



HAL
open science

Aspects mécanistiques et cinétiques de la production catalytique de méthanol à partir de CO₂/H₂

Kilian Kobl

► **To cite this version:**

Kilian Kobl. Aspects mécanistiques et cinétiques de la production catalytique de méthanol à partir de CO₂/H₂. Catalyse. Université de Strasbourg, 2015. Français. NNT : 2015STRAF023 . tel-01276279

HAL Id: tel-01276279

<https://theses.hal.science/tel-01276279>

Submitted on 19 Feb 2016

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

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

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

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

THÈSE présentée par :

Kilian KOBL

soutenue le : 27 mai 2015

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

Discipline/ Spécialité : Chimie / Catalyse hétérogène

**Aspects mécanistiques et cinétiques
de la production catalytique de méthanol
à partir de CO₂/H₂**

THÈSE dirigée par :

Mme ROGER Anne-Cécile

Professeur, ICPEES – Université de Strasbourg

RAPPORTEURS :

M. COMMENGE Jean-Marc

Professeur, ENSIC – Université de Lorraine

M. MIRODATOS Claude

Directeur de recherche, IRCELYON – Université Lyon 1

AUTRES MEMBRES DU JURY :

M. DATURI Marco

Professeur, LCS – Université de Caen

Mme ERNST Barbara

Professeur, ECPM – Université de Strasbourg

MEMBRE INVITÉ :

Mme PARKHOMENKO Ksénia

Chargée de recherche, ICPEES – Strasbourg
Co-encadrante

Aspects mécanistiques et cinétiques
de la production catalytique de méthanol
à partir de CO₂/H₂

Kilian Kobl

2015

Table des matières

Table des matières	i
Liste des figures	v
Liste des tableaux	ix
Remerciements	xi
Structure du manuscrit	xiii
I Introduction générale	1
1 Les défis liés à l'énergie	3
1.1 Tendances du secteur énergétique	3
1.2 Émissions de CO ₂ et changement climatique	4
1.3 La transition énergétique	5
1.3.1 La venue de nouvelles sources d'énergie	5
1.3.2 Équilibre entre l'offre et la demande en électricité	5
1.3.3 La réorganisation du réseau électrique	6
1.3.4 Stockage d'électricité	7
1.4 Valorisation de CO ₂	8
1.5 Le projet VItESSE2	9
2 La synthèse de méthanol	11
2.1 Utilisation du méthanol	11
2.1.1 Panorama de l'industrie du méthanol	11
2.1.2 Intermédiaire chimique	12
2.1.3 Carburant et industrie automobile	12
2.1.3.1 Utilisation directe	12
2.1.3.2 Production de biodiesel	13
2.1.3.3 Transformation en diméthyléther	13
2.1.3.4 Methanol to olefins	13
2.1.3.5 Methanol to gasoline	14

2.1.4	L'idée d'une « économie au méthanol »	14
2.2	Réactions impliquées	15
2.2.1	Synthèse de méthanol	15
2.2.2	Réaction inverse du gaz à l'eau	15
2.2.3	Autres réactions	15
2.2.4	Considérations thermodynamiques et cinétiques	15
2.3	Catalyseurs	17
2.4	Mécanisme réactionnel	18
3	Objectifs de la thèse	21
II	Cinétique	23
4	Surface de cuivre	25
4.1	Introduction	25
4.1.1	Notions	25
4.1.2	Intérêt et mesure de la surface de cuivre	28
4.2	La chimisorption de N ₂ O	30
4.2.1	Principe de mesure et variantes expérimentales	30
4.2.2	Choix de la variante et mise au point de la méthode	32
4.2.2.1	Caractéristiques de l'appareil de mesure	32
4.2.2.2	Paramètres expérimentaux	33
4.2.2.3	Variante en pulses	35
4.2.2.4	Variante en flux continu	37
4.2.2.5	Bilan	39
4.3	Méthode d'analyse retenue	39
4.3.1	Protocole expérimental	39
4.3.2	Validation de la méthode	40
4.3.2.1	Seuil de quantification	40
4.3.2.2	Fidélité des résultats	41
4.3.3	Application	42
4.4	Conclusion	44
5	Modélisation cinétique	45
5.1	Introduction	46
5.1.1	Revue bibliographique des modèles cinétiques	46
5.1.1.1	Lois de puissance	46
5.1.1.2	Modèles complexes	48
5.1.1.3	Modèles microcinétiques	50
5.1.1.4	Bilan	54
5.1.2	Présentation des modèles cinétiques utilisés pour cette étude	55
5.1.2.1	Loi de puissance	55
5.1.2.2	Modèles complexes	58

5.1.3	Calculs thermodynamiques	60
5.2	Partie expérimentale	63
5.2.1	Catalyseurs	63
5.2.2	Acquisition des données catalytiques	64
5.2.2.1	Montage expérimental	64
5.2.2.2	Mesures analytiques et traitement des données	66
5.2.2.3	Déroulement d'un test catalytique	68
5.2.2.4	Bilan	68
5.2.3	Sources d'erreur et estimation de l'incertitude	69
5.2.4	Vérification de l'absence de limitations de transfert	70
5.3	Résultats du catalyseur avec support classique	73
5.3.1	Tests catalytiques	73
5.3.2	Modèles cinétiques	78
5.3.2.1	Loi de puissance	78
5.3.2.2	Modèle complexe	82
5.4	Résultats du catalyseur avec support zircone	84
5.4.1	Tests catalytiques	84
5.4.2	Modèle cinétique	87
5.5	Conclusion	92
III Mécanisme		95
6 Spectroscopie infrarouge en réflexion diffuse		99
6.1	Introduction	99
6.1.1	Principe de la spectroscopie infrarouge en catalyse hétérogène	99
6.1.2	La spectroscopie infrarouge en réflexion diffuse	101
6.1.2.1	Principe	101
6.1.2.2	Représentation des spectres	103
6.1.2.3	Accessoires optiques et cellules de mesure	104
6.1.3	Caractérisation d'espèces de surface par infrarouge	105
6.1.4	Observation de la réaction <i>in situ</i>	108
6.1.4.1	Études en transmission	108
6.1.4.2	Études en réflexion diffuse	109
6.1.5	Bilan	110
6.2	Mise au point du dispositif expérimental	110
6.2.1	Montage	110
6.2.2	Réglages	112
6.2.2.1	Test sous flux réactionnel à pression atmosphérique	112
6.2.2.2	Dilution de l'échantillon	113
6.2.2.3	Mise en place de l'échantillon	113
6.2.2.4	Choix du détecteur	114
6.2.2.5	Ouverture du diaphragme	115
6.2.2.6	Nombre de scans	115

6.2.2.7	Pureté des gaz	115
6.2.2.8	Purge du banc optique	116
6.2.2.9	Température de l'échantillon	116
6.2.2.10	Direction du flux	116
6.2.2.11	Bilan	117
6.3	Observation de la réaction	117
6.4	Tests d'adsorption	120
6.4.1	Échantillons réduits	121
6.4.2	Dioxyde de carbone	122
6.4.3	Acide formique	124
6.4.3.1	Essai à blanc avec KBr	124
6.4.3.2	Adsorption	125
6.4.3.3	Désorption	132
6.4.3.4	Discussion	138
6.4.4	Méthanol	140
6.4.5	Bilan	143
6.5	Conclusion	143
7	Désorption thermoprogammée	145
7.1	Introduction	145
7.1.1	Principe	145
7.1.2	Travaux antérieurs	147
7.1.2.1	Hydrogène, dioxyde de carbone et monoxyde de carbone	147
7.1.2.2	Acide formique et espèces formiates	148
7.1.2.3	Méthanol et espèces méthoxy	150
7.2	Partie expérimentale	152
7.3	Tests d'adsorption	155
7.3.1	Dioxyde de carbone	156
7.3.2	Acide formique	158
7.3.3	Méthanol	164
7.4	Discussion	169
7.5	Conclusion	174
IV	Conclusion générale	177
8	Conclusions et perspectives	179
	Bibliographie	185

Liste des figures

1.1	Consommation annuelle d'énergie primaire dans le monde par région géographique	3
1.2	Consommation annuelle d'énergie primaire en France par type d'énergie	3
1.3	Émissions annuelles de CO ₂ dans le monde par région géographique .	4
1.4	Émissions annuelles de CO ₂ en France	4
1.5	Historique de la puissance d'électricité produite en France dans une semaine type du 9 au 16 février 2015	6
1.6	Simulation RTE de la puissance d'électricité produite en France pour une semaine type du 5 au 11 février 2030	6
1.7	Évolution comparée du solde des échanges sur la frontière franco-allemande et de la production éolienne et photovoltaïque en Allemagne en une semaine ensoleillée en mars 2014	7
1.8	Caractéristiques de différentes techniques de stockage de l'électricité .	8
1.9	Voies de valorisation de CO ₂	9
1.10	Schéma de fonctionnement global du procédé étudié dans le cadre du projet VITESSE2	10
2.1	L'industrie du méthanol en 2013	12
2.2	Densité énergétique de carburants liquides et gazeux	13
2.3	Schéma simplifié d'un cycle anthropique neutre en carbone utilisant le méthanol comme vecteur énergétique	14
2.4	Enthalpies libres de réaction par mole de CO ₂ /CO pour la réaction du gaz à l'eau, la formation d'alcools, d'hydrocarbures et d'oléfines en fonction de la température	16
2.5	Proposition de mécanisme réactionnel pour la synthèse de méthanol à partir de CO ₂ sur Cu(110)	19
2.6	Proposition de mécanisme réactionnel pour de la synthèse de méthanol à partir de CO ₂ avec la participation du support	19
2.7	Énergies DFT des étapes d'un mécanisme réactionnel intégrant la synthèse de méthanol à partir de CO ₂ et de CO ainsi que la réaction du gaz à l'eau	20
4.1	Schéma d'une particule de cuivre	26
4.2	Illustration du concept de la dispersion. Pour des raison de clarté, les particules sont dessinées cubiques.	27
4.3	Usages de la surface de cuivre	29
4.4	Schéma de l'appareil de chimisorption	32
4.5	Suivi de la chimisorption de pulses de N ₂ O	35
4.6	Détermination du nombre de pulses pour la chimisorption de N ₂ O . . .	36

LISTE DES FIGURES

4.7	Suivi de la chimisorption de N_2O en flux continu	38
4.8	Évolution du signal TCD en fonction de la masse d'échantillon	40
4.9	Production horaire de méthanol de trois catalyseurs CuZZ à iso-conversion	43
5.1	Énergie d'activation pour la synthèse de méthanol sur Cu(111) en fonction de la température pour un rapport $H_2/CO_2/CO$ de 90/5/5 et une pression totale de 50 bar	52
5.2	Énergie d'activation pour la synthèse de méthanol sur Cu(111) en fonction de la pression totale pour un rapport $H_2/CO_2/CO$ de 90/5/5 et une température de 500 K	52
5.3	Ordres partiels de réaction pour la synthèse de méthanol sur Cu(111) en fonction de la température pour un rapport $H_2/CO_2/CO$ de 90/5/5 et une pression totale de 50 bar	52
5.4	Composition molaire à l'équilibre thermodynamique en fonction de la température, à une pression totale de 50 bar et à des pressions partielles d'entrée de CO_2 de 8,9 bar et de H_2 de 34,9 bar	62
5.5	Composition molaire à l'équilibre thermodynamique en fonction de la pression totale, à 210 °C et à rapport H_2/CO_2 constant de 3,9	62
5.6	Composition molaire à l'équilibre thermodynamique en fonction de la pression de H_2 , à 210 °C, à une pression totale de 50 bar et à pression partielle d'entrée de CO_2 de 6,2 bar	62
5.7	Composition molaire à l'équilibre thermodynamique en fonction de la pression de CO_2 , à 210 °C, à une pression totale de 50 bar et à pression partielle d'entrée de H_2 de 24,4 bar	62
5.8	Schéma du montage catalytique	65
5.9	Effet de la température CuZA à $p_{H_2} = 34,9$ bar, $p_{CO_2} = 8,9$ bar, $p = 50$ bar, GHSV = 7800 h ⁻¹	76
5.10	Effet de la pression de H_2 pour CuZA à $T = 210$ °C, $p_{CO_2} = 6,2$ bar, $p = 50$ bar, GHSV = 7800 h ⁻¹	76
5.11	Effet de la pression de CO_2 pour CuZA à $T = 210$ °C, $p_{H_2} = 24,4$ bar, $p = 50$ bar, GHSV = 7800 h ⁻¹	76
5.12	Effet de la pression totale pour CuZA à $T = 210$ °C, $H_2/CO_2 = 3,9$, GHSV = 7800 h ⁻¹	77
5.13	Effet du GHSV pour CuZA à $T = 210$ °C, $p_{H_2} = 34,9$ bar, $p_{CO_2} = 8,9$ bar, $p = 50$ bar	77
5.14	Détermination des énergies d'activation à partir d'un graphe Arrhenius pour le catalyseur CuZA	78
5.15	Détermination des ordres de réaction partiels par rapport à H_2 pour le catalyseur CuZA	79
5.16	Détermination des ordres de réaction partiels par rapport à CO_2 pour le catalyseur CuZA	79
5.17	Détermination du facteur préexponentiel de la réaction de synthèse de méthanol pour le catalyseur CuZA	80

5.18	Détermination du facteur préexponentiel de la réaction inverse du gaz à l'eau pour le catalyseur CuZA	80
5.19	Courbe de parité pour la formation de méthanol sur le catalyseur CuZA	81
5.20	Courbe de parité pour la formation de CO sur le catalyseur CuZA . . .	81
5.21	Effet de la température pour CuZZ à $p_{H_2} = 34,9$ bar, $p_{CO_2} = 8,9$ bar, $p = 50$ bar, GHSV = 7800 h^{-1}	86
5.22	Effet de la pression de H_2 pour CuZZ à $T = 220^\circ\text{C}$, $p_{CO_2} = 6,2$ bar, $p = 50$ bar, GHSV = 7800 h^{-1}	86
5.23	Effet de la pression de CO_2 pour CuZZ à $T = 220^\circ\text{C}$, $p_{H_2} = 24,4$ bar, $p = 50$ bar, GHSV = 7800 h^{-1}	86
5.24	Détermination des énergies d'activation à partir d'un graphe Arrhenius pour le catalyseur CuZZ	89
5.25	Détermination des ordres de réaction partiels par rapport à H_2 pour le catalyseur CuZZ	89
5.26	Détermination des ordres de réaction partiels par rapport à CO_2 pour le catalyseur CuZZ	89
5.27	Détermination du facteur préexponentiel de la réaction de synthèse de méthanol pour le catalyseur CuZZ	90
5.28	Détermination du facteur préexponentiel de la réaction inverse du gaz à l'eau pour le catalyseur CuZZ	90
5.29	Courbe de parité pour la formation de méthanol sur le catalyseur CuZZ	91
5.30	Courbe de parité pour la formation de CO sur le catalyseur CuZZ . . .	91
6.1	Schéma du spectromètre infrarouge Bruker Vertex 70	101
6.2	Illustration des phénomènes optiques selon la technique expérimentale	102
6.3	Accessoires DRIFTS Harrick	105
6.4	Gammes des nombres d'onde pour les bandes caractéristiques d'espèces de surface supposées être impliqué dans le mécanisme de la synthèse de méthanol	107
6.5	Schéma du montage utilisé pour les expériences infrarouge	111
6.6	Spectres DRIFTS du catalyseur CuZA pur sous flux réactionnel à pression atmosphérique en fonction de la température	112
6.7	Influence du type de détecteur sur la qualité des spectres	114
6.8	Influence de l'ouverture du diaphragme sur la qualité des spectres . . .	114
6.9	Différentes directions des flux de gaz dans la cellule DRIFTS possibles	117
6.10	Spectres DRIFT du catalyseur CuZA sous flux réactionnel H_2/CO_2 en fonction de la pression et de la température	118
6.11	Spectres DRIFT du catalyseur A sous flux réactionnel H_2/CO_2 en fonction de la pression et de la température	119
6.12	Spectres DRIFT des catalyseurs et supports réduits sous flux d'He à 100°C	121
6.13	Spectres DRIFT après adsorption de CO_2 à 100°C sur les catalyseurs et supports classiques	123

