive of methanol for room temperature direct methanol fuel cells," *Energy Convers. Manag.*, **2018**, *168*, 270–275,.
- [41] G. a Olah, "Beyond oil and gas: the methanol economy.," *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2005**, *44*, 18, 2636–2639..
- [42] G. A. Olah, A. Goepfert, and G. K. S. Prakash, "Chemical Recycling of Carbon Dioxide to Methanol and Dimethyl Ether : From Greenhouse Gas to Renewable , Environmentally Carbon Neutral Fuels and Synthetic Hydrocarbons Chemical Recycling of Carbon Dioxide to Methanol and Dimethyl Ether : From Greenhouse," *J. Org. Chem.*, **2009**, *74*, 2, 2009, 487–498.
- [43] J. Wisniak, "Eugène Melchior Peligot," *Para Quitarle El Polvo*, **2009**, *20*, 1, 61–69.
- [44] Thermo-Calc Software, "Thermodynamic software - Thermo-Calc," **2016**.
- [45] D. Sheldon, "Methanol Production – A Technical History," *Johnson Matthey Technol. Rev.*, **2017**, *61*, 3, 172–182.
- [46] Mittasch A., Pier M., Winkler K., "United ' States Patent Office - Production of oxygenated organic compounds," **1922**, 2–5.
- [47] Mayland B. J., "Production of hydrocarbon synthesis gas - United States Patent Office," **1952**.
- [48] M. Kulawska and M. Madej-Lachowska, "Copper/zinc catalysts in hydrogenation of carbon oxides," *Chem. Process Eng. - Inz. Chem. i Proces.*, **2013**, *34*, 4, 479–496.
- [49] M. Pérez-Fortes, J. C. Schöneberger, A. Boulamanti, and E. Tzimas, "Methanol synthesis using captured CO₂ as raw material: Techno-economic and environmental assessment," *Appl. Energy*, **2016**, *161*, 718–732.
- [50] M. Behrens, "Coprecipitation: An excellent tool for the synthesis of supported metal catalysts – From the understanding of the well known recipes to new materials," *Catal. Today*, **2015**, *246*, 46–54.
- [51] S. Köhl, A. Tarasov, S. Zander, I. Kasatkin, and M. Behrens, "Cu-based catalyst resulting from a Cu,Zn,Al hydrotalcite-like compound: A microstructural, thermoanalytical, and in situ XAS study," *Chem. - A Eur. J.*, **2014**, *20*, 13, 3782–3792,.
- [52] Kondrat, S. A., Smith, P. J., Lu, L., Bartley, J., K., Taylor, S., H., Spencer, M., S., Kelly, G., J., Park, C., W., Kiely, C., J., Hutchings, G., J., "Preparation of a highly active ternary Cu-Zn-Al oxide methanol synthesis catalyst by supercritical CO₂ anti-solvent precipitation," *Catal. Today*, **2018**.
- [53] H. Ren, C.-H. Xu, H.-Y. Zhao, Y.-X. Wang, J. Liu, and J.-Y. Liu, "Methanol synthesis from CO₂ hydrogenation over Cu/ γ -Al₂O₃ catalysts modified by ZnO, ZrO₂ and MgO," *J. Ind. Eng. Chem.*, **2015**, *28*, 261–267.
- [54] E. L. Kunkes, F. Studt, F. Abild-Pedersen, R. Schlögl, and M. Behrens, "Hydrogenation of CO₂ to methanol and CO on Cu/ZnO/Al₂O₃: Is there a common intermediate or not?," *J. Catal.*, **2015**, *328*, 43–48.
- [55] C. Baltes, S. Vukojevic, and F. Schuth, "Correlations between synthesis, precursor, and catalyst structure and activity of a large set of CuO/ZnO/Al₂O₃ catalysts for methanol synthesis," *J. Catal.*, **2008**, *258*, 2, 334–344.
- [56] P. Villa, P. Forzatti, G. Buzzl-Ferraris, G. Garone, and I. Pasquon, "Synthesis of Alcohols from Carbon Oxides and Hydrogen. 1. Kinetics of the Low-Pressure Methanol Synthesis," *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **1985**, *24*, 1, 12–19.
- [57] J. C. J. Bart and R. P. A. Sneed, "Copper-zinc oxide-alumina methanol catalysts revisited," *Catal.*