LISTE DES FIGURES

6.14 Spectres DRIFT après adsorption de CO ₂ à 100 °C sur les catalyseurs et supports modifiés	123
6.15 Spectres DRIFT à 100 °C d'un blanc avec KBr (a) pendant l'admission d'acide formique, (b) 1 h après admission d'acide formique et purge sous flux d'He, (c) spectre b dont l'échelle d'absorbance a été multipliée par 10.	124
6.16 Spectres DRIFT après adsorption d'acide formique à 100 °C sur (a) catalyseur A, (b) catalyseur B, (c) catalyseur CuZA, (d) support ZA. . .	126
6.17 Spectres DRIFT après adsorption d'acide formique à 100 °C sur (a) catalyseur CuZZ, (b) support ZZ, (c) catalyseur CuZC, (d) support ZC.	129
6.18 TPD d'acide formique du catalyseur A sous flux d'He suivie par DRIFTS	132
6.19 TPD d'acide formique du catalyseur B sous flux d'He suivie par DRIFTS	132
6.20 TPD d'acide formique du catalyseur CuZA sous flux d'He suivie par DRIFTS	133
6.21 TPD d'acide formique du support ZA sous flux d'He suivie par DRIFTS	133
6.22 TPD d'acide formique du catalyseur CuZZ sous flux d'He suivie par DRIFTS	134
6.23 TPD d'acide formique du support ZZ sous flux d'He suivie par DRIFTS	134
6.24 TPD d'acide formique du catalyseur CuZC sous flux d'He suivie par DRIFTS	135
6.25 TPD d'acide formique du support ZC sous flux d'He suivie par DRIFTS	135
6.26 Tracés MS de la désorption d'acide formique pour A et B	136
6.27 Tracés MS de la désorption d'acide formique pour CuZA et ZA	136
6.28 Tracés MS de la désorption d'acide formique pour CuZZ et ZZ	137
6.29 Tracés MS de la désorption d'acide formique pour CuZC et ZC	137
6.30 Spectres DRIFT après adsorption de méthanol sur les catalyseurs et supports classiques à 100 °C et purge sous He	141
6.31 Spectres DRIFT après adsorption de méthanol sur les catalyseurs et supports modifiés à 100 °C et purge sous He	141
7.1 Produits observés pour l'oxydation du méthanol en fonction des propriétés acido-basiques	146
7.2 Sites acido-basiques dans une proposition de mécanisme réactionnel pour la synthèse de méthanol	146
7.3 Schéma du montage TPD	153
7.4 TPD de CO ₂	157
7.5 TPD d'acide formique du catalyseur A	159
7.6 TPD d'acide formique du catalyseur B	159
7.7 TPD d'acide formique du support ZA	160
7.8 TPD d'acide formique du catalyseur CuZA	160
7.9 TPD d'acide formique du support ZZ	161
7.10 TPD d'acide formique du catalyseur CuZZ	161
7.11 TPD d'acide formique du support ZC	162
7.12 TPD d'acide formique du catalyseur CuZC	162

7.13 Aires des pics de désorption de CO par surface spécifique après adsorption d'acide formique	163
7.14 Aires des pics de désorption de CO ₂ par surface spécifique après adsorption d'acide formique	163
7.15 Aires des pics de désorption de méthanol par surface spécifique après adsorption d'acide formique	163
7.16 Aires des pics de désorption d'acide formique par surface spécifique après adsorption d'acide formique	163
7.17 TPD de méthanol du catalyseur A	164
7.18 TPD de méthanol du catalyseur B	164
7.19 TPD de méthanol du support ZA	165
7.20 TPD de méthanol du catalyseur CuZA	165
7.21 TPD de méthanol du support ZZ	166
7.22 TPD de méthanol du catalyseur CuZA	166
7.23 TPD de méthanol du support ZZ	167
7.24 TPD de méthanol du catalyseur CuZA	167
7.25 Aires des pics de désorption de CO par surface spécifique après adsorption de méthanol	168
7.26 Aires des pics de désorption de CO ₂ par surface spécifique après adsorption de méthanol	168
7.27 Aires des pics de désorption de méthanol par surface spécifique après adsorption de méthanol	168
7.28 Aires des pics de désorption d'acide formique par surface spécifique après adsorption de méthanol	168
8.1 Perspectives de réalisation du procédé	182

Liste des tableaux

4.1 Conditions d'analyse pour la comparaison des méthodes	34
4.2 Conductivités thermiques à 100 °C des gaz N ₂ et N ₂ O mélangés avec de l'hélium ou de l'argon, calculées avec le logiciel ProSim Plus	35
4.3 Détermination du nombre de pulses pour le calcul de la surface de Cu	37
4.4 Intégration des signaux pour le calcul de la surface de Cu en flux continu	39
4.5 Évolution de la surface de Cu en fonction de la masse d'échantillon	41
4.6 Fidélité de la méthode d'analyse	41

LISTE DES TABLEAUX

4.7	Surfaces de Cu, dispersion et diamètre de particules de trois catalyseurs CuZZ	42
5.1	Conversions (X) et sélectivités (S) à l'équilibre thermodynamique . . .	61
5.2	Caractéristiques des catalyseurs et du lit catalytique pour les tests cinétiques	64
5.3	Grandeurs utilisées pour vérifier l'absence de limitations de transfert .	71
5.4	Résultats des tests cinétiques avec le catalyseur CuZA	74
5.5	Propriétés de la loi de puissance pour le catalyseur CuZA	81
5.6	Constantes cinétiques obtenues pour le catalyseur CuZA avec le modèle de Graaf et comparaison avec la littérature	83
5.7	Constantes cinétiques obtenues pour le catalyseur CuZA avec le modèle de Park et comparaison avec la littérature	84
5.8	Résultats des tests cinétiques avec le catalyseur CuZZ	85
5.9	Propriétés de la loi de puissance pour le catalyseur CuZZ	91
5.10	Propriétés des catalyseurs étudiés	97
5.11	Performances des catalyseurs étudiés en test catalytique à 260 °C . . .	98
6.1	Comparaison entre la spectroscopie en transmission et en réflexion diffuse	103
6.2	Bruit mesuré en fonction du nombre de scans dans la région 2200–1900 cm^{-1}	115
6.3	Bandes observées après adsorption d'acide formique à 100 °C sur les catalyseurs et supports classiques	127
6.4	Bandes observées après adsorption d'acide formique à 100 °C sur les catalyseurs et supports modifiés	131
6.5	Températures de désorption de différents produits observés par DRIFTS136	
6.6	Bandes observées après adsorption de méthanol à 100 °C	142
7.1	Températures d'oxydation de formiates sur oxydes	149
7.2	Températures d'oxydation de méthoxys sur oxydes	151
7.3	Résultats quantitatifs des TPD de CO_2	157

Remerciements

Mon doctorat n'aurait pas été possible sans le concours de nombreuses personnes que je souhaite remercier ici.

Je remercie profondément Anne-Cécile Roger, ma directrice de thèse, pour m'avoir donné l'opportunité de travailler au sein de son équipe dans le cadre d'un projet intéressant sur un sujet d'actualité, pour ses conseils, pour sa confiance et son optimisme indestructibles.

Merci à Ksénia Parkhomenko, ma co-encadrante, pour son aide et ses idées tout au long de la thèse.

Merci à Sébastien Thomas pour tous les échanges que nous avons eus pendant ma thèse.

Merci à Claire Courson et Alain Kiennemann pour la bonne intégration dans l'équipe.

Un grand merci à Yvan Zimmermann pour ses mains magiques. Je remercie également tout le personnel de l'ICPEES, surtout les ingénieurs et techniciens des autres R qui m'ont aidé au quotidien : Sécou Sall, Alain Rach, Thierry Dintzer, Thierry Romero et Michel Wolf. Merci à Corinne Petit pour son aide avec l'infrarouge. Merci à l'équipe administrative dont en particulier Francine pour sa bonne humeur. Merci à Dominique Begin d'avoir fait partie de mon jury à mi-parcours de thèse.

Je suis reconnaissant d'avoir été reçu au LCS à Caen et d'avoir appris tant de choses sur l'infrarouge d'Olivier Marie, Frédéric Meunier et Philippe Bazin. Merci également à Junko N. Kondo du Tokyo Institute of Technology pour ses suggestions utiles pour les expériences infrarouges.

Je tiens à remercier mes collègues dont la présence a rendu le quotidien au laboratoire tellement agréable. Merci à Laetitia, avec qui j'ai collaboré sur le projet et à qui vont tous mes bons vœux pour l'après-thèse. Merci à mes collègues Charlotte et Myriam, avec qui j'ai partagé une bonne partie du chemin. Je salue également tous les autres post-docs, doctorants et stagiaires qui ont croisé mon chemin : Agnieszka, Audrey, Dmitri, Fabien, Francesca, Gilles, Ingrid, Jérémy, Marcela, Marcia, Marie, Marina, Martin, Miguel, Mirella, Moises, Nicolas, Pauline, Qian, Qinqin, Sadio, Sarah, Thomas, Vincent, Xavier. Un merci particulier à « mes » stagiaires Paul Hervier et Valentin L'Hospital. Je souhaite à tous bonne réussite et bon courage à ceux qui doivent encore soutenir.

REMERCIEMENTS

J'ai beaucoup apprécié d'avoir travaillé avec René et Julien en TP à l'IUT Robert Schuman.

Je remercie les membres du jury Jean-Marc Commenge, Marco Daturi, Barbara Ernst et Claude Mirodatos pour avoir accepté de juger ce travail.

Je remercie l'ANR pour le soutien financier qui m'a permis de préparer mon doctorat. Merci aux partenaires du projet VItESSE2 pour la collaboration fructueuse. Je remercie en particulier Sofiane Arab et Jean-François Portha du LRGP Nancy et Solène Valentin et Robert Frind d'Air Liquide.

Merci à ma famille pour tout leur soutien et les encouragements qui m'ont permis de faire des études et d'arriver jusqu'au bout de la thèse.

Enfin, merci à tous ceux qui ne sont pas mentionnés ici.

Structure du manuscrit

Le manuscrit est organisé en quatre parties : introduction générale, cinétique, mécanisme et conclusion générale. Chaque partie est divisé en chapitres.

La partie « introduction générale » comprend trois chapitres. Dans le chapitre 1, le sujet est placé dans le contexte des défis liés aux émissions de CO₂ et à la transition énergétique. La valorisation de CO₂ par la synthèse de méthanol sur des catalyseurs au cuivre est introduite dans le chapitre 2 comme solution possible à cette problématique et est le sujet de ce travail. Les objectifs de la thèse sont énoncés dans le chapitre 3.

La partie « cinétique » est composée de deux chapitres. Le chapitre 4 montre le développement et l'application d'une méthode analytique pour la mesure des surfaces de cuivre. Le chapitre 5 présente les résultats de tests catalytiques de deux catalyseurs synthétisés au laboratoire et leur retraitement pour l'élaboration de modèles cinétiques de la synthèse de méthanol à partir de CO₂/H₂.

La partie « mécanisme » est divisée en deux chapitres. Le chapitre 6 présente une étude comparative de différents catalyseurs et supports par spectroscopie infrarouge en réflexion diffuse. Cette étude est complétée par des expériences de désorption thermoprogrammée dans le chapitre 7.

La dernière partie « conclusion générale » contient le chapitre 8 avec les conclusions et perspectives.

Les références bibliographique sont proposées sous deux formes : d'une part comme notes en bas de page et d'autre part dans un bloc structuré par chapitre à la fin de ce manuscrit.

Première partie

Introduction générale

Les défis liés à l'énergie

1.1 Tendances du secteur énergétique

La croissance de la population mondiale se traduit par une demande énergétique croissante de toutes les branches économiques et des ménages. Par conséquent, la consommation annuelle d'énergie primaire dans le monde est en constante augmentation (figure 1.1).¹ Elle a plus que triplé entre 1965 et 2013. Les plus grands consommateurs sont l'Amérique du Nord, l'Europe et l'Asie, dont la Chine a récemment gagné de l'importance. En France, la consommation annuelle d'énergie primaire a augmenté de 150 millions de tonnes équivalents pétrole en 1970 à 260 millions de tonnes équivalents pétrole en 2012, même si depuis 2005 la

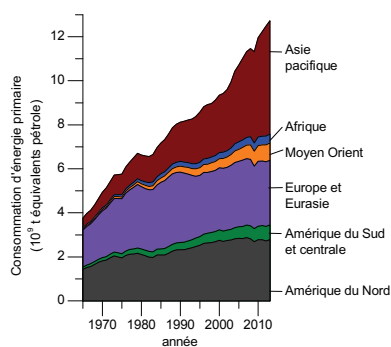


Figure 1.1 Consommation annuelle d'énergie primaire dans le monde par région géographique¹

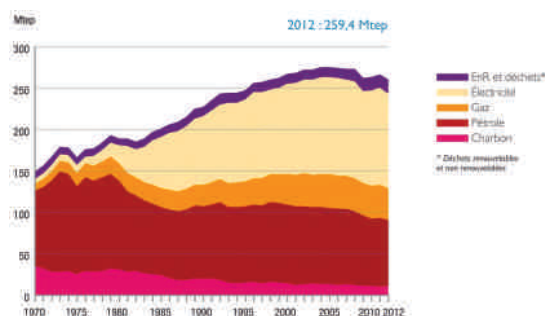


Figure 1.2 Consommation annuelle d'énergie primaire en France par type d'énergie²

1. BP Statistical Review of World Energy, rapp. tech., 2014.

consommation semble se stabiliser (figure 1.2).² Les scénarios de développement du secteur énergie au niveau mondial jusqu'au milieu du 21^e siècle diffèrent dans les chiffres selon la source, mais il y a un accord sur le fait que la croissance de la demande en énergie primaire va continuer, surtout dans les pays émergents.³⁻⁵ En outre, avec les réserves fossiles limitées, se pose la question des sources d'énergie du futur.⁶

1.2 Émissions de CO₂ et changement climatique

En conséquence de la consommation des énergies fossiles, les émissions anthropiques de CO₂ à l'échelle mondiale ne cessent de croître.⁷ Elles ont triplé de 12 à 35 Gt/an entre 1965 et 2013 (figure 1.3).¹ En France, les émissions ont baissé de 544 Mt en 1973 à 387 Mt en 1988 et se sont stabilisées depuis (figure 1.4).

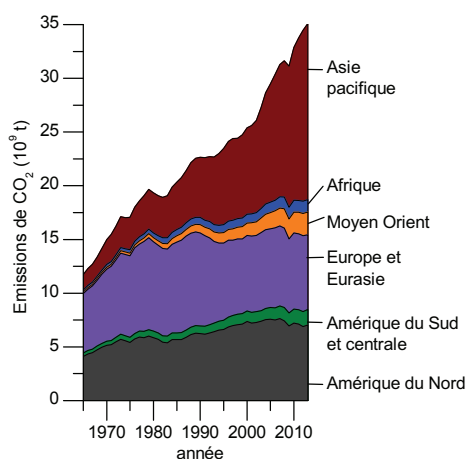


Figure 1.3 Émissions annuelles de CO₂ dans le monde par région géographique¹

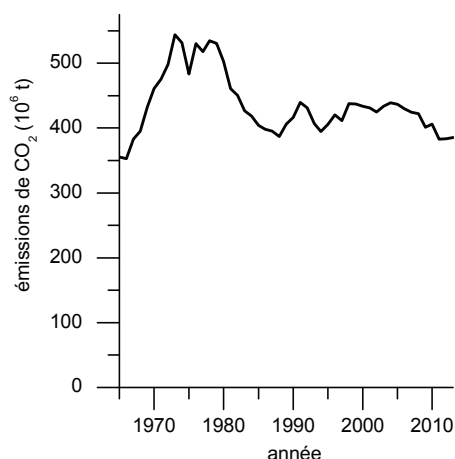


Figure 1.4 Émissions annuelles de CO₂ en France¹

Ces émissions renforcent l'effet de serre qui fait augmenter la température moyenne de l'atmosphère terrestre, le pouvoir d'absorption de CO₂ de la planète étant restreint. Afin de limiter l'échauffement moyen de l'atmosphère à 2 °C par rapport à l'ère préindustrielle et les conséquences néfastes projetées, il faut diviser

2. Climat, air et énergie, rapp. tech., ADEME, 2013.

3. Shell energy scenarios to 2050, rapp. tech., 2008.

4. BP Energy Outlook 2035, rapp. tech., BP, 2015.

5. Les scénarios mondiaux de l'énergie à l'horizon 2050, rapp. tech., Conseil Mondial de l'Énergie et Conseil Français de l'Énergie, 2013.

6. Future energy supplies, rapp. tech., Coordinating Group for Chemical Energy Research of German Chemistry organizations, 2007.

7. C. SONG. *Catalysis Today* 2006, 115, 2-32.

par deux les émissions annuelles de CO₂ référencées à l'année 2009 d'ici 2050.⁸ Les pays industrialisés comptent parmi les plus grands émetteurs et doivent, par conséquent, assumer la responsabilité d'apporter des solutions. En 2011, 64 % des émissions mondiales de CO₂ étaient liées à la production d'électricité et de chaleur et ainsi qu'aux transports.⁹ Ainsi, des interventions dans le domaine de l'énergie auront un impact notable. C'est pourquoi des efforts de développement de technologies pour réduire les émissions de CO₂ sont en cours partout dans le monde. Parmi les moyens proposés pour y arriver s'offrent la transition énergétique et la valorisation chimique de CO₂.

1.3 La transition énergétique

1.3.1 La venue de nouvelles sources d'énergie

La transition énergétique se traduit par le remplacement progressif des sources d'énergie fossiles (pétrole, gaz naturel, charbon) par des sources d'énergie renouvelables (eau, énergies solaire et éolienne, biomasse). Ce processus est actuellement en cours dans le monde entier. Pour la production d'électricité, des nouvelles centrales photovoltaïques et éoliennes sont construites. La puissance des centrales à énergie renouvelable nouvellement installées au cours de l'année 2013 a dépassé celle des nouvelles centrales à énergie fossile au niveau mondial.¹⁰ Dans l'union européenne, la part des énergies renouvelables pour la production d'électricité a été multiplié par 1,5 de 15,4 % en 2006 à 23,5 % en 2012.¹¹

1.3.2 Équilibre entre l'offre et la demande en électricité

L'énergie électrique pouvant difficilement être stockée, elle doit être produite à partir d'énergie primaire au moment où elle est consommée. L'égalité entre l'offre et la demande en électricité doit être maintenue à tout moment afin de ne pas mettre en danger la stabilité du réseau électrique. Or, la demande varie en fonction de l'heure de la journée, du jour de la semaine et de la saison. La figure 1.5 montre la production électrique en France au cours de la semaine du lundi 9 au dimanche 15 février 2015.¹² La production totale est plus élevée pendant les

8. Energy Technology Perspectives 2012, rapp. tech., International Energy Agency, 2012, http://www.oecd-ilibrary.org/energy/energy-technology-perspectives-2012%5C_energy%5C_tech-2012-en.

9. CO₂ Emissions From Fuel Combustion, rapp. tech., International Energy Agency, 2013.

10. Erneuerbare Energien überholen weltweit Kohle-, Atom- und Gaskraftwerke, <http://www.manager-magazin.de/unternehmen/energie/strom-erneuerbare-energien-%20ueberholen-atom-kohle-gas-co-a-991012.html> (visité le 11/09/2014).

11. Eurostat Yearbook, http://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/Europe%5C_in%5C_figures%5C_-%5C_Eurostat%5C_yearbook (visité le 09/03/2015).

12. Production réalisée agrégée par filière, http://clients.rte-france.com/lang/fr/visiteurs/vie/prod/realisation%5C_production.jsp (visité le 09/03/2015).

jours ouvrés que pendant les deux jours du week-end. Quant aux variations intra-journée, on remarque des maxima de production vers midi et en début de soirée. Pour compenser l'écart offre-demande, on a besoin de solutions de stockage. Les centrales thermiques comme le nucléaire (aire jaune) et le charbon (aire brune) fournissant une puissance relativement constante, les pics de production doivent être approvisionnés par d'autres technologies comme le gaz (aire rouge) et les stations de pompage (aire bleu foncé en bas de figure). Ces dernières utilisent l'électricité du réseau disponible pendant les creux de consommation pour transformer de l'énergie électrique en énergie potentielle par pompage d'eau (puissance négative) et restituent de l'électricité au réseau lorsque la demande est accrue en utilisant l'énergie cinétique de l'eau récupérée dans une centrale hydraulique (puissance positive). Cependant, le potentiel de stockage des stations de pompage est limité par la géographie. Il faut alors des solutions supplémentaires.

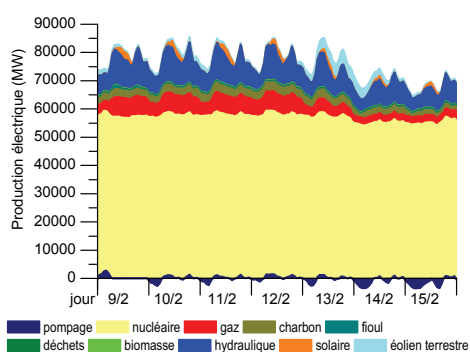


Figure 1.5 Historique de la puissance d'électricité produite en France dans une semaine type du 9 au 16 février 2015¹²

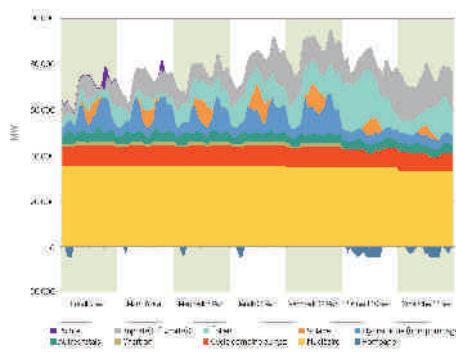


Figure 1.6 Simulation RTE de la puissance d'électricité produite en France pour une semaine type du 5 au 11 février 2030¹³

1.3.3 La réorganisation du réseau électrique

Le passage d'énergies fossiles à des énergies renouvelables signifie une décentralisation du réseau électrique – on passera d'un nombre faible de centrales thermiques puissantes à un nombre important de centrales de faible puissance dispersées sur le territoire. Revenons à la figure 1.5 avec la puissance électrique de la France en février 2015. La majorité de l'électricité en France est actuellement fournie par des centrales nucléaires (aire jaune). Selon une simulation de RTE pour une période comparable en février 2030 représentée sur la figure 1.6, la part du nucléaire sera plus petite et la part des énergies renouvelables, solaire (orange) et éolienne (bleu clair), sera plus importante.¹³ Cela implique qu'il faut gérer un réseau plus complexe.

13. Bilan prévisionnel de l'équilibre offre-demande d'électricité en France, rapp. tech., Réseau de transport d'électricité, 2014.

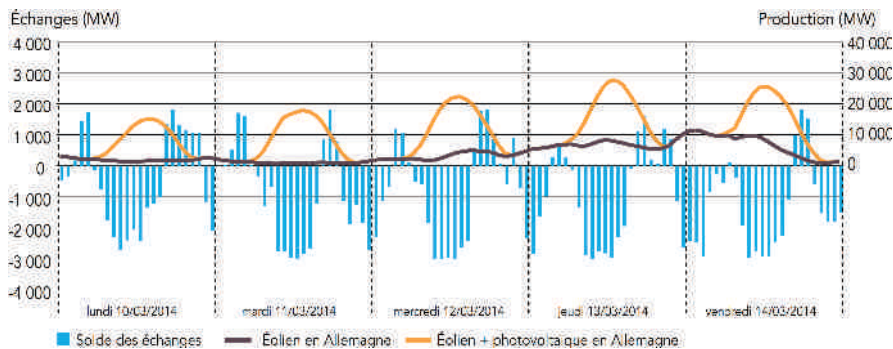


Figure 1.7 Évolution comparée du solde des échanges sur la frontière franco-allemande et de la production éolienne et photovoltaïque en Allemagne en une semaine ensoleillée en mars 2014¹⁴

Les grandes centrales thermiques produisent de l'électricité en continu et se caractérisent par une inertie importante quant à la marge de manœuvre pour varier leur puissance. En revanche, les centrales éoliennes et photovoltaïques ont un fonctionnement intermittent, leur production énergétique dépend des conditions météorologiques et climatiques hors de portée du contrôle humain.

Le problème devient encore plus complexe dans le contexte du réseau électrique européen. L'offre en électricité renouvelable et la demande en électricité varient sur la journée et sur l'année dans tous les pays de ce réseau. À titre d'exemple, pendant une semaine ensoleillée en mars 2014, l'Allemagne a exporté son surplus de production en l'électricité photovoltaïque et éolienne vers la France afin de ne pas être contraint de couper les centrales renouvelables (figure 1.7).¹⁴ Pour garantir la stabilité des réseaux électriques avec la croissance de la part de l'électricité renouvelable, il y a clairement un besoin supplémentaire de stockage d'électricité.

1.3.4 Stockage d'électricité

Dans la figure 1.8, différentes solutions de stockage d'électricité sont hiérarchisées par rapport à leur potentiel en capacité et durée de stockage.¹³ À commencer par les volants d'inertie et les batteries, le potentiel augmente pour les réservoirs d'air comprimé et les stations de pompage. En se servant de la production d'hydrogène par électrolyse et de méthane à partir d'hydrogène et de CO₂, le stockage chimique possède le plus grand potentiel.¹⁵

14. Bilan électrique 2014, rapp. tech., Réseau de Transport Électrique, 2014.

15. F. SCHÜTH. *Chemie Ingenieur Technik* 2011, 83, 1984–1993.

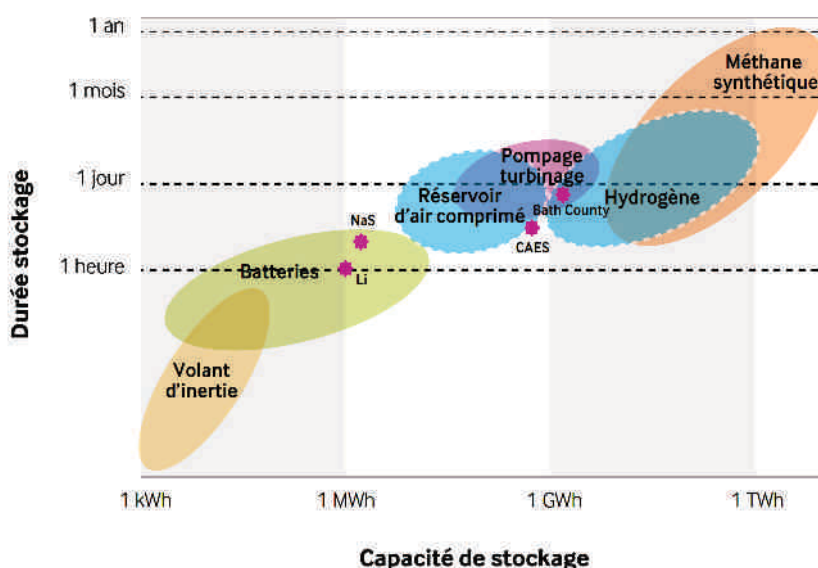


Figure 1.8 Caractéristiques de différentes techniques de stockage d'électricité¹³

1.4 Valorisation de CO₂

La transition énergétique vise à réduire les émissions de CO₂. La valorisation de ces émissions présente une opportunité supplémentaire d'atteindre ce but.^{16,17} Au lieu de le laisser s'échapper dans l'atmosphère, le CO₂ est capté à l'endroit où il est généré et une transformation chimique en une autre molécule permet de le « recycler ».¹⁸

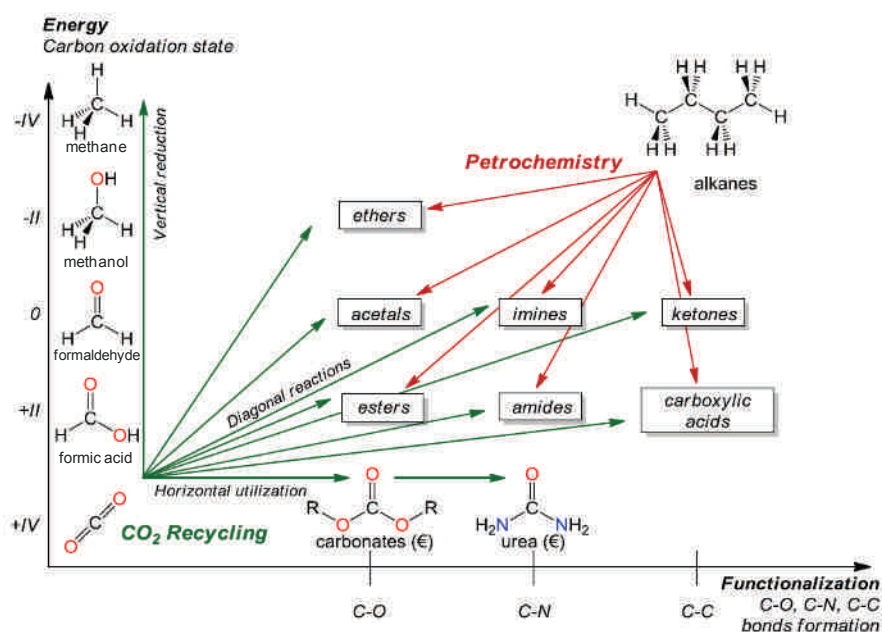
Le valorisation de CO₂ peut se faire selon deux axes (figure 1.9).¹⁹ L'axe horizontal représente son utilisation comme réactif et sa fonctionnalisation par formation de nouvelles liaisons chimiques afin d'obtenir des produits à forte valeur ajoutée, illustrée par la synthèse d'urée et de polymères comme les polycarbonates. Le long de l'axe vertical, le CO₂ est réduit par hydrogénation pour le stockage d'énergie dans des liaisons chimiques. En baissant le degré d'oxydation, l'acide formique, le formaldéhyde, le méthanol et le méthane sont obtenus. En diagonale, le potentiel d'utilisation de CO₂ comme *building block* pour la chimie du C1 se présente, venant du côté opposé à la rencontre des filières de la pétrochimie qui sont basées sur la fonctionnalisation d'hydrocarbures fossiles.

16. Utilisation and Storage of CO₂, rapp. tech., VCI, Dechema, 2009.

17. A. A. OLAJIRE. *Journal of CO₂ Utilization* 2013, 3-4, 74-92.

18. I. GANESH. *Materials Sciences and Applications* 2011, 2, 1407-1415.

19. C. DAS NEVES GOMES et al. *Angewandte Chemie International Edition* 2012, 51, 187-190.

Figure 1.9 Voies de valorisation de CO₂¹⁹

1.5 Le projet VItESSE2

Dans ce contexte, un projet ANR a été créé en 2010, dont le titre résume les deux objectifs principaux : Valorisation Industrielle et Énergétique du CO₂ par Utilisation Efficace d'Électricité décarbonée, Stabilisation du Système Électrique et Stockage d'Électricité (VItESSE2).²⁰ La valorisation de CO₂ se fait par un procédé de synthèse de méthanol dont le fonctionnement global est résumé dans la figure 1.10.¹⁸ Le CO₂ est capté de sources industrielles émettrices comme les cimenteries, aciéries, incinérateurs, prétraité et comprimé. À partir d'eau et d'électricité décarbonée excédentaire disponible dans le réseau, de l'hydrogène est produit par électrolyse sous pression. CO₂ et H₂ réagissent ensuite dans un procédé catalytique. Le produit cible méthanol est séparé du coproduit eau par distillation. Le méthanol pur peut ensuite être commercialisé. Le procédé présente des possibilités de synergies par récupération de la chaleur de réaction pour la distillation, la redirection de l'eau produite vers l'électrolyse et de l'utilisation de l'oxygène coproduit par électrolyse pour la combustion des sources de carbone en CO₂.

Sous la coordination de Solvay, différents partenaires industriels et académiques sont impliqués dans le projet.²¹

20. Projet ANR-10-EESI-0006, [http://www.agence-nationale-recherche.fr/projet-anr/?tx%5C_lwmsuivibilan%5C_pi2\[CODE\]=ANR-10-EESI-0006](http://www.agence-nationale-recherche.fr/projet-anr/?tx%5C_lwmsuivibilan%5C_pi2[CODE]=ANR-10-EESI-0006) (visité le 07/04/2015).

21. Valorisation Industrielle et Énergétique du CO₂ par Utilisation Efficace d'Électricité décarbonée Stabilisation du Système Électrique et Stockage d'Électricité, Proposition de projet ANR, 2010.