- Today*, **1987**, 2, 1, 1–124.
- [58] K. M. Vanden Bussche and G. F. Froment, "A Steady-State Kinetic Model for Methanol Synthesis and the Water Gas Shift Reaction on a Commercial Cu/ZnO/Al₂O₃ Catalyst," *J. Catal.*, **1996**, 161, 1, 1–10.
- [59] G. C. Chinchin, P. J. Denny, D. G. Parker, M. S. Spencer, and D. A. Whan, "Mechanism of methanol synthesis from CO₂/CO/H₂ mixtures over copper/zinc oxide/alumina catalysts: use of ¹⁴C-labelled reactants," *Appl. Catal.*, **1987**, 30, 2, 333–338.
- [60] G. H. Graaf, E. J. Stamhuis, and A. A. C. M. Beenackers, "Kinetics of low-pressure methanol synthesis," *Chem. Eng. Sci.*, **1988**, 43, 12, 3185–3195.
- [61] K. Kobl, S. Thomas, Y. Zimmermann, K. Parkhomenko, and A. C. Roger, "Power-law kinetics of methanol synthesis from carbon dioxide and hydrogen on copper-zinc oxide catalysts with alumina or zirconia supports," *Catal. Today*, **2016**, 270, 31–42.
- [62] X. Wang, H. Zhang, and W. Li, "In situ IR studies on the mechanism of methanol synthesis from CO/H₂ and CO₂/H₂ over Cu-ZnO-Al₂O₃ catalyst," *Korean J. Chem. Eng.*, **2010**, 27, 4, 1093–1098.
- [63] B. Stefansson, "CO₂-to-methanol: Nordic technology with global application," **2017**.
- [64] Dias, CG, Duarte, AM, Ibanez, AD, Rodrigues, DB, Barros, DP, Soares, JD, Perin, JP, Santos, ND, Paiva, PM, Gutiérrez, MG, "<https://www.sdte.ca/fr/juergen-puetter-president-aeolis-wind-power-et-blue-fuel-energy>," *Rev Esc Enferm USP*, **2013**, 47, 6, 1426–1430.
- [65] 2018 CORPORATION, CANADIAN METHANOL, "<http://www.canadianmethanol.com/>" (visité le 10 juin 2018) .
- [66] S. Kattel, B. Yan, J. G. Chen, and P. Liu, "CO₂ hydrogenation on Pt, Pt/SiO₂ and Pt/TiO₂: Importance of synergy between Pt and oxide support," *J. Catal.*, **2016**, 343, 115–126.
- [67] L. I. Fan and T. Oc, "DEVELOPMENT OF ACTIVE AND STABLE SUPPORTED NOBLE METAL CATALYSTS FOR HYDROGENATION OF CARBON DIOXIDE TO METHANOL a," **1995**, 36, 6, 633–636.
- [68] Y. Hartadi, D. Widmann, and R. J. Behm, "Methanol synthesis: Via CO₂ hydrogenation over a Au/ZnO catalyst: An isotope labelling study on the role of CO in the reaction process," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2016**, 18, 16, 10781–10791.
- [69] H. Sakurai and M. Haruta, "Synergism in methanol synthesis from carbon dioxide over gold catalysts supported on metal oxides," **1996**, 29, 361–365.
- [70] S. Sugawa, K. Sayama, K. Okabe, and H. Arakawa, "Methanol synthesis from CO₂ and H₂ over silver catalyst," *Energy Convers. Manag.*, **1995**, 36, 6–9, 665–668.
- [71] D. Shanshan, Y., Haiyan, G., Peng, W., Hui, L., Xiaopeng, W., Wei, S., Yuhan, "A review of research progress on heterogeneous catalysts for methanol synthesis from carbon dioxide hydrogenation," *Catal. Today*, **2018**.
- [72] A. R. Richard and M. Fan, "Low-Pressure Hydrogenation of CO₂ to CH₃OH Using Ni-In-Al/SiO₂ Catalyst Synthesized via a Phyllosilicate Precursor," *ACS Catal.*, **2017**, 7, 9, 5679–5692.
- [73] C. A. Huff and M. S. Sanford, "Cascade Catalysis for the Homogeneous Hydrogenation of CO₂ to Methanol," *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 45, 18122–18125.
- [74] Zhang, Y., Zhong, L., Wang, H. Gao, P., Li, X., Xiao, S., Ding, G., Wei, W., Sun, Y., "Catalytic performance of spray-dried Cu/ZnO/Al₂O₃/ZrO₂ catalysts for slurry methanol synthesis from CO₂ hydrogenation," *J. CO₂ Util.*, **2016**, 15, 72–82.
- [75] F. Arena, K. Barbera, G. Italiano, G. Bonura, L. Spadaro, and F. Frusteri, "Synthesis,