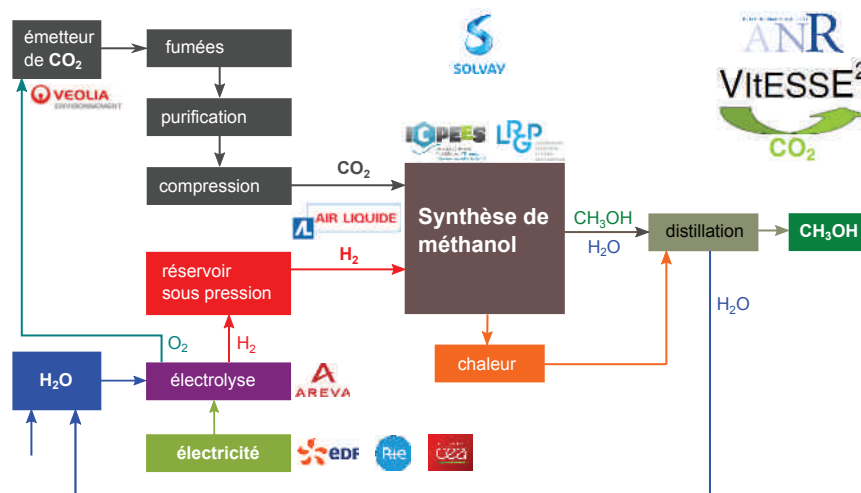


Figure 1.10 Schéma de fonctionnement global du procédé étudié dans le cadre du projet VITESSE2

1. Étude de la flexibilité du procédé d'électrolyse de l'eau pour un fonctionnement en régime transitoire (Areva)
2. Étude de la flexibilité du procédé de réduction de CO_2 en méthanol (Air Liquide)
3. Conception d'un réacteur innovant intensifié et son intégration dans le procédé (ICPEES, LRGP, Air Liquide)²²
4. Modélisation de la demande et de la disponibilité potentielle d'électricité en vue d'une meilleure régulation du réseau électrique (EDF, RTE)
5. Évaluation environnementale, énergétique et économique du procédé (Véolia Environnement)

La conception du réacteur et du procédé est étroitement liée au catalyseur qui est utilisé pour la réaction chimique.²³ L'apport de la catalyse hétérogène est fourni par deux thèses réalisées au sein de l'équipe « Énergies et carburants pour un environnement durable » de l'ICPEES. La première thèse, soutenue en 2014, porte sur le développement, la caractérisation et les tests de catalyseurs optimisés pour la synthèse de méthanol à partir de mélanges CO_2/H_2 et adaptés au fonctionnement transitoire.²⁴ Les travaux de la deuxième thèse, focalisée sur l'obtention de données cinétiques qui sont nécessaires pour le *scale-up* du procédé et sur la compréhension du fonctionnement des catalyseurs au niveau du mécanisme, sont l'objet du présent manuscrit.

22. S. ARAB et al. *Chemical Engineering Research and Design* **2014**, 92, 2598–2608.

23. N. A. M. RAZALI et al. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2012**, 16, 4951–4964.

24. L. ANGELO, « Développement de catalyseurs pour la synthèse de méthanol produit par hydrogénéation du dioxyde de carbone », thèse de doct., Université de Strasbourg, **2014**.

La synthèse de méthanol

Le méthanol ou alcool méthylique est l'alcool le plus simple de formule CH_3OH . C'est un liquide incolore à odeur faible. Son point de fusion se situe à $-97,6^\circ\text{C}$, son point d'ébullition à $64,6^\circ\text{C}$. Sa combustion fournit une énergie de $22,7\text{ MJ kg}^{-1}$ ou de 726 kJ mol^{-1} .¹

2.1 Utilisation du méthanol

2.1.1 Panorama de l'industrie du méthanol

Le méthanol est un des produits chimiques de base les plus importants (figure 2.1).² Il est principalement utilisé pour produire du formaldéhyde, du méthyl-*tert*-butyléther (MTBE), de l'acide acétique, du diméthyléther (DME), ou des additifs aux carburants. Une partie mineure sert à la production d'oléfines et de biodiesel (figure 2.1(a)). Sur un total de 59,5 Mt produites en 2013, presque trois quarts proviennent des pays d'Asie, un tiers de la production mondiale venant de la Chine seule. Le quart restant de la production est partagé entre l'Europe et l'Amérique latine, l'Amérique du Nord ne jouant qu'un rôle marginal en tant que producteur (figure 2.1(c)). En terme de consommation, les pays d'Asie utilisent les deux tiers de la production mondiale, la Chine seule atteignant déjà 44%. L'Europe, l'Amérique du Nord et l'Amérique latine sont les consommateurs du tiers restant.

1. G. A. OLAH, A. GOEPPERT, G. K. SURYA PRAKASH, *Beyond Oil and Gas : The Methanol Economy*, Wiley-VCH, 2009.

2. J. CHESKO, Methanol Industry Outlook, PROMSUS workshop, Gothenburg, Suède, 2014, <http://www.marinemethanol.com/publications/category/5-promsus-workshop> (visité le 07/04/2015).

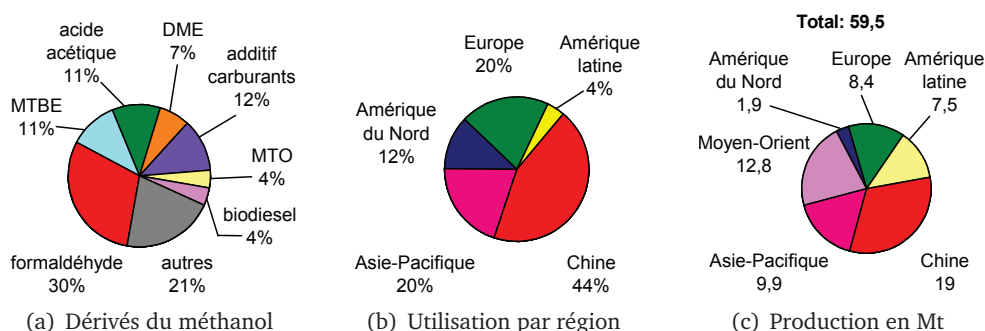


Figure 2.1 L'industrie du méthanol en 2013²

2.1.2 Intermédiaire chimique

La production de formaldéhyde constitue une part importante dans l'utilisation du méthanol.³ En effet, le formaldéhyde et ses dérivés sont utilisés pour de vastes applications allant de la construction d'habitations et la fabrication de meubles jusqu'à la fabrication d'automobiles et la synthèse pharmaceutique. L'acide acétique est utilisé pour la production d'esters, utilisés par exemple comme solvants dans les peintures et laques, pour la production de plastiques ou dans des aérosols.

2.1.3 Carburant et industrie automobile

Même si les différents usages du méthanol comme carburant ou pour la production de carburants prises séparément ne constituent pas des pourcentages importants, elles représentent en tout une bonne part de son utilisation avec 34 %.

2.1.3.1 Utilisation directe

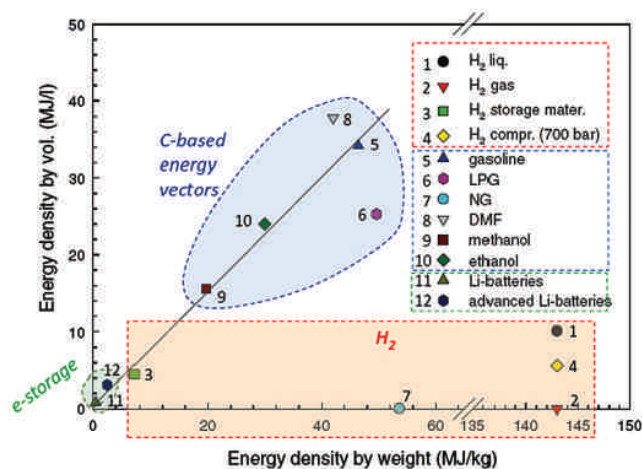
La figure 2.2 illustre pourquoi il est intéressant d'utiliser le méthanol (et des liquides en général) comme carburant.⁴ La densité énergétique en volume de différents vecteurs énergétiques est tracée en fonction de la densité énergétique en masse. Les batteries ne possèdent que des densités énergétiques très basses. L'hydrogène a une densité énergétique favorable en masse, mais pas en volume. Les carburants liquides ont l'avantage d'une bonne densité énergétique en volume et en masse. Ainsi, le méthanol peut être un produit compétitif. Il est possible de le brûler directement dans des moteurs essence adaptés afin de propulser le véhicule.^{5,6} Un avantage supplémentaire vient du fait que l'infrastructure pour la distribution de carburants liquides, les stations-service, existe déjà. Cependant, la

3. METHANEX CORPORATION, Methanol in our Lives, <http://www.methanex.com/products/methanolLives.html> (visité le 02/09/2014).

4. I. GANESH. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2014**, *31*, 221–257.

5. J. VANCOILLIE et al. *International Journal of Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 9914–9924.

6. J. VANCOILLIE et al. *Applied Energy* **2013**, *102*, 140–149.

Figure 2.2 Densité énergétique de carburants liquides et gazeux⁴

densité énergétique du méthanol ne correspond qu'à peu près à la moitié de celle de l'essence.

2.1.3.2 Production de biodiesel

L'utilisation du méthanol dans des moteurs diesel classiques est possible grâce à sa transformation en biodiesel.⁷ Pour cela, des matières grasses, qui sont des esters du glycérol avec des acides gras, sont transestérifiées avec du méthanol en méthylester, communément appelé « biodiesel ». Pourtant, le bilan carbone et énergétique de la production de biodiesel n'est pas très avantageux s'il est produit à partir de biomasse de première génération.

2.1.3.3 Transformation en diméthyléther

De la même façon que le méthanol peut être considéré comme l'équivalent de l'essence, le diméthyléther peut substituer le gazole.⁸ Il est produit par déshydratation du méthanol sur des catalyseurs acides.

2.1.3.4 Methanol to olefins

En se servant du procédé *methanol to olefins* (MTO), le méthanol peut être converti en des produits de base de la pétrochimie actuelle, comme l'éthylène ou le propylène.^{9,10} Ces oléfines sont les monomères pour les polymères importants, polyéthylène et polypropylène, largement utilisés dans de nombreuses applications.

7. A. F. LEE, K. WILSON. *Catalysis Today* **2014**, 242A, 3–18.

8. W. I. KIM, K. LEE, C. S. LEE. *Journal of Natural Gas Science and Engineering* **2015**, 22, 98–106.

9. T. MOKRANI, M. SCURRELL. *Catalysis Reviews* **2009**, 51, 1–145.

10. P. TIAN et al. *ACS Catalysis* **2015**, 5, 1922–1938.

2.1.3.5 Methanol to gasoline

Des hydrocarbures liquides sont obtenus par le procédé *methanol to gasoline* (MTG).¹¹ Comme les produits issus de ce procédé possèdent des propriétés équivalentes ou même supérieures à l'essence produite à partir de pétrole, aucune modification du bloc moteur thermique n'est nécessaire.

2.1.4 L'idée d'une « économie au méthanol »

Les exemples cités auparavant ne laissent aucun doute sur l'importance actuelle du méthanol pour l'industrie chimique et une importance future possible en tant que carburant. Les problèmes environnementaux liés à l'exploitation des énergies fossiles et les émissions de CO₂ ont conduit le lauréat Nobel George Olah à proposer la création d'un cycle anthropique de CO₂ neutre en carbone en utilisant le méthanol comme vecteur énergétique (figure 2.3).^{12,13} Le but ultime, pour l'instant utopique, serait de capter le CO₂ atmosphérique, de l'injecter dans ce cycle et de garder ainsi la concentration de CO₂ dans l'atmosphère constante en le recyclant.¹⁴ Cependant, pour ce cycle, comme pour tous les procédés imaginables, une analyse profonde doit être menée pour juger de l'efficacité au niveau du bilan carbone et du bilan énergétique.¹⁵

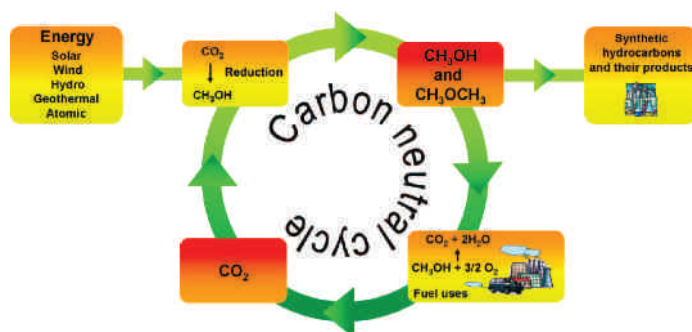


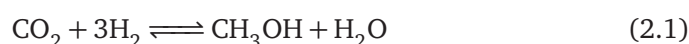
Figure 2.3 Schéma simplifié d'un cycle anthropique neutre en carbone utilisant le méthanol comme vecteur énergétique¹²

11. G. LIU et al. *Energy & Fuels* **2015**, 29, 1830–1844.
12. G. A. OLAH, A. GOEPPERT, G. K. S. PRAKASH. *Journal of Organic Chemistry* **2009**, 74, 487–498.
13. G. A. OLAH, G. K. SURYA PRAKASH, A. GOEPPERT. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, 133, 12881–12898.
14. A. GOEPPERT et al. *Energy & Environmental Science* **2012**, 5, 7833.
15. E. B. STECHEL, J. E. MILLER. *Journal of CO₂ Utilization* **2013**, 1, 28–36.

2.2 Réactions impliquées

2.2.1 Synthèse de méthanol

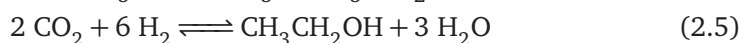
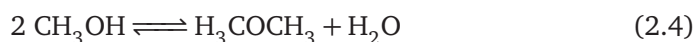
La synthèse de méthanol peut être effectuée à partir de CO₂ (2.1) ou de CO (2.2). L'état de l'art est sa synthèse à partir d'un gaz de synthèse qui est un mélange de CO, CO₂ et H₂. Selon la stoechiométrie des réactions, l'hydrogénation de CO est plus économe en atomes, car elle ne donne que le méthanol comme produit. Lors de l'hydrogénation de CO₂, une molécule d'eau est inévitablement coproduite.



2.2.2 Réaction inverse du gaz à l'eau

La réaction de synthèse de méthanol est accompagnée d'une réaction parallèle, la réaction du gaz à l'eau (2.3). En fonction du rapport CO/CO₂ dans l'alimentation, la réaction se fait dans le sens direct ou inverse.

2.2.3 Autres réactions



D'autres réactions peuvent avoir lieu, comme la formation de diméthyléther (2.4), d'éthanol (2.5) ou de méthane (2.6). Elles peuvent cependant être minimisées par le choix du catalyseur et des conditions opératoires.

2.2.4 Considérations thermodynamiques et cinétiques

La figure 2.4 compare l'enthalpie libre de réaction standard par mole de CO₂ ou de CO convertie lors de la réaction du gaz à l'eau, de la formation d'alcools, d'hydrocarbures et d'oléfines possédant jusqu'à trois atomes de carbone, en fonction de la température. Il en découle quelques tendances générales.¹⁶ Les enthalpies libres pour les produits formés à partir de CO sont plus basses que pour la formation des mêmes produits à partir de CO₂, suggérant que leur formation à partir de CO est plus favorable thermodynamiquement. La formation de tous les produits est défavorisée par l'augmentation de la température à l'exception de la formation de CO à partir de CO₂ lors de la réaction inverse du gaz à l'eau. Certains produits sont

16. X. XIAODING, E. DOESBURG, J. SCHOLTEN. *Catalysis Today* **1987**, 2, 125–170.

2. LA SYNTHÈSE DE MÉTHANOL

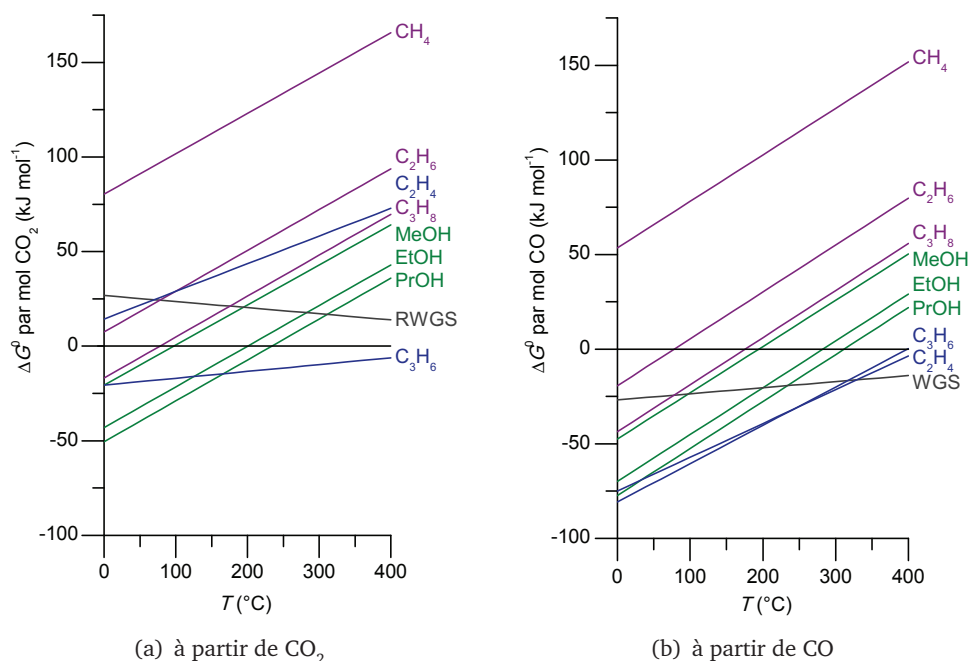


Figure 2.4 Enthalpies libres de réaction par mole de CO_2/CO pour la réaction du gaz à l'eau (gris), la formation d'alcools (vert), d'hydrocarbures (violet) et d'oléfines (bleu) en fonction de la température

plus favorisés que le méthanol : partant de CO_2 , ce sont les alcools supérieurs et le propylène, tandis que l'éthylène et les hydrocarbures méthane, éthane et propane sont moins favorisés. Parmi une série d'homologues, plus le nombre d'atomes de carbone est élevé, plus la formation est favorable. La réaction inverse du gaz à l'eau est un cas à part. En-dessous de 200°C , la formation de CO est défavorisée, au-dessus de 200°C elle est plus favorisée que la formation de méthanol. Cependant, avec l'état de l'art, la synthèse de méthanol à partir de CO_2 à des températures largement en-dessous de 200°C , bien que souhaitable en terme de sélectivité, ne peut pas être réalisée en raison des cinétiques lentes à ces basses températures. Si le méthanol n'est pas le produit thermodynamique préféré dans toutes les circonstances, il est quand même obtenu par catalyse hétérogène, c'est pour des raisons cinétiques. Une bonne sélectivité pour le méthanol est le résultat d'un catalyseur et de conditions opératoires appropriés.

Cet aspect est renforcé par un autre argument important qui ne peut pas être déduit de la figure 2.4. Toutes les réactions considérées, sauf la réaction du gaz à l'eau, se font sous contraction du volume. Par conséquent, la réaction du gaz à l'eau reste in affectée par des changements de la pression totale, tandis que pour toutes les autres réactions l'augmentation de la pression totale augmente la sélectivité vers le produit désiré par rapport à la réaction du gaz à l'eau.

De nombreux modèles cinétiques pour la synthèse de méthanol datent d'avant

les années 1990.^{17,18} Comme à cette époque du gaz de synthèse riche en CO était utilisé pour les expériences en laboratoire et la production en industrie, le CO était naturellement considéré comme source de carbone pour le méthanol et sa présence donc nécessaire. Un changement de paradigme a eu lieu avec la découverte de CHINCHEN et al. par marquage isotopique que le méthanol est directement issu de l'hydrogénation de CO₂.¹⁹

Relativement peu d'études cinétiques avec le CO₂ comme seul produit carboné en entrée ont été réalisées, car actuellement la synthèse de méthanol à l'échelle industrielle se fait toujours à partir du gaz de synthèse. Cependant, il y a des exemples de la synthèse de méthanol à partir de CO₂/H₂ à grande échelle. Mitsui Chemicals a démarré en 2009 un pilote à Osaka qui devait produire environ 100 t de méthanol par an.^{20,21} Depuis la fin 2011, une usine commerciale en Islande opérée par Carbon Recycling International peut produire 4000 t par an.²² Le méthanol est synthétisé en faisant réagir le CO₂ avec de l'hydrogène généré par électrolyse de l'eau avec de l'électricité hydraulique, géothermique et éolienne et pour la commercialisation, le produit est mélangé avec de l'essence.

Comme la majorité des études cinétiques de la synthèse de méthanol date des années 1980/1990 avec une alimentation riche en CO, l'acquisition de données récentes est nécessaire pour une bonne modélisation de l'hydrogénation de CO₂ en méthanol. Une analyse thermodynamique et cinétique détaillée dans les conditions opératoires utilisées pour cette étude est donnée dans le chapitre 5, dédié à la cinétique.

2.3 Catalyseurs

Le premier procédé de synthèse de méthanol a été conçu dans les années 1920 pour un catalyseur au ZnO sur un support Cr₂O₃ à températures (300–400 °C) et pressions (100–300 bar) élevées.^{23,24} Dans les années 1960, Imperial Chemical Industries (aujourd'hui Johnson Matthey) a introduit le procédé de synthèse de méthanol basse température (200–300 °C) et basse pression (50–100 bar) grâce au développement de catalyseurs au Cu, initialement Cu/ZnO/Cr₂O₃, puis évoluant vers la composition Cu/ZnO/Al₂O₃ utilisée jusqu'à l'heure actuelle.^{25,26} Ces cata-

17. P VILLA et al. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* **1985**, *24*, 12–19.

18. K. M. V. BUSSCHE, G. F. FROMENT. *Journal of Catalysis* **1996**, *10*, 1–10.

19. G. C. CHINCHEN et al. *Applied Catalysis* **1987**, *30*, 333–338.

20. CSR Report, Mitsui Chemicals, **2009**, http://www.mitsuichem.com/csr/report/pdf/csr2009%5C_e.pdf.

21. Annual report, Mitsui Chemicals, **2010**, http://www.mitsuichem.com/ir/library/ar/pdf/en%5C_ar10%5C_all.pdf?1427812726561.

22. CRI Homepage, <http://www.carbonrecycling.is> (visité le 31/03/2015).

23. A. MITTASCH, M. PIER, K. WINKLER, « Ausführung organischer Katalysen », DE 415686, **1925**.

24. A. MITTASCH, M. PIER, « Synthetic manufacture of methanol », US 1569775, **1926**.

25. P DAVIES et al., « Water-Gas Conversion and catalysts therefor », GB 1010871, **1965**.

26. A. E. A. GENT, « Methanol Production », US 3950369, **1976**.

lyseurs, préparés par coprécipitation, constituent l'état de l'art pour la production industrielle de méthanol à partir de gaz de synthèse.²⁷ Le Cu y est associé au ZnO, augmentant l'activité, le support Al_2O_3 augmente les surfaces spécifique et de Cu du catalyseur et garantit une activité stable dans le temps.^{28,29} Un catalyseur similaire est d'ailleurs utilisé pour la réaction du gaz à l'eau.

En revanche, les catalyseurs existants sont surtout optimisés pour les mélanges de gaz de synthèse comprenant du CO et du CO_2 . La source de carbone principale du méthanol étant le CO_2 , il semble logique de l'hydrogéner directement plutôt que le CO. En vue d'une valorisation de CO_2 , des efforts de recherche sont en cours dans ce contexte pour améliorer l'activation de CO_2 . Prometteuse est la modification du support. L'inclusion de la cérine ou de la zircone dans les catalyseurs de synthèse de méthanol est censée augmenter la basicité pour favoriser l'adsorption de la molécule acide CO_2 .³⁰⁻³³

Cependant, avec tous les progrès en développement des catalyseurs certains détails du mécanisme réactionnels restent inconnus.

2.4 Mécanisme réactionnel

Malgré des efforts considérables par des études de surface *in vacuo* et *in situ* et des calculs numériques, le mécanisme exact de la synthèse de méthanol n'a pas été entièrement élucidé et est toujours sujet à débat dans la communauté scientifique. Le cuivre métallique est considéré comme phase active, mais la présence de ZnO joue un rôle important. Des résultats récents indiquent que le site actif consiste en des atomes de Cu décorés de ZnO_x , un alliage de surface résultant de fortes interactions métal-support.³⁴

La plupart des mécanismes proposés pour la synthèse de méthanol sur les catalyseurs au Cu ne prennent en compte que la phase métallique. La figure 2.5 montre un schéma qui résume des propositions fréquentes d'intermédiaires de surfaces pour cette réaction.³⁵ Après l'adsorption des réactifs CO_2 et H_2 , des formiates de surface sont générés. Ils sont généralement considérés comme les intermédiaires les plus stables. Puis, par une suite d'étapes élémentaires impliquant l'hydrogénation successive des intermédiaires, les formiates sont transformés en espèces méthoxy, avant de subir une dernière hydrogénation en méthanol. Fréquemment évoqués

27. Katalco catalysts brochure, 2014, <http://www.jmprotech.com/images-uploaded/files/JM%20Methanol%20Brochure.pdf>.

28. M. BEHRENS, R. SCHLÖGL. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **2013**, 639, 2683–2695.

29. A. LE VALANT et al. *Journal of Catalysis* **2015**, 324, 41–49.

30. F. ARENA et al. *Journal of Catalysis* **2013**, 300, 141–151.

31. J. GRACIANI et al. *Science* **2014**, 345, 546–550.

32. J. XIAO et al. *Applied Surface Science* **2015**, 338, 146–153.

33. L. LI et al. *Journal of Power Sources* **2015**, 279, 394–404.

34. S. KULD et al. *Angewandte Chemie International Edition* **2014**, 53, 5941–5945.

35. Z.-M. HU, K. TAKAHASHI, H. NAKATSUJI. *Surface Science* **1999**, 442, 90–106.

2.4. Mécanisme réactionnel

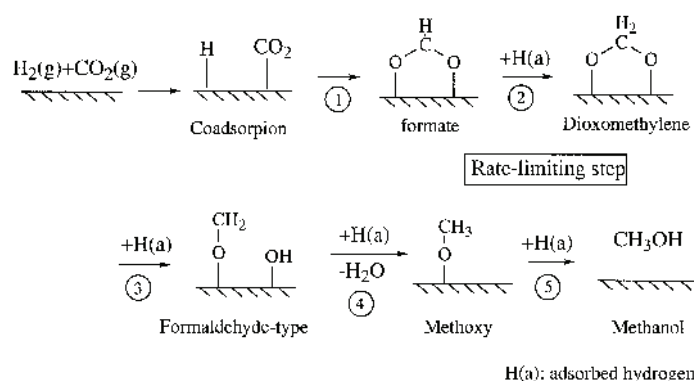


Figure 2.5 Proposition de mécanisme réactionnel pour la synthèse de méthanol à partir de CO_2 sur $\text{Cu}(110)$ ³⁵

comme intermédiaires entre formiate et méthoxy, mais pas prouvés expérimentalement, sont les intermédiaires dioxométhylène et formaldéhyde. Cependant, une telle ébauche de mécanisme laisse des questions ouvertes : quelle est la nature des sites d'adsorption de CO_2 et de H_2 ? Quelle est l'étape limitante de la réaction globale ? Qu'en est-il de l'effet du support ?

Cette dernière question a été étudiée dans la proposition de ARENA et al. qui inclut la participation du support dans le mécanisme sur un catalyseur $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{ZrO}_2$ (figure 2.6).³⁶ Dans ce mécanisme, il y a deux types de sites. L'hydrogène s'adsorbe sur le Cu métallique, le CO_2 sur les oxydes ZnO et ZrO_2 . Les formiates sont formés sur le support, hydrogénés à l'interface Cu -support jusqu'en méthanol, alors que l'approvisionnement en hydrogène est assuré par le Cu^0 .

La difficulté des mesures expérimentales sous pression élevée et les progrès en

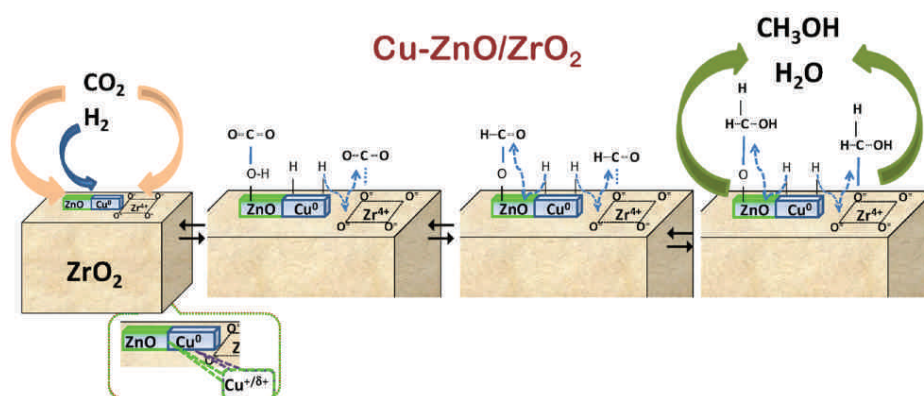


Figure 2.6 Proposition de mécanisme réactionnel pour de la synthèse de méthanol à partir de CO_2 avec la participation du support³⁶

36. F. ARENA et al. *Applied Catalysis A : General* 2008, 350, 16–23.

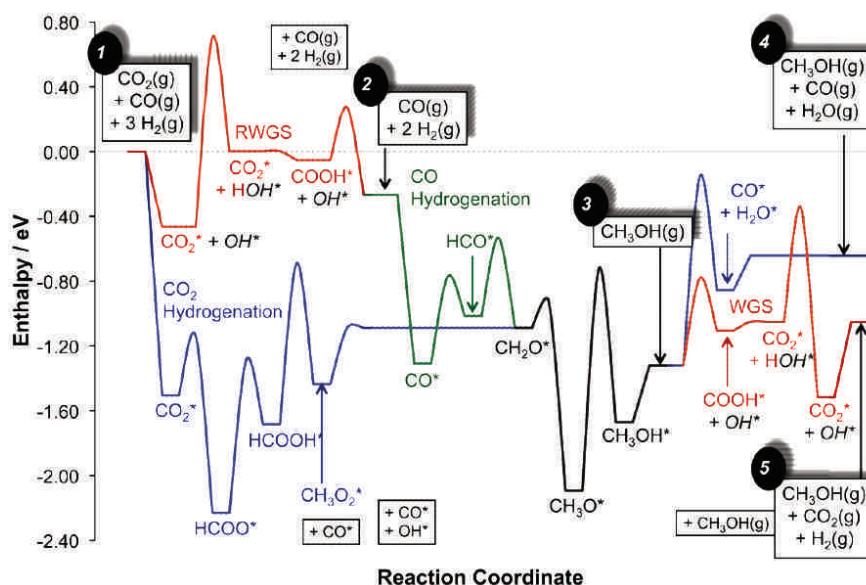


Figure 2.7 Énergies DFT des étapes d'un mécanisme réactionnel intégrant la synthèse de méthanol à partir de CO_2 et de CO ainsi que la réaction du gaz à l'eau³⁷

vitesse et précision des calculs numériques font que des études théoriques gagnent en importance. L'étude approfondie de GRABOW et MAVRIKAKIS par calcul DFT propose des chemins réactionnels, les intermédiaires et leurs énergies probables pour l'hydrogénation de CO , de CO_2 et la réaction du gaz à l'eau (figure 2.7).³⁷ Dans ce modèle, après la formation du formiate, l'hydrogénation de CO_2 ne passe pas par un intermédiaire dioxométhylène, mais par l'acide formique, isomère de celui-ci et d'énergie plus faible, puis par une espèce hydroxyméthoxy. L'hydrogénation de CO pourrait impliquer un intermédiaire formyl, ensuite les deux voies se rejoignent par la formation de formaldéhyde intermédiaire, puis méthoxy et méthanol. Pour la réaction du gaz à l'eau, deux chemins sont proposés : l'oxydoréduction CO_2/CO directe et l'implication de l'intermédiaire carboxylate.

En résumé, il y a un accord sur l'implication des espèces formiate et méthoxy dans le mécanisme. En revanche, l'identité des autres intermédiaires n'est pas confirmée.

37. L. C. GRABOW, M. MAVRIKAKIS. *ACS Catalysis* **2011**, *1*, 365–384.

Objectifs de la thèse

Le but de la thèse est une étude cinétique et mécanistique de la synthèse de méthanol à partir de CO_2/H_2 . Pour cela, un catalyseur classique de composition $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sera comparé à un catalyseur de composition $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{ZrO}_2$ optimisé pour la synthèse de méthanol à partir de CO_2 afin de vérifier s'il y a des différences au niveau de la cinétique et du mécanisme. Des catalyseurs optimisés pour la réaction concurrentielle, la réaction du gaz à l'eau seront également inclus dans cette étude. Les outils mis en place pour ce travail sont la mesure des surfaces de cuivre, l'élaboration de modèles cinétiques, la spectroscopie infrarouge en réflexion diffuse et la désorption thermoprogrammée.