Bibliographie

- characterization and activity pattern of Cu–ZnO/ZrO₂ catalysts in the hydrogenation of carbon dioxide to methanol," *J. Catal.*, **2007**, *249*, 2, 185–194.
- [76] S. Fujita, Y. Kanamori, A. M. Satriyo, and N. Takezawa, "Methanol synthesis from CO₂ over Cu/ZnO catalysts prepared from various coprecipitated precursors," *Catal. Today*, **1998**, *45*, 1–4, 241–244.
- [77] Y. F. Zhao, Y. Yang, C. Mims, C. H. F. Peden, J. Li, and D. Mei, "Insight into methanol synthesis from CO₂ hydrogenation on Cu(111): Complex reaction network and the effects of H₂O," *J. Catal.*, **2011**, *281*, 2, 199–211.
- [78] F. Arena, G. Italiano, K. Barbera, G. Bonura, L. Spadaro, and F. Frusteri, "Basic evidences for methanol-synthesis catalyst design," *Catal. Today*, **2009**, *143*, 1–2, 80–85.
- [79] Y. Choi, K. Futagami, T. Fujitani, and J. Nakamura, "Role of ZnO in Cu/ZnO methanol synthesis catalysts - morphology effect or active site model?," *Appl. Catal. A Gen.*, **2001**, *208*, 1–2, 163–167.
- [80] Behrens, M., Studt, F., Kasatkin, I., Kühl, S., Hävecker, M., Abild-pedersen, F., Zander, S., Girgsdies, F., Kurr, P., Kniep, B., Tovar, M., Fischer, R. W, Nørskov, J. K, Schlögl, R. "Industrial Catalysts," *Science (80-.)*, **2012**, *759*, 893–898.
- [81] T. Fujitani and J. Nakamura, "The chemical modification seen in the Cu / ZnO methanol synthesis catalysts," **2000**, *191*, 111–129.
- [82] M. Behrens, "Meso- and nano-structuring of industrial Cu/ZnO/(Al₂O₃) catalysts," *J. Catal.*, **2009**, *267*, 1, 24–29.
- [83] M. Behrens, "Promoting the Synthesis of Methanol: Understanding the Requirements for an Industrial Catalyst for the Conversion of CO₂," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, **2016**, *55*, 48, 14906–14908.
- [84] S. Kuld, C. Conradsen, P. G. Moses, I. Chorkendorff, and J. Sehested, "Quantification of zinc atoms in a surface alloy on copper in an industrial-type methanol synthesis catalyst," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, **2014**, *53*, 23, 5941–5945.
- [85] Z. Xu, Z. Qian, L. Mao, K. Tanabe, and H. Hattori, "Methanol synthesis from CO₂ and H₂ over CuO-ZnO catalysts combined with metal oxides under 13 atm pressure," *Bulletin of Chemical Society Japan*, **1991**, *64*, 658–1663.
- [86] Martin, O., Martín, A. J, Mondelli, C., Mitchell, S., Segawa, T. F, Hauert, R., Drouilly, C., Curulla-Ferré, D., Pérez-Ramírez, J., "Indium Oxide as a Superior Catalyst for Methanol Synthesis by CO₂ Hydrogenation.," *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2016**, 6261–6265.
- [87] Frei, M. S., Capdevila-Cortada, M., García-Muelas, R., Mondelli, C., López, N., Stewart, J. A., Curulla Ferré, D., Pérez-Ramírez, J., "Mechanism and microkinetics of methanol synthesis via CO₂ hydrogenation on indium oxide," *J. Catal.*, **2018**, *361*, 313–321.
- [88] Y. Matsumura and H. Ishibe, "Effect of zirconium oxide added to Cu/ZnO catalyst for steam reforming of methanol to hydrogen," *J. Mol. Catal. A Chem.*, **2011**, *345*, 1–2, 44–53.
- [89] Ro, Insoo, Liu, Yifei, Ball, Madelyn R., Jackson, D. H. K., Chada, J., Sener, C., Kuech, T. F., Madon, R. J., Huber, G. W., Dumesic, J. A., "Role of the Cu-ZrO₂ Interfacial Sites for Conversion of Ethanol to Ethyl Acetate and Synthesis of Methanol from CO₂ and H₂," *ACS Catal.*, **2016**, *6*, 10, 7040–7050.
- [90] R. A. Koeppel and A. Baiker, "Copper / zirconia catalysts for the synthesis of methanol from carbon dioxide Influence of preparation variables on structural and catalytic properties of catalysts," **1992**, *84*, 77–102.