Mesure des surfaces de cuivre Dans un premier temps, une méthode de détermination des surfaces de Cu^0 , adaptée aux échantillons et à l'appareil de mesure utilisé au laboratoire, sera développée (chapitre 4). Le but sera de pouvoir comparer différents catalyseurs en ce qui concerne la surface de Cu métallique disponible et d'identifier ceux possédant la meilleure surface. En essayant de trouver des corrélations entre la composition, la surface et l'activité du catalyseur, on disposera d'un outil qui donne un retour d'informations utiles pour le développement de catalyseurs. Une deuxième application permettra de recalculer l'activité par site de Cu, donnant un TOF afin de pouvoir utiliser l'activité intrinsèque du catalyseur pour le développement d'un modèle cinétique.

Modélisation cinétique Des tests catalytiques en régime cinétique seront ensuite effectués afin d'établir des modèles cinétiques pour deux catalyseurs synthétisés au laboratoire : un catalyseur de composition classique $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ servant de référence et un catalyseur avec support modifié $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{ZrO}_2$, optimisé pour les conditions opératoires du projet (chapitre 5). Les expériences fourniront des

3. OBJECTIFS DE LA THÈSE

données récentes avec des catalyseurs à l'état de l'art de la technologie actuelle. Les modèles cinétiques permettront d'évaluer la réponse des systèmes catalytiques aux conditions opératoires et de mettre à disposition des équations pour la conception des réacteurs, simulation de procédés et la mise à grande échelle. De plus, les résultats permettront de vérifier s'il y a des différences liées à la modification du support.

Une partie sur le mécanisme de la réaction servira à élargir les connaissances sur le mécanisme de la réaction et la fonction des espèces intermédiaires de surface en pointant les différences entre des catalyseurs optimisées et non-optimisés pour la synthèse de méthanol et de relier les propriétés de surface aux performances des catalyseurs.

Spectroscopie infrarouge Un chapitre sera dédié à l'observation des espèces de surface par spectroscopie infrarouge en réflexion diffuse (chapitre 6). Un montage infrarouge sera développé afin d'effectuer des expériences sous pression élevée ainsi que des tests d'adsorption à pression atmosphérique. La surface d'un catalyseur pour la synthèse de méthanol et celle d'un catalyseur pour la réaction du gaz à l'eau seront étudiées *in situ* sous conditions réactionnelles. L'adsorption de CO₂, d'acide formique et de méthanol à pression atmosphérique servira à caractériser le comportement des différents échantillons vis-à-vis des molécules sondes et l'évolution des espèces de surface en fonction de la température.

Désorption thermoprogrammée L'étude infrarouge sera complétée par des expériences de désorption thermoprogrammée en lit fixe (chapitre 7). La basicité de différents échantillons sera évaluée par l'adsorption de CO₂. Les expériences avec l'acide formique et le méthanol donneront des informations sur les réactions de surface des intermédiaires.

En résumé, les principaux objectifs de cette thèse sont l'étude de la cinétique de deux catalyseurs de méthanol et la caractérisation comparative de catalyseurs optimisés et non-optimisés pour la synthèse de méthanol afin d'accéder à plus d'informations sur le mécanisme et de rationaliser le développement de futurs catalyseurs de synthèse de méthanol.

Deuxième partie

Cinétique

Surface de cuivre

Dans l'introduction de ce chapitre, les notions théoriques pour la mesure des surfaces de cuivre et son utilité sont expliquées (sous-chapitre 4.1). Le développement d'une méthode analytique par chimisorption de N_2O est ensuite décrit dans les sous-chapitres 4.2 et 4.3. Quelques exemples d'application de la méthode d'analyse retenue sont donnés avant de conclure au sous-chapitre 4.4.

4.1 Introduction

4.1.1 Notions

Généralement, un matériau catalytique solide se trouve après calcination sous forme d'oxydes. Or, la phase active d'un catalyseur hétérogène est souvent une phase métallique. L'oxyde, précurseur du catalyseur, doit alors être réduit en métal lors d'un prétraitement. Les catalyseurs pour la synthèse de méthanol à grande échelle sont composés d'oxydes de cuivre, zinc et aluminium où Cu est considéré comme métal actif. Avant d'admettre le flux réactionnel sur le catalyseur, l'oxyde de Cu^{II} est réduit en Cu^0 par l'hydrogène.



L'acte catalytique consiste en plusieurs étapes dont l'adsorption des réactifs sur les sites actifs. Si l'on s'imagine le catalyseur composé de particules métalliques réparties sur un support oxyde, seuls les atomes de surface d'une particule seront accessibles aux adsorbats (figure 4.1). C'est pourquoi on cherche à rendre maximale la fraction d'atomes exposés à la surface pour augmenter l'activité d'un catalyseur donné.¹

1. G. BOND. *Surface Science* 1985, 156, 966–981.

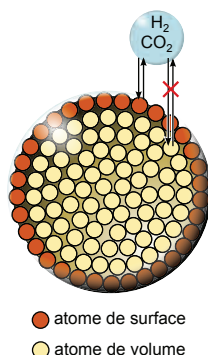


Figure 4.1 Schéma d'une particule de cuivre

On rencontre trois termes qui sont utilisés pour donner une information sur le degré de division d'une quantité de matière donnée : la surface spécifique, la dispersion et le diamètre de particules. L'enjeu du diamètre est compréhensible de façon intuitive. Moins le diamètre de particule est grand, plus le solide est divisé. La dispersion donne la fraction d'atomes exposés à la surface. Elle est au mieux illustrée par les deux cas limite théoriques. Lorsqu'elle tend vers 0, on s'approche d'un seul cristal immense (figure 4.2(a) haut), lorsqu'elle tend vers 100% la division de la matière devient fine jusqu'à arriver à des particules entièrement composées d'atomes surfaciques (figure 4.2(a) bas). La surface spécifique, enfin, est l'aire géométrique occupée par les atomes exposés à la surface et rapportée à la masse de l'échantillon. Elle augmente également avec le degré de division.

Le rapport entre le nombre de moles d'atomes à la surface n_S et le nombre de moles d'atomes dans le volume des particules n_V , donc le nombre de moles total, est appelé dispersion D .^{2,3}

$$D = \frac{n_S}{n_V} \quad (4.2)$$

Le nombre de moles d'atomes à la surface n_S peut être exprimé en fonction de la surface totale accessible S de ces atomes, du nombre d'atomes exposés par aire géométrique N_S et le nombre d'Avogadro N_A .

$$n_S = \frac{S \cdot N_S}{N_A} \quad (4.3)$$

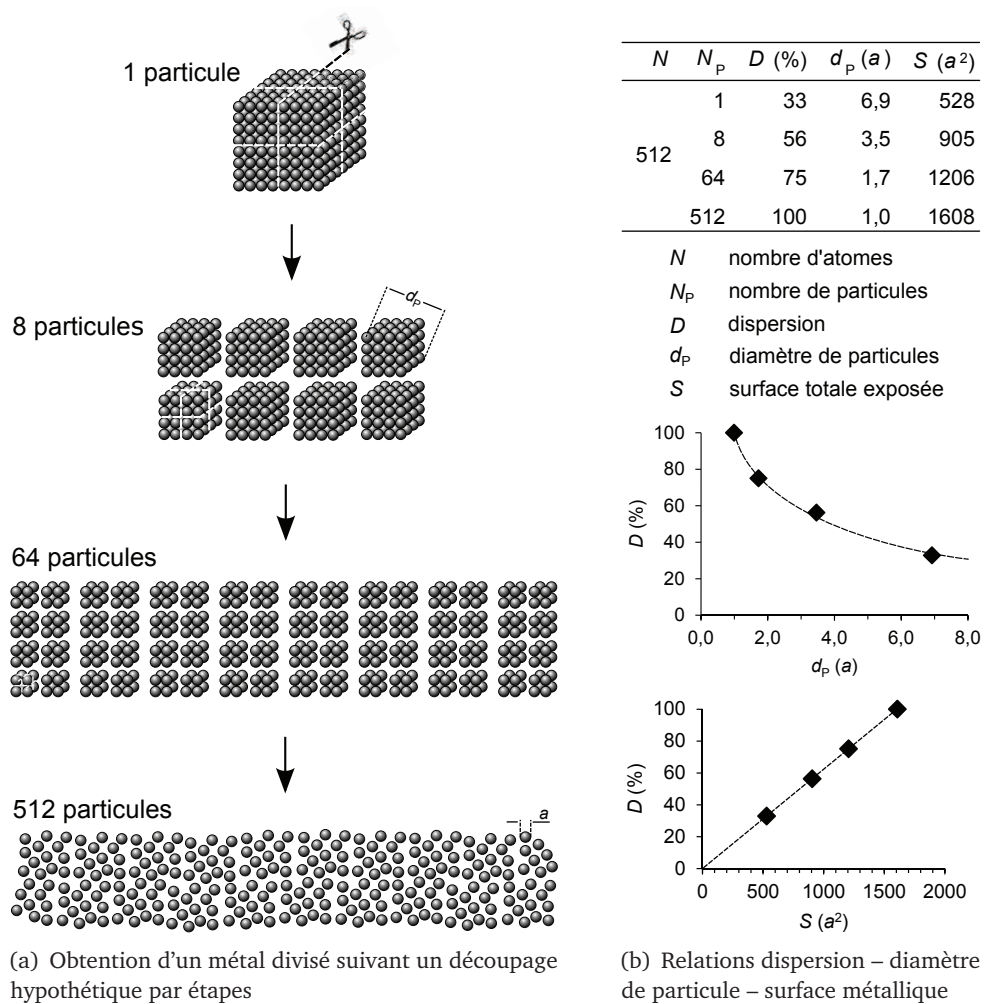
Il est à noter que la valeur de N_S dépend de la nature du métal, de la phase cristalline et des faces exposées.

Avec les définitions du nombre de moles et de la masse volumique, on obtient n_V .

$$n_V = \frac{V \cdot \rho}{M} \quad (4.4)$$

2. M. LUYSS et al. *Applied Catalysis* **1989**, *46*, 161–173.

3. A. GERVASINI, S. BENNICI. *Applied Catalysis A : General* **2005**, *281*, 199–205.



(a) Obtention d'un métal divisé suivant un découpage hypothétique par étapes

(b) Relations dispersion – diamètre de particule – surface métallique

Figure 4.2 Illustration du concept de la dispersion. Pour des raisons de clarté, les particules sont dessinées cubiques.

La combinaison de (4.3) et (4.4) avec (4.2) fait apparaître le rapport $\frac{S}{V}$.

$$D = \frac{S}{V} \cdot \frac{N_s \cdot M}{\rho \cdot N_A} \quad (4.5)$$

En supposant un nombre N_p de particules sphériques de rayon moyen r_p , on peut exprimer S et V de l'ensemble des particules en fonction de r_p .

$$S = N_p \cdot 4\pi r_p^2 \quad (4.6)$$

$$V = N_p \cdot \frac{4}{3}\pi r_p^3 \quad (4.7)$$

La combinaison de (4.6) et (4.7) avec (4.5) permet de relier la dispersion D et le diamètre moyen de particule $d_p = 2r_p$.

$$D = \frac{6}{d_p} \cdot \frac{N_S \cdot M}{\rho \cdot N_A} \quad (4.8)$$

Comme alternative à la notion de dispersion, on peut définir la surface de Cu par masse de Cu $S_{Cu'}$

$$S_{Cu'} = \frac{S}{m_{Cu}} \quad (4.9)$$

et la surface de Cu par masse de catalyseur S_{Cu} .

$$S_{Cu} = \frac{S}{m_{cata}} \quad (4.10)$$

En retravaillant (4.5), on établit une relation directe entre D et $S_{Cu'}$

$$D = S_{Cu'} \cdot \frac{N_S \cdot M}{N_A} \quad (4.11)$$

et entre D et S_{Cu}

$$D = S_{Cu} \cdot \frac{N_S \cdot M}{w_{Cu} \cdot N_A} \quad (4.12)$$

connaissant la fraction massique de Cu w_{Cu} dans le catalyseur.

L'illustration dans la figure 4.2 pour une quantité de matière N donnée de 512 atomes montre que le nombre de particules N_p augmente considérablement avec la dispersion. Le diamètre de particule et la surface accessible sont exprimés en fonction du diamètre a d'un atome dans le tableau de la figure 4.2(b). Les graphes mettent en évidence que la dispersion est inversement proportionnelle au diamètre de particule selon (4.8) et proportionnelle à la surface accessible selon (4.11). D'un point de vue pratique, il suffit de mesurer un de ces trois paramètres pour avoir accès aux deux autres.

4.1.2 Intérêt et mesure de la surface de cuivre

La connaissance de la surface de Cu permet d'avancer dans deux domaines : le développement des catalyseurs et l'accès à l'activité intrinsèque des sites catalytiques, c'est-à-dire à la cinétique de la réaction même, rapprochant ainsi catalyse hétérogène et science de la surface (figure 4.3).

En comparant différentes préparations d'un type de catalyseur donné, des données de la littérature montrent que l'activité en synthèse de méthanol est une fonction linéaire de la surface de Cu.⁴⁻⁶ D'autres travaux mettent en jeu des

4. W. X. PAN et al. *Journal of Catalysis* **1988**, 446, 440–446.

5. S. OLEJNIK et al. *Journal of Combinatorial Chemistry* **2008**, 10, 387–390.

6. S. NATESAKHAWAT et al. *ACS Catalysis* **2012**, 2, 1667–1676.

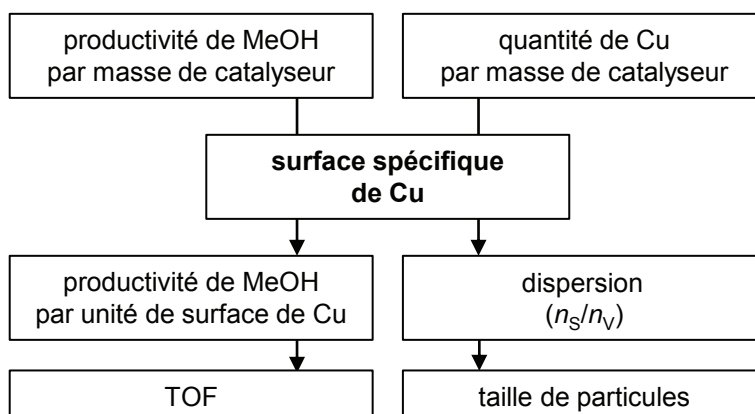


Figure 4.3 Usages de la surface de cuivre

facteurs supplémentaires influençant l'activité, comme l'interface Cu–ZnO et la nature du support.^{7–10}

Afin de rendre maximale la surface de Cu et, par conséquent, l'activité, il faut trouver une procédure de réduction optimale, car la surface de Cu⁰ change en fonction de la température de réduction et de la rampe de chauffage pendant le prétraitement sous hydrogène.^{11,12} Les meilleures surfaces sont obtenues avec une rampe lente (< 5 °C min⁻¹) et une température de réduction pas trop élevée de l'ordre de 250 °C.¹³

La comparaison des valeurs de la surface de Cu et de la surface BET permet d'estimer la répartition de la surface totale entre le Cu et le support, et éventuellement d'établir des corrélations avec l'activité catalytique.¹⁴ La mesure des surfaces de Cu avant et après test catalytique permet de juger par exemple à quel point la désactivation du catalyseur dépend du frittage du Cu.¹⁵

La comparaison de différents échantillons de catalyseurs est souvent rendue difficile, lorsque selon la source bibliographique les activités sont présentées dans des unités différentes et que l'activité est liée à des paramètres qui varient en fonction de sa composition, comme la masse ou le volume du catalyseur. En recalculant par site de Cu l'activité mesurée lors des tests catalytiques, on s'af-

7. M. BEHRENS et al. *Science* **2012**, 336, 893–897.
8. F. ARENA et al. *Applied Catalysis A : General* **2008**, 350, 16–23.
9. F. ARENA et al. *Catalysis Today* **2013**, 210, 39–46.
10. L. ANGELO, « Développement de catalyseurs pour la synthèse de méthanol produit par hydrogénation du dioxyde de carbone », thèse de doct., Université de Strasbourg, **2014**.
11. D. S. BRANDS et al. *Catalysis Letters* **1996**, 36, 175–181.
12. E. BATYREV et al. *Journal of Catalysis* **2005**, 229, 136–143.
13. C. ABOUMRAD, « Synthèse de méthanol et d'alcools supérieurs sur catalyseurs CuO–ZnO modifiés », thèse de doct., Université Louis Pasteur, Strasbourg, **1987**.
14. J. AGRELL et al. *Applied Catalysis A : General* **2003**, 253, 201–211.
15. J. SUN, I. METCALFE, M. SAHIBZADA. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1999**, 38, 3868–3872.

franchit de cette confusion et on est en mesure de juger l'efficacité catalytique de ces sites. Finalement, la surface de Cu permet d'établir un lien (s'il y en a un) entre l'activité en production de méthanol et les paramètres de synthèse et propriétés des catalyseurs.^{4,16-19} Sa connaissance est alors un outil puissant pour le développement de catalyseurs.