- [91] Arena, F., Italiano, G., Barbera, K., Bordiga, S., Bonura, G., Spadaro, L., Frusteri, F., "Solid-state interactions, adsorption sites and functionality of Cu-ZnO/ZrO₂ catalysts in the CO₂ hydrogenation to CH₃OH," *Appl. Catal. A Gen.*, **2008**, *350*, 1, 16–23.
- [92] Gao, P., Xie, R., Wang, H., Zhong, L., Xia, L., Zhang, Z., Wei, W., Sun, Y., "Cu/Zn/Al/Zr catalysts via phase-pure hydrotalcite-like compounds for methanol synthesis from carbon dioxide," *J. CO₂ Util.*, **2015**, *11*, 41–48.
- [93] A. Le Valant, C. Comminges, C. Tisseraud, C. Canaff, L. Pinard, and Y. Pouilloux, "The Cu-ZnO synergy in methanol synthesis from CO₂, Part 1: Origin of active site explained by experimental studies and a sphere contact quantification model on Cu + ZnO mechanical mixtures," *J. Catal.*, **2015**, *324*, 41–49.
- [94] L. Angelo, K. Kobl, L. M. M. Tejada, Y. Zimmermann, K. Parkhomenko, and A.-C. Roger, "Study of CuZnMOx oxides (M=Al, Zr, Ce, CeZr) for the catalytic hydrogenation of CO₂ into methanol," *Comptes Rendus Chim.*, **2015**, *18*, 3, 250–260.
- [95] P. Mierczynski, T. P. Maniecki, K. Chalupka, W. Maniukiewicz, and W. K. Jozwiak, "Cu/ZnxAl_yOz supported catalysts (ZnO: Al₂O₃=1, 2, 4) for methanol synthesis," *Catal. Today*, **2011**, *176*, 1, 21–27.
- [96] G. Prieto, K. P. de Jong, and P. E. de Jongh, "Towards 'greener' catalyst manufacture: Reduction of wastewater from the preparation of Cu/ZnO/Al₂O₃ methanol synthesis catalysts," *Catal. Today*, **2013**, *215*, 142–151.
- [97] Jeong, Y., Kim, I., Kang, J., Yan, N., Jeong, H., Park, J., Park, J., Jung, J., "Effect of the aging time of the precipitate on the activity of Cu/ZnO catalysts for alcohol-assisted low temperature methanol synthesis," *J. Mol. Catal. A Chem.*, **2016**, *418–419*, 168–174.
- [98] B. V. Farahani, F. H. Rajabi, M. Bahmani, M. Ghelichkhani, and S. Sahebdehfar, "Influence of precipitation conditions on precursor particle size distribution and activity of Cu/ZnO methanol synthesis catalyst," *Appl. Catal. A Gen.*, **2014**, *482*, 237–244.
- [99] Behrens, M., Brennecke, D., Girgsdies, F., Kißner, S., Trunschke, A., Nasrudin, N., Zakaria, S., Idris, N., Hamid, S., Kniep, B., Fischer, R., Busser, W., Muhler, M., Schlögl, R., "Understanding the complexity of a catalyst synthesis: Co-precipitation of mixed Cu,Zn,Al hydroxycarbonate precursors for Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts investigated by titration experiments," *Appl. Catal. A Gen.*, **2011**, *392*, 1–2, 93–102.
- [100] H. Jeong, C. H. Cho, and T. H. Kim, "Effect of Zr and pH in the preparation of Cu/ZnO catalysts for the methanol synthesis by CO₂ hydrogenation," *React. Kinet. Mech. Catal.*, **2012**, *106*, 2, 435–443.
- [101] Y.-W. Suh and H.-K. Rhee, "Optimum Washing Conditions for the Preparation of Cu/ZnO/ZrO₂ for Methanol Synthesis from CO Hydrogenation : Effects of Residual Sodium," *Korean J. Chem. Eng.*, **2002**, *19*, 1, 17–19.
- [102] K.-W. Jun, W.-J. Shen, K. S. R. Rao, and K.-W. Lee, "Residual sodium effect on the catalytic activity of Cu/ZnO/Al₂O₃ in methanol synthesis from CO₂ hydrogenation," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. **1998**, *174*, 231–238.
- [103] L. Angelo, "Développement de catalyseurs pour la synthèse de méthanol produit par hydrogénation de CO₂ - Thèse de doctorat," **2015**, 1–198.
- [104] C. L. Carnes and K. J. Klabunde, "The catalytic methanol synthesis over nanoparticle metal oxide catalysts," *J. Mol. Catal. A Chem.* **2003**, *194*, 1–2, 227–236.
- [105] X. Guo, D. Mao, G. Lu, S. Wang, and G. Wu, "Glycine–nitrate combustion synthesis of CuO–ZnO–

Bibliographie

- ZrO₂ catalysts for methanol synthesis from CO₂ hydrogenation," *J. Catal.*, **2010**, 271, 2, 178–185.
- [106] O. Gasoline, "Le Diméthyl Ether (DME) , une source d' énergie pour demain," **2004**.
- [107] C. Arcoumanis, C. Bae, R. Crookes, and E. Kinoshita, "The potential of di-methyl ether (DME) as an alternative fuel for compression-ignition engines: A review," *Fuel*, **2008**, 87, 7, 1014–1030.
- [108] L. Xinling and H. Zhen, "Emission reduction potential of using gas-to-liquid and dimethyl ether fuels on a turbocharged diesel engine," *Sci. Total Environ.*, **2009**, 407, 7, 2234–2244.
- [109] K. Kakinuma, N. Hirayama, A. Iiyama, M. Watanabe, and M. Uchida, "Electrochemical oxidation of hydrolyzed poly-oxymethylene-dimethylether by Pt and PtRu catalysts on Ta-doped SnO₂ supports for direct oxidation fuel cells," *J. Electrochem. Soc.*, **2017**, 164, 12, 1226–1233.
- [110] Q. Zhang, W. Wang, Z. Zhang, Y. Han, and Y. Tan, "Low-Temperature Oxidation of Dimethyl Ether to Polyoxymethylene Dimethyl Ethers over CNT-Supported Rhenium Catalyst," *Catalysts*, **2016**, 6, 3, 43.
- [111] Witoon, T., Permsirivanich, T., Kanjanasontorn, N., Akkaraphataworn, C., Seubsai, A., Faungnawakij, K., Warakulwit, C., Chareonpanich, M., Limtrakul, J. "Direct synthesis of dimethyl ether from CO₂ hydrogenation over Cu–ZnO–ZrO₂/SO₄²⁻–ZrO₂ hybrid catalysts: effects of sulfur-to-zirconia ratios," *Catal. Sci. Technol.*, **2015**, 5, 4, 2347–2357.
- [112] F. Frusteri, M. Cordaro, C. Cannilla, and G. Bonura, "Multifunctionality of Cu–ZnO–ZrO₂/H-ZSM5 catalysts for the one-step CO₂-to-DME hydrogenation reaction," *Appl. Catal. B Environ.*, **2015**, 162, 57–65.
- [113] A. R. Keshavarz, M. Rezaei, and F. Yaripour, "Nanocrystalline gamma-alumina: A highly active catalyst for dimethyl ether synthesis," *Powder Technol.*, **2010**, 199, 2, 176–179.
- [114] M. Stiefel, R. Ahmad, U. Arnold, and M. Döring, "Direct synthesis of dimethyl ether from carbon-monoxide-rich synthesis gas: Influence of dehydration catalysts and operating conditions," *Fuel Process. Technol.*, **2011**, 92, 8, 1466–1474.
- [115] Z. Azizi, M. Rezaeimanesh, T. Tohidian, and M. R. Rahimpour, "Dimethyl ether: A review of technologies and production challenges," *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, **2014**, 82, 150–172.
- [116] D. Mao, W. Yang, J. Xia, B. Zhang, and G. Lu, "The direct synthesis of dimethyl ether from syngas over hybrid catalysts with sulfate-modified γ -alumina as methanol dehydration components," *J. Mol. Catal. A Chem.*, **2006**, 250, 1–2, 138–144.
- [117] Z. Hosseini, M. Taghizadeh, and F. Yaripour, "Synthesis of nanocrystalline γ -Al₂O₃ by sol-gel and precipitation methods for methanol dehydration to dimethyl ether," *J. Nat. Gas Chem.*, **2011**, 20, 2, 128–134.
- [118] S. Hosseini, M. Taghizadeh, and A. Eliassi, "Optimization of hydrothermal synthesis of H-ZSM-5 zeolite for dehydration of methanol to dimethyl ether using full factorial design," *J. Nat. Gas Chem.*, **2012**, 21, 3, 344–351.
- [119] Xiong, F., Yu, Y., Wu, Z., Sun, G., Ding, L., Jin, Y., Gong, X., Huang, W., "Methanol Conversion into Dimethyl Ether on the Anatase TiO₂(001) Surface," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, **2016**, 55, 2, 623–628.
- [120] Jiang Q, "Synthèse directe de diméthyléther à partir de CO₂/H₂ - Thèse de doctorat," **2017** 1–150.
- [121] R. Anand, R. Maheswari, and U. Hanefeld, "Catalytic properties of the novel mesoporous aluminosilicate AlTUD-1," *J. Catal.*, **2006**, 242, 1, 82–91.

- [122] Z. Shan, J. C. Jansen, W. Zhou, and T. Maschmeyer, "A1-TUD-1, stable mesoporous aluminas with high surface areas," *Appl. Catal. A Gen.*, **2003**, *54*, 2, 339–343.
- [123] C. Simons, U. Hanefeld, I. W. C. E. Arends, R. A. Sheldon, and T. Maschmeyer, "Noncovalent anchoring of asymmetric hydrogenation catalysts on a new mesoporous aluminosilicate: Application and solvent effects," *Chem. - A Eur. J.*, **2004**, *10*, 22, 5829–5835.
- [124] A. M. Bahmanpour, F. Héroguel, C. J. Baranowski, J. S. Luterbacher, and O. Kröcher, "Selective synthesis of dimethyl ether on eco-friendly K10 montmorillonite clay," *Appl. Catal. A Gen.*, **2018**, *560*, 165–170.
- [125] D. Mao, W. Yang, J. Xia, B. Zhang, Q. Song, and Q. Chen, "Highly effective hybrid catalyst for the direct synthesis of dimethyl ether from syngas with magnesium oxide-modified HZSM-5 as a dehydration component," *J. Catal.*, **2005**, *230*, 1, 140–149.
- [126] C. Ortega, M. Rezaei, V. Hessel, and G. Kolb, "Methanol to dimethyl ether conversion over a ZSM-5 catalyst: Intrinsic kinetic study on an external recycle reactor," *Chem. Eng. J.*, **2018**, *347*, 741–753.
- [127] M. Rutkowska, D. Macina, N. Mirocha-Kubień, Z. Piwowarska, and L. Chmielarz, "Hierarchically structured ZSM-5 obtained by desilication as new catalyst for DME synthesis from methanol," *Appl. Catal. B Environ.*, **2015**, *174–175*, 336–343.
- [128] Xiong, Fe. Yu, Y., Wu, Z., Sun, G., Ding, L., Jin, Y., Gong, X., Huang, W. "Engineering zeolites for catalytic cracking to light olefins," *ACS Catal.*, **2017**, *7*, 10, 6542–6566.
- [129] Losch, P., Pinar, A.B., Willinger, M. G., Soukup, Ka., Chavan, Sa., Vincent, B., Pale, P., Louis, B., "H-ZSM-5 zeolite model crystals: Structure-diffusion-activity relationship in methanol-to-olefins catalysis," *J. Catal.*, **2017**, *345*, 11–23.
- [130] Zeng, C., Sun, J., Yang, G., Ooki, I., Hayashi, K., Yoneyama, Y., Taguchi, A., Abe, T., Tsubaki, N., "Highly selective and multifunctional Cu/ZnO/Zeolite catalyst for one-step dimethyl ether synthesis: Preparing catalyst by bimetallic physical sputtering," *Fuel*, **2013**, *112*, 140–144.
- [131] R. Khoshbin and M. Haghighi, "Direct syngas to DME as a clean fuel: The beneficial use of ultrasound for the preparation of CuO-ZnO-Al₂O₃/HZSM-5 nanocatalyst," *Chem. Eng. Res. Des.*, **2013**, *91*, 6, 1111–1122.
- [132] Y. Wang, W. Wang, Y. Chen, J. Ma, and R. Li, "Synthesis of dimethyl ether from syngas over core-shell structure catalyst CuO-ZnO-Al₂O₃ at SiO₂-Al₂O₃," *Chem. Eng. J.*, **2014**, *250*, 248–256.
- [133] K. KOBL, "Aspects mécanistiques et cinétiques de la production catalytique de méthanol à partir de CO₂/H₂ - thèse de doctorat," **2015**, 1-157.