L'accès à la surface de Cu est possible en calculant la taille de particule à partir de la largeur à mi-hauteur des raies de diffraction du Cu et de convertir cette valeur en surface de Cu. Cette méthode présente le danger de réoxydation du Cu lors du transfert de l'échantillon du réacteur pour le traitement réducteur au diffractomètre si l'appareil n'est pas équipé pour les traitements *in situ*. De plus, c'est une moyenne sur le diamètre d'un domaine cristallin qui est différent du diamètre de particule. Il est également possible de mesurer la taille de particule sur des images de microscopie électronique. Cette approche souffre cependant du problème de prélèvement d'un échantillon représentatif et du traitement d'image. La chimisorption d'un gaz entrant en interaction spécifique avec la surface permet une analyse plus rapide et plus fiable, car le résultat obtenu pour la surface totale n'est pas une moyenne et l'analyse d'un ensemble plus grand permet de s'affranchir d'éventuelles hétérogénéités de l'échantillon.

Différentes molécules ont été proposées pour la détermination des surfaces de Cu par chimisorption. L'utilisation d'oxygène conduit à des résultats non reproductibles et nécessite de refroidir l'échantillon à l'azote liquide.²⁰ L'hydrogène a été utilisé, mais là aussi le refroidissement de l'échantillon à l'azote liquide et, qui plus est, une pression d'hydrogène de 15 bar pour son adsorption sur le cuivre sont nécessaires.^{21,22} De plus, le fait que le rapport stoechiométrique Cu/H n'est pas le même selon l'échantillon étudié laisse planer le doute sur la validité universelle de la méthode.²³ Cependant, l'application de ces méthodes reste marginale. La méthode préférée dans la littérature utilise le protoxyde d'azote (N₂O).

4.2 La chimisorption de N₂O

4.2.1 Principe de mesure et variantes expérimentales

L'avantage technique de N₂O par rapport aux autres gaz potentiellement utilisables consiste en la température de réaction qui peut être choisie peu au-dessus de l'ambiante. Le N₂O oxyde le Cu⁰ surfacique en Cu¹ en le couvrant d'une monocouche

16. B. DENISE et al. *Applied Catalysis* **1987**, *30*, 353–363.

17. R. HADDEN, P. LAMBERT, C. RANSON. *Applied Catalysis A : General* **1995**, *122*, L1–L4.

18. T. FUJITANI, J. NAKAMURA. *Catalysis Letters* **1998**, *56*, 119–124.

19. C. BALTES, S. VUKOJEVIC, F. SCHUTH. *Journal of Catalysis* **2008**, *258*, 334–344.

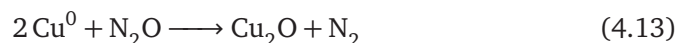
20. G. J. J. BARTLEY, R. BURCH, R. J. CHAPPELL. *Applied Catalysis* **1988**, *43*, 91–104.

21. M. MUHLER et al. *Catalysis Letters* **1992**, *14*, 241–249.

22. O. HINRICHSSEN, T. GENGER, M. MUHLER. *Chemical Engineering & Technology* **2000**, *23*, 956–959.

23. S. BAILEY, K. C. WAUGH. *Catalysis Letters* **1993**, *17*, 371–374.

d'oxygène.



Le Cu métallique de surface est ainsi dosé par réduction du N₂O en N₂ avec une stœchiométrie de deux atomes surfaciques de Cu pour une molécule de N₂O ou N₂. À partir du nombre de moles de N₂O ayant réagi $n_{\text{N}_2\text{O}}$ et des équations (4.3) et (4.10), la surface de Cu S_{Cu} est calculée à l'aide de N_S .

$$S_{\text{Cu}} = 2 \cdot n_{\text{N}_2\text{O}} \cdot \frac{N_A}{N_S} \cdot \frac{1}{m_{\text{cata}}} \quad (4.14)$$

La valeur de N_S dépend de la nature du métal ainsi que du plan cristallin exposé à la surface de la particule. Comme l'orientation des plans cristallins est en général inconnue, la valeur de référence utilisée dans la littérature est $1,46 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-2}$. C'est la moyenne des valeurs correspondantes des trois plans cristallins (100), (110) et (111) du Cu.²⁴ La surface de Cu S_{Cu} ainsi obtenue peut être convertie en dispersion et taille de particules selon (4.12) et (4.8).

Les premiers modes opératoires étaient en statique : le N₂O était admis dans un récipient où l'échantillon réduit avait été placé sous vide. Après réaction, l'excès de N₂O étant capté dans un piège froid, le N₂ produit pouvait être calculé par la mesure de la pression.²⁵ Par la suite, des protocoles expérimentaux en flux ont été développés, qui sont utilisés jusqu'à l'heure actuelle : le dosage par pulse et le dosage en flux continu. Ce dernier est connu sous le terme anglais *reactive frontal chromatography* (RFC) dans la littérature.²²

Pulses Pour le dosage par pulses, deux variantes existent : soit un pulse d'une quantité connue de N₂O, qui ne sera pas entièrement consommé, est introduit sur l'échantillon réduit et le N₂O non réagi ou l'azote produit sont dosés. Soit plusieurs pulses d'une petite quantité de N₂O connue sont introduits sur l'échantillon. Les premiers pulses seront entièrement consommés. Dès que la surface sera complètement oxydée, il n'y aura plus de consommation de N₂O. Le quantité totale de N₂O ayant réagi correspond alors à la somme des quantités ayant réagi par pulse.

Flux continu Pour le dosage en flux, l'échantillon réduit est placé sous flux de gaz inerte. La réaction est initiée par le changement en un flux contenant du N₂O. Dès que la réaction de surface est finie, le N₂O dans le flux d'entrée n'est plus consommé et un « front » de N₂O apparaît dans le chromatogramme, d'où le terme anglais de cette variante du mode opératoire.

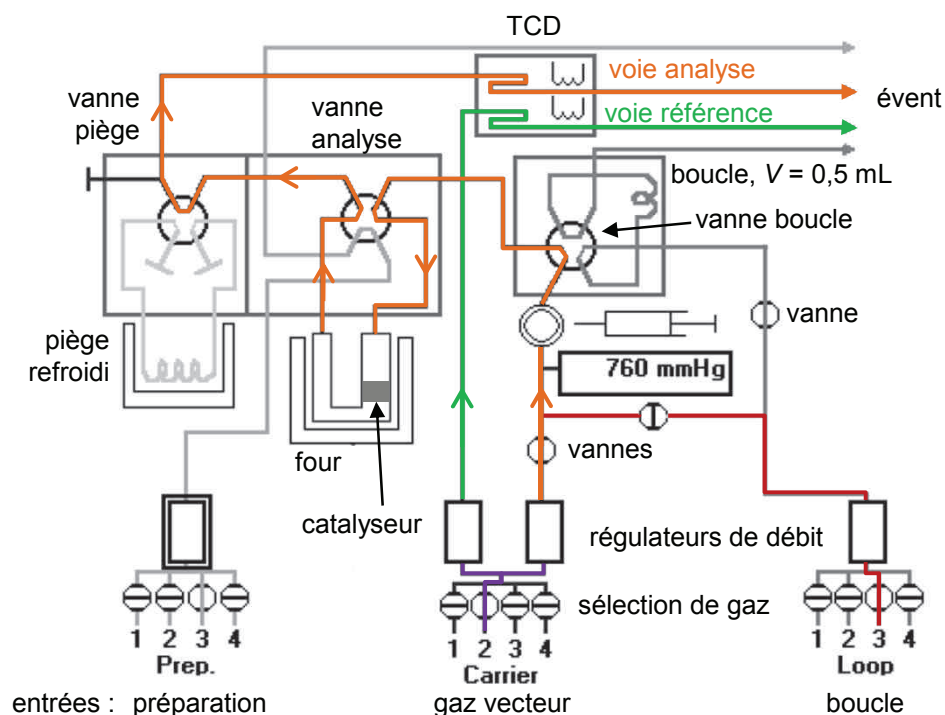


Figure 4.4 Schéma de l'appareil de chimisorption Micromeritics 2920 AutoChem II

4.2.2 Choix de la variante et mise au point de la méthode

4.2.2.1 Caractéristiques de l'appareil de mesure

L'appareil de mesure est le modèle Micromeritics 2920 AutoChem II, un analyseur de chimisorption automatique piloté par ordinateur (figure 4.4). Il permet de mettre l'échantillon sous flux de gaz, des traitements thermiques programmés et la détection des produits gazeux par catharométrie. Il peut être alimenté en quatre gaz différents qui sont sélectionnés à l'aide d'une vanne. L'appareil dispose de trois entrées de gaz, appelées préparation, gaz vecteur et boucle. Un régulateur de débit massique est placé derrière chaque entrée de gaz.

L'entrée majoritairement utilisée est l'entrée gaz vecteur (trait violet). Contrairement à ce que son nom pourrait suggérer, cette entrée ne sert pas seulement à faire passer du gaz vecteur, mais également des réactifs. Elle possède une particularité : le flux de gaz est divisé en deux, chaque flux résultant passe par un régulateur de débit dédié. Un des flux est directement relié à la voie de référence (trait vert) du détecteur à conductivité thermique (TCD), l'autre flux passe à travers différents circuits dans la voie analyse du détecteur (trait orange).

24. J. W. EVANS et al. *Applied Catalysis* **1983**, 7, 75–83.

25. J. JENSEN, T. JOHANNESSEN, H. LIVBJERG. *Applied Catalysis A : General* **2004**, 266, 117–122.

Le flux analyse passe d'abord une sonde de pression, puis arrive à la vanne 6 voies boucle. Elle possède deux positions : remplissage et injection. En position remplissage, le flux analyse continue vers la prochaine vanne et la boucle intégrée de l'appareil d'un volume de 0,5 mL est traversée par un flux de gaz venant de l'entrée boucle. En position injection, la voie analyse est connectée au volume interne de la boucle pour injecter un pulse égal au volume de la boucle dans le flux analyse tandis que le flux venant de l'entrée boucle passe à l'évent. Le flux analyse arrive alors à la deuxième vanne 6 voies, la vanne analyse. En position analyse, le flux analyse passe par l'échantillon qui se trouve dans un réacteur en quartz en forme d'U, avec, le cas échéant, le flux venant de l'entrée préparation qui est directement relié à l'évent. C'est la position normale de la vanne. En position préparation, on a par exemple la possibilité d'admettre à l'échantillon un flux différent du flux analyse tout en laissant ce dernier se stabiliser. Il faut prendre en compte que le changement de la position préparation à la position analyse peut faire apparaître un signal au détecteur dû à la différence de composition entre le gaz dans le volume mort du réacteur et la voie de référence. La dernière vanne sert simplement à faire passer le flux analyse par le piège refroidi ou pas. Enfin, le flux passe dans la voie analyse du détecteur.

L'utilisation de cet appareil est soumise à certaines contraintes. D'abord il est difficile de produire des mélanges de gaz au choix libre. Du fait qu'il n'y a qu'un seul régulateur de débit pour chaque entrée de gaz et qu'il est placé après la vanne pour sélectionner le gaz, il n'est pas possible de réaliser tous les mélanges entre les quatre gaz connectés. Une autre contrainte est imposée par le détecteur à conductivité thermique. Ce détecteur n'étant pas spécifique, le signal peut être corrélé à la composition du mélange avec certitude uniquement si le mélange est binaire. Or en présence du gaz inerte, du protoxyde d'azote et de l'azote, le mélange est ternaire.

4.2.2.2 Paramètres expérimentaux

Pour la mise au point de la méthode il y a un certain nombre de paramètres expérimentaux à considérer (tableau 4.1). L'échantillon choisi est le catalyseur I1, un catalyseur industriel dont la surface de Cu se situe en bas de gamme des valeurs à mesurer. La réduction avant dosage a été effectuée de la même manière que pour les tests catalytiques, sous hydrogène à 280 °C pendant 12 h avec une rampe de 1 °C min⁻¹. La masse d'échantillon a été fixée à 500 mg, le débit total à 50 mL min⁻¹. Pour les tests en pulses, le volume des pulses a été fixé à 0,5 mL et leur nombre à 100. Les autres paramètres ont été ajustés selon les résultats des tests préliminaires au laboratoire laissant ainsi place à la question principale : quelle variante expérimentale est à privilégier – pulses ou flux continu ?

Même si les premiers utilisateurs de la chimisorption de N₂O utilisaient des températures aux alentours de 100 °C, il a été montré par la suite que des températures bien au-dessus de 60 °C favorisent l'oxydation du Cu en volume qui conduirait

4. SURFACE DE CUIVRE

Tableau 4.1 Conditions d'analyse pour la comparaison des méthodes par pulses et flux continu

	pulses	flux continu
catalyseur		II
masse échantillon (mg)		500
débit total (mL min ⁻¹)		50
réduction	à 280 °C, 1 °C min ⁻¹ , 12 h dans 10 % H ₂ /Ar	
température du dosage (°C)		50
volume de la boucle (mL)	0,5	–
nombre de pulses	100	–
gaz pour chimisorption	10 % N ₂ O/Ar	2 % N ₂ O/Ar ^a
détection	TCD, MS	

^a obtenu par dilution interne à partir d'un mélange 10 % N₂O/Ar

à une surestimation de la surface de Cu.^{2,24,26} C'est pour cela que les méthodes récentes utilisent des températures plus basses allant jusqu'à l'ambiante.²² Dans notre cas, la température a été fixée à 50 °C pour éviter à la fois l'oxydation en volume et des temps de refroidissement trop longs liés à l'inertie thermique.

La concentration de N₂O dans l'inerte est un autre paramètre à considérer dans la mise au point de la méthode. Il a été démontré expérimentalement que la variation de la fraction molaire de N₂O entre 7 % et 36 % ne change pas significativement la surface mesurée. Par contre, plus la concentration est élevée, plus le temps d'analyse est court. Pour s'assurer d'un temps de réaction suffisamment long pour les petites surfaces, une concentration inférieure à 10 % est recommandée pour les analyses en flux continu.²⁶ Pour les pulses, une concentration de 10 % N₂O a été choisie, pour le dosage en flux continu 2 %. Ces concentrations sont suffisamment élevées pour pouvoir détecter le signal avec certitude, mais pas trop élevées pour ne pas générer de réaction trop violente.

Habituellement le gaz de dilution pour ces analyses est l'hélium. Nos premiers essais ont été effectués avec ce gaz comme gaz de dilution, mais le signal catharométrique étant faible, l'argon a été testé comme gaz de dilution. Le tableau 4.2 montre les conductivités thermiques de mélanges N₂/He, N₂O/He, N₂/Ar et N₂O/Ar à la température du détecteur de 100 °C. Même si les différences absolues sont plus élevées en utilisant l'hélium comme gaz de dilution, la différence relative de conductivité thermique entre un mélange 2 % N₂/He et 2 % N₂O/He est de seulement 0,08 %, tandis qu'elle est de 0,7 % en utilisant comme gaz de dilution l'argon. Le choix du gaz de dilution s'est donc porté sur l'argon.

Enfin, un point sur la granulométrie de la poudre doit être ajouté : une fraction tamisée précise est préférable à une poudre non tamisée et des grains plus petits sont préférables à des grains plus grands. Ceci a été démontré par nos propres essais et la littérature.⁵ Une fraction tamisée avec de petits grains facilite la circulation du fluide entre les grains, permettant de mieux évacuer la chaleur de la réaction

26. G. C. CHINCHEN et al. *Journal of Catalysis* **1987**, 86, 79–86.

4.2. La chimisorption de N₂O

Tableau 4.2 Conductivités thermiques à 100 °C des gaz N₂ et N₂O mélangés avec de l'hélium ou de l'argon, calculées avec le logiciel ProSim Plus

fraction de produit azoté (%)	conductivité thermique (W m ⁻¹ K ⁻¹)			
	N ₂ /He	N ₂ O/He	N ₂ /Ar	N ₂ O/Ar
0	0,1793	0,1793	0,0212	0,0212
2	0,1764	0,1762	0,0214	0,0213
10	0,1645	0,1637	0,0222	0,0214

exothermique avec le N₂O et conduisant à un signal mieux défini. Ainsi, la fraction inférieure à 100 μm a été privilégiée pour les analyses.