CHAPITRE 2

- [94] L. Angelo, K. Kobl, L. M. M. Tejada, Y. Zimmermann, K. Parkhomenko, and A.-C. Roger, "Study of CuZnMO_x oxides (M=Al, Zr, Ce, CeZr) for the catalytic hydrogenation of CO₂ into methanol," *Comptes Rendus Chim.*, **2015**, *18*, 3, 250–260.
- [96] G. Prieto, K. P. de Jong, and P. E. de Jongh, "Towards 'greener' catalyst manufacture: Reduction of wastewater from the preparation of Cu/ZnO/Al₂O₃ methanol synthesis catalysts," *Catal. Today*, **2013**, *215*, 142–151.
- [99] Behrens, M., Brennecke, D., Girgsdies, F., Kißner, S., Trunschke, An., Nasrudin, N., Zakaria, S., Idris, N., Hamid, S., Kniep, B., Fischer, R., Busser, W., Muhler, M., Schlögl, R., "Understanding the

Bibliographie

- complexity of a catalyst synthesis: Co-precipitation of mixed Cu,Zn,Al hydroxycarbonate precursors for Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts investigated by titration experiments," *Appl. Catal. A Gen.*, **2011**, 392, 1–2, 93–102.
- [101] Y.-W. Suh and H.-K. Rhee, "Optimum Washing Conditions for the Preparation of Cu/ZnO/ZrO₂ for Methanol Synthesis from CO Hydrogenation : Effects of Residual Sodium," *Korean J. Chem. Eng.*, 2002, 19, 1, 17–19.
- [102] K.-W. Jun, W.-J. Shen, K. S. R. Rao, and K.-W. Lee, "Residual sodium effect on the catalytic activity of Cu/ZnO/Al₂O₃ in methanol synthesis from CO₂ hydrogenation," *Appl. Catal. A Gen.*, **1998**, 174, 231–238.
- [134] F. Arena, R. Giovenco, T. Torre, A. Venuto, and A. Parmaliana, "Activity and resistance to leaching of Cu-based catalysts in the wet oxidation of phenol," *Appl. Catal. B Environ.*, **2003**, 45, 1, 51–62.
- [135] G. Bonura, F. Arena, G. Mezzatesta, C. Cannilla, L. Spadaro, and F. Frusteri, "Role of the ceria promoter and carrier on the functionality of Cu-based catalysts in the CO₂-to-methanol hydrogenation reaction," *Catal. Today*, **2011**, 171, 1, 251–256.
- [136] W.A:Dietz, "Response factors for gas chromatographic analyses.pdf," *Journal of Gas Chromatography*. **1966**, 1–4.
- [137] Handbook of chemistry and physics, **1967**, 47.

CHAPITRE 3

- [100] H. Jeong, C. H. Cho, and T. H. Kim, "Effect of Zr and pH in the preparation of Cu/ZnO catalysts for the methanol synthesis by CO₂ hydrogenation," *React. Kinet. Mech. Catal.*, **2012**, 106, 2, 435–443.
- [137] "Handbook of chemistry and physics, **1967**, 47.
- [138] C. Serra, N. Berton, M. Bouquey, L. Prat, and G. Hadziioannou, "A predictive approach of the influence of the operating parameters on the size of polymer particles synthesized in a simplified microfluidic system," *Langmuir*, **2007**, 23, 14, 7745–7750.
- [139] M. Bouquey, C. Serra, N. Berton, L. Prat, and G. Hadziioannou, "Microfluidic synthesis and assembly of reactive polymer beads to form new structured polymer materials," *Chem. Eng. J.*, **2007**, 135, 1, 93–98.
- [140] F. Bally, C. A. Serra, V. Hessel, and G. Hadziioannou, "Micromixer-assisted polymerization processes," *Chem. Eng. Sci.*, **2011**, 66, 7, 1449–1462.
- [141] Y.-T. Yang, J. Wei, X. Li, L.-J. Wu, Z.-Q. Chang, and C. a. Serra, "A side-by-side capillaries-based microfluidic system for synthesizing size- and morphology-controlled magnetic anisotropy janus beads," *Adv. Powder Technol.*, **2015**, 26, 1, 156–162.

CHAPITRE 4

- [86] Martin, O., Martín, A. J., Mondelli, C., Mitchell, S., Segawa, T. F., Hauert, R., Drouilly, C., Curulla-Ferré, D., Pérez-Ramírez, J., "Indium Oxide as a Superior Catalyst for Methanol Synthesis by CO₂ Hydrogenation," *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2016**, 6261–6265.
- [101] Y.-W. Suh and H.-K. Rhee, "Optimum Washing Conditions for the Preparation of Cu/ZnO/ZrO₂ for Methanol Synthesis from CO Hydrogenation : Effects of Residual Sodium," *Korean J. Chem. Eng.*, **2002**, *19*, 1, 17–19.
- [102] K.-W. Jun, W.-J. Shen, K. S. R. Rao, and K.-W. Lee, "Residual sodium effect on the catalytic activity of Cu/ZnO/Al₂O₃ in methanol synthesis from CO₂ hydrogenation," *Appl. Catal. A Gen.*, **1998**, *174*, 231–238.
- [142] Philippot, G., Jensen, K., Christensen, M., Elissalde, C., Maglione, M., Iversen, B., Aymonier, C. "Coupling in situ synchrotron radiation with ex situ spectroscopy characterizations to study the formation of Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ nanoparticles in supercritical fluids," *J. Supercrit. Fluids*, **2014**, *87*, 111–117.
- [143] G. Philippot, C. Elissalde, M. Maglione, and C. Aymonier, "Supercritical fluid technology: A reliable process for high quality BaTiO₃ based nanomaterials," *Adv. Powder Technol.*, **2014**, *25*, 5, 1415–1429.
- [144] M. Saito, T. Fujitani, M. Takeuchi, and T. Watanabe, "Development of copper/zinc oxide-based multicomponent catalysts for methanol synthesis from carbon dioxide and hydrogen," **1996**, *138*, 311–318.
- [145] M. Saito, "R&D activities in Japan on methanol synthesis from CO₂ and H₂," *Catal. Surv. from Asia* **2.2**, **1998**, *2*, 175–184.
- [146] Słoczyński, J., Grabowski, R., Kozłowska, A., Olszewski, P., Stoch, J., Skrzypek, J. Lachowska, M. "Catalytic activity of the M/(3ZnO·ZrO₂) system (M = Cu, Ag, Au) in the hydrogenation of CO₂ to methanol," *Appl. Catal. A Gen.*, **2004**, *278*, 1, 11–23.
- [147] G. Bonura, M. Cordaro, C. Cannilla, F. Arena, and F. Frusteri, "The changing nature of the active site of Cu-Zn-Zr catalysts for the CO₂ hydrogenation reaction to methanol," *Appl. Catal. B Environ.*, **2014**, *152–153*, 152–161.
- [148] Witton, T., Numpilai, T., Phongamwong, T., Donphai, W., Boonyuen, C., Warakulwit, C., Chareonpanich, M., Limtrakul, J., "Enhanced activity, selectivity and stability of a CuO-ZnO-ZrO₂ catalyst by adding graphene oxide for CO₂ hydrogenation to methanol," *Chem. Eng. J.*, **2018**, *334*, 1781–1791.
- [149] X. L. Liang, X. Dong, G. D. Lin, and H. Bin Zhang, "Carbon nanotube-supported Pd-ZnO catalyst for hydrogenation of CO₂ to methanol," *Appl. Catal. B Environ.*, **2009**, *88*, 3–4, 315–322.

CHAPITRE 5

- [112] F. Frusteri, M. Cordaro, C. Cannilla, and G. Bonura, "Multifunctionality of Cu-ZnO-ZrO₂/H-ZSM5 catalysts for the one-step CO₂-to-DME hydrogenation reaction," *Appl. Catal. B Environ.*, **2015**, *162*, 57–65.

Bibliographie

- [150] Bonura, G., Cordaro, M., Cannilla, C., Mezzapica, A., Spadaro, L., Arena, F., Frusteri, F., "Catalytic behaviour of a bifunctional system for the one step synthesis of DME by CO₂ hydrogenation," *Catal. Today*, vol. **2014**, 228, 51–57.
- [151] P. Losch, "Synthesis and Characterisation of Zeolites, their Application in Catalysis and Subsequent Rationalisation Methanol-To-Olefins (MTO) Process with Designed ZSM-5 Zeolites - thèse de doctorat," **2016**.
- [152] P. Losch, M. Boltz, B. Louis, S. Chavan, and U. Olsbye, "Catalyst optimization for enhanced propylene formation in the methanol-to-olefins reaction," *Comptes Rendus Chim.*, **2015**, 18, 3, 330–335.
- [153] J. Arichi and B. Louis, "Toward microscopic design of zeolite crystals: Advantages of the fluoride-mediated synthesis," *Cryst. Growth Des.*, **2008**, 8, 11, 3999–4005.
- [154] G. L. Woolery and G. H. Kuehl, "On the nature of framework Brønsted and Lewis acid sites in ZSM-5," *Zeolites*, vol. 19, no. 4, pp. 288–296, 1997.
- [155] G. Bonura, M. Cordaro, L. Spadaro, C. Cannilla, F. Arena, and F. Frusteri, "Hybrid Cu-ZnO-ZrO₂/H-ZSM5 system for the direct synthesis of DME by CO₂ hydrogenation," *Appl. Catal. B Environ.*, **2013**, 140–141, 16–24.
- [156] L. Rodríguez-González, F. Hermes, M. Bertmer, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, and U. Simon, "The acid properties of H-ZSM-5 as studied by NH₃-TPD and ²⁷Al-MAS-NMR spectroscopy," *Appl. Catal. A Gen.*, **2007**, 328, 2, 174–182.
- [157] S. Telalović, S. K. Karmee, A. Ramanathan, and U. Hanefeld, "Al-TUD-1: Introducing tetrahedral aluminium," *J. Mol. Catal. A Chem.*, **2013**, 368–369, 88–94.
- [158] K. McBride, T. Turek, and R. Güttel, "Direct dimethyl ether synthesis by spatial patterned catalyst arrangement: A modeling and simulation study," *AIChE J.*, **2012**.
- [159] T. Witton, P. Kidkhunthod, M. Chareonpanich, and J. Limtrakul, "Direct synthesis of dimethyl ether from CO₂ and H₂ over novel bifunctional catalysts containing CuO-ZnO-ZrO₂ catalyst admixed with WO_x/ZrO₂ catalysts," *Chem. Eng. J.*, **2018**, 348, 713–722.
- [160] Bonura, G., Frusteri, F., Cannilla, C., Drago Ferrante, G., Aloise, A., Catizzone, E., Migliori, M., Giordano, G. "Catalytic features of CuZnZr-zeolite hybrid systems for the direct CO₂-to-DME hydrogenation reaction," *Catal. Today*, **2016**, 277, 48–54.

Développement et optimisation de catalyseurs à base de cuivre pour la synthèse de méthanol et de diméthyléther à partir de CO₂

Résumé

Diminuer les émissions de CO₂, principal gaz à effet de serre, constitue un des enjeux majeurs de notre ère actuelle. De nombreuses mesures existent déjà mais sont encore insuffisantes. C'est dans ce cadre que le projet ANR DIGAS a vu le jour. Durant ces travaux, des matériaux catalytiques composés de CuO/ZnO/ZrO₂ ont été développés par coprécipitation classique et ont été testés sous une pression de 50 bar pour la synthèse de méthanol à partir de l'hydrogénation de CO₂. Ces catalyseurs ont ensuite été optimisés à l'aide d'un système développé au laboratoire : la synthèse microfluidique en continu. Elle a permis de rendre les catalyseurs plus homogènes et ainsi plus efficaces. Le catalyseur le plus performant a, par la suite, été couplé à un catalyseur acide, une zéolithe ZSM5, pour permettre la synthèse directe de diméthyléther (DME) à partir de l'hydrogénation de CO₂. Dans le cas de la synthèse de méthanol ainsi que pour la synthèse de DME, les catalyseurs développés sont compétitifs et plus performants que les catalyseurs actuellement sur le marché.

Mots clés : catalyse hétérogène, CO₂, hydrogénation, méthanol, diméthyléther

Résumé en anglais

Reducing CO₂ emissions, the main greenhouse gas, is one of the major challenges of our current era. Many measures already exist but are still insufficient. It is in this context that the ANR project called DIGAS was funded. During this work, catalytic materials composed of CuO/ZnO/ZrO₂ were developed by classical coprecipitation and tested under a pressure of 50 bar for the methanol synthesis from CO₂ hydrogenation. Then, these catalysts were optimized using a system developed in the laboratory: microfluidic continuous synthesis. It has made the catalysts more homogeneous and thus more efficient. The most efficient catalyst was subsequently coupled to a ZSM5 zeolite to allow direct dimethyl ether (DME) synthesis from the CO₂ hydrogenation. In the case of methanol as well as for DME synthesis, the developed catalysts are competitive and more efficient than the catalysts currently on the market.

Key words: heterogeneous catalysis, CO₂, hydrogenation, methanol, dimethyl ether