4.2.2.3 Variante en pulses

100 pulses de 0,5 mL de 10% N₂O/Ar ont été injectés dans un flux d'Ar sur l'échantillon réduit. L'expérience a été enregistrée simultanément par TCD et MS (figure 4.5). Le but étant de pouvoir quantifier avec le TCD intégré à l'appareil seul, le suivi par MS ne servira ici que d'explication du signal TCD.

Le signal TCD montre que l'intensité des pulses diminue avec le nombre de pulses et qu'elle se stabilise à partir de 50 min après le début de l'analyse (figure 4.5(a)). Les données MS permettent d'expliquer ce comportement : au début du dosage le N₂O introduit est entièrement consommé, tandis qu'il y a dégagement de N₂. 30 min après le début du dosage, les premiers pics de N₂O commencent à

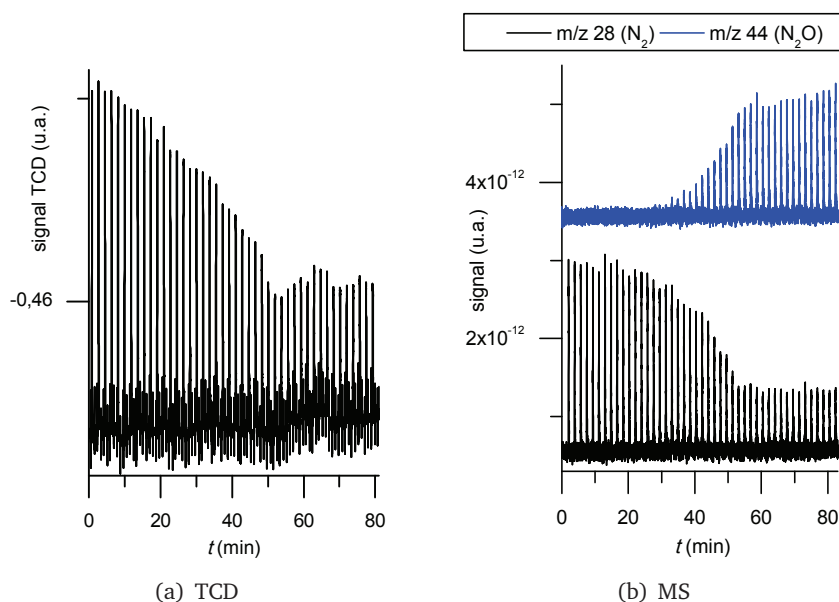


Figure 4.5 Suivi de la chimisorption de pulses de N₂O sur l'échantillon I1 par différentes méthodes de détection

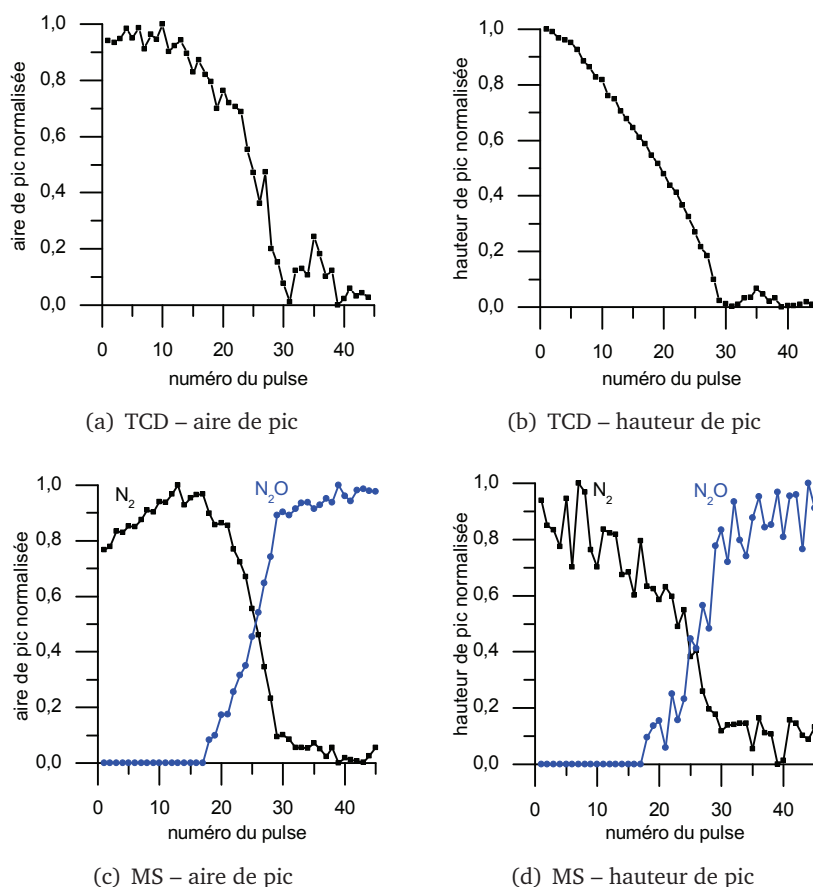


Figure 4.6 Variantes de la détermination du nombre de pulses pour la chimisorption de N_2O de l'échantillon I1 par différentes méthodes de détection

apparaître pour se stabiliser après 50 min. En même temps, les hauteurs de pic de N_2 diminuent. Le signal résiduel de N_2 peut être attribué au fragment N_2^+ du N_2O (figure 4.5(b)). Ainsi, la variation du signal TCD traduit une consommation initiale totale de N_2O (mélange N_2/Ar), puis une consommation partielle (mélange $N_2/N_2O/Ar$) avant une stabilisation indiquant la fin de la réaction (mélange N_2O/Ar).

Il faut maintenant, à partir des données brutes, déterminer le nombre de pulses de N_2O consommés. Les différentes variantes d'exploitation sont illustrées dans la figure 4.6. Puisque la taille des pics change au cours du dosage, il ne suffit pas de seulement compter les pulses ; il faut également tenir compte d'une consommation partielle. C'est pourquoi tous les signaux, qu'il s'agisse du MS ou du TCD, de l'aire ou de la hauteur de pic, ont été normalisés au signal le plus fort mesuré.

Avec le TCD la régularité des hauteurs de pic est plus élevée que celle des aires (figure 4.6(a) et 4.6(b)) tandis que concernant les données MS les aires de pic

4.2. La chimisorption de N₂O

Tableau 4.3 Variantes de la détermination du nombre de pulses pour le calcul de la surface de Cu

détection	courbe	méthode de calcul	N_{eff}	$n_{\text{N}_2\text{O}}$ ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	S_{Cu} (m^2g^{-1})
MS	N ₂	aires de pic	23,1	92	7,6
	N ₂	hauteurs de pic	19,2	77	6,3
	N ₂ O	aires de pic	25,1	100	8,3
	N ₂ O	hauteurs de pic	27,3	109	9,0
TCD	signal	aires de pic	22,4	90	7,4
	signal	hauteurs de pic	17,8	71	5,9

donnent un tracé plus lisse que les hauteurs (figure 4.6(c) et 4.6(d)).

Les résultats numériques des différentes variantes d'exploitation des données sont résumés dans le tableau 4.3. Pour le TCD, l'intégrale de la fonction normalisée donne un nombre de pulses effectif N_{eff} de 22,4 en considérant les aires et N_{eff} de 17,8 en considérant les hauteurs de pic. Ces nombres de pulses permettent de calculer $n_{\text{N}_2\text{O}}$ consommé tel qu'on obtient des surfaces de Cu S_{Cu} de 7,4 m^2g^{-1} pour les aires et de 5,9 m^2g^{-1} pour les hauteurs selon (4.14).

Pour le MS, l'intégrale de la fonction normalisée du signal de N₂ donne N_{eff} de 23,1 en prenant les aires et N_{eff} de 19,2 en prenant les hauteurs de pic. On obtient S_{Cu} de 7,6 m^2g^{-1} pour les aires et de 6,3 m^2g^{-1} pour les hauteurs. En utilisant le signal de N₂O, N_{eff} est de 25,1 en prenant les aires et N_{eff} de 27,3 en prenant les hauteurs de pic correspondant à S_{Cu} de 8,3 m^2g^{-1} pour les aires et de 9,0 m^2g^{-1} pour les hauteurs. Le calcul par aires ne donne pas le même résultat que le calcul par hauteurs et les surfaces de Cu calculées avec la courbe de N₂O sont plus grandes que celles calculées avec la courbe de N₂.

Comparées avec le TCD, les surfaces de Cu calculées avec la courbe de N₂O sont plus élevées alors que les surfaces de Cu calculées avec la courbe de N₂ sont comparables à celles obtenues par la courbe du TCD. Si la courbe de N₂ est comparée avec la courbe du TCD, la surface de Cu calculée par les aires est plus grande que celle obtenue par les hauteurs dans les deux cas.

En conclusion, l'exploitation du signal de N₂O donne des surfaces de Cu plus grandes que l'exploitation du signal de N₂ et du TCD qui fournissent des valeurs proches.

4.2.2.4 Variante en flux continu

L'échantillon réduit a été balayé par un flux de 2% N₂O/Ar, obtenu par dilution d'un flux de 10% N₂O/Ar avec Ar. L'expérience a été enregistrée simultanément par TCD et MS comme pour les pulses (figure 4.7).

L'observation par TCD met en évidence un pic avec un palier, le signal après réaction se stabilisant à une ligne de base plus élevée qu'avant la réaction (figure 4.7(a)). Les tracés MS expliquent la composition du flux de sortie (figure 4.7(b)). En début d'expérience, il y a dégagement de N₂. Tout le N₂O entrant est converti en N₂ par la réaction de surface et N₂O n'est pas détecté en sortie du réacteur. Lorsque

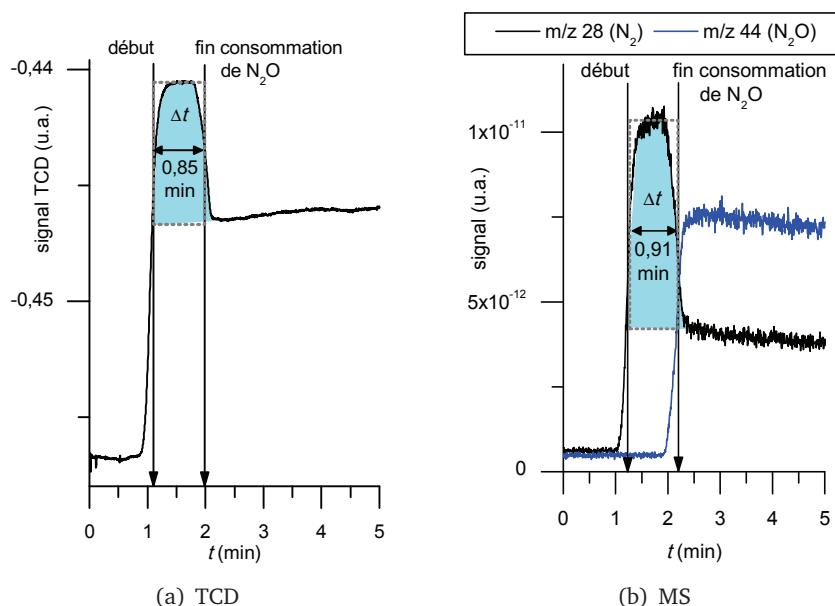


Figure 4.7 Suivi de la chimisorption de N_2O sur l'échantillon I1 en flux continu par différentes méthodes de détection

l'échantillon commence à saturer, la production de N_2 diminue jusqu'à 0 tandis que, parallèlement, la concentration de N_2O remonte à la valeur en entrée de réacteur. Le fait que le signal du m/z 28 ne retombe pas à 0 est dû à la contribution du fragment N_2^+ du N_2O .

Le visionnage simultané des deux graphes permet de déduire : si l'on observe un palier pendant le pic de consommation de N_2O , il y aura consommation totale du N_2O dans le flux entrant. On pourra alors poser la valeur du signal au palier du pic à 100% conversion du débit entrant et la ligne de base après pic à 0% conversion.

Afin d'exploiter les données, le tracé obtenu du signal TCD ou du signal MS de N_2 en fonction du temps est normalisé en posant : la ligne de base après réaction correspond à 0% du débit entrant de N_2O converti, le maximum du pic à 100%. Cette affirmation n'est juste qu'en cas d'observation d'un palier au moment du maximum du pic. L'intégration du débit volumique sur le temps donne le volume de N_2O réagi et celui-ci est converti en nombre de moles n_{N_2O} (4.15).

$$n_{N_2O} = \frac{y_{N_2O} \cdot \int Q_{tot}(t) dt}{V_{mol}} \quad (4.15)$$

A partir de (4.10) et de (4.15), la surface de Cu S_{Cu} est calculée selon (4.14).

Deux méthodes d'intégration ont été testées pour calculer la surface de Cu (tableau 4.4). La méthode d'intégration dite « simplifiée » consiste à multiplier la largeur du pic à mi-hauteur (équivalente au temps de réaction) par le débit

4.3. Méthode d'analyse retenue

Tableau 4.4 Variantes de l'intégration des signaux pour le calcul de la surface de Cu en flux continu

détection	courbe	méthode de calcul	n_{N_2O}	S_{Cu} ($m^2 g^{-1}$)
MS	N_2	intégration simplifiée	75	6,2
	N_2	intégration de la courbe	68	5,6
TCD	signal	intégration simplifiée	70	5,8
	signal	intégration de la courbe	68	5,6

molaire de N_2O . La dénomination « intégration de la courbe » fait référence à l'intégration numérique par la méthode des rectangles après calcul du débit de N_2O converti.

L'intégration simplifiée donne une surface de Cu plus élevée que l'intégration de la courbe et le résultat de $6,2 m^2 g^{-1}$ obtenu par MS est différent de celui obtenu par TCD de $5,8 m^2 g^{-1}$. En revanche, le résultat trouvé en utilisant l'intégration de la courbe est identique pour le MS et le TCD avec $5,6 m^2 g^{-1}$ dans les deux cas. Les surfaces de Cu déterminées par la variante en flux continu sont donc inférieures à celles déterminées par la variante en pulses.

4.2.2.5 Bilan

Dans les deux cas, pulses et flux continu, des questions concernant la meilleure façon d'exploiter les données TCD peuvent se poser. C'est pour cela que les expériences MS ont été conduites afin d'éliminer ces doutes. La manière d'intégrer influe fortement sur le résultat final de la surface de Cu, surtout dans le cas des pulses. La variante en flux présente des résultats cohérents avec les deux méthodes de détection par TCD et MS, où le même résultat numérique est obtenu pour la surface de Cu en utilisant l'intégration de la courbe. En flux continu, la fin de la réaction chimique de surface est facile à observer tandis qu'elle est mal définie en pulses. Les surfaces obtenues avec les pulses sont systématiquement plus élevées qu'en flux continu. Ceci peut être dû à une oxydation partielle en volume du Cu.²⁴ Enfin, la durée du dosage est plus courte en flux continu ce qui permet un gain de temps par rapport aux pulses. La variante en flux continu a ainsi été retenue comme mode opératoire pour les mesures de surface de Cu au laboratoire.

4.3 Méthode d'analyse retenue

4.3.1 Protocole expérimental

La procédure expérimentale a été fixée comme suit : l'échantillon sous forme de poudre (taille de particule $< 100 \mu m$) est placé dans le réacteur en lit fixe entre deux morceaux de laine de quartz. Pour être sûr de pouvoir quantifier des faibles surfaces de Cu de l'ordre de $5 m^2 g^{-1}$, il faut mettre au moins 400 mg d'échantillon.

Dans une première étape, l'échantillon est réduit à $280^\circ C$ pendant 12 h sous flux de 10 % molaire H_2 dans Ar, avec un débit total de $50 mL min^{-1}$ et en utilisant

une rampe de $1\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Puis, il est refroidi sous flux d'Ar à la température de chimisorption de $50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Après stabilisation de la température et des flux, la chimisorption de N_2O est démarrée en même temps que l'enregistrement du signal TCD en admettant un flux de 2% molaire N_2O dans Ar sur l'échantillon. Après 15 min, l'échantillon est remis sous flux d'Ar.

4.3.2 Validation de la méthode

Deux facteurs pour juger la performance de la méthode analytique sont le seuil de quantification et la fidélité du résultat. Ils sont présentés ci-après.

4.3.2.1 Seuil de quantification

Le problème des faibles surfaces de Cu n'est pas leur détection, car le TCD est assez sensible pour donner un signal. En revanche, si celui-ci n'est pas assez important pour atteindre un palier, la quantification ne sera pas possible. Pour être sûr de pouvoir quantifier le résultat, il faut déterminer la surface minimale qui peut être calculée avec confiance et en déduire la masse d'échantillon minimale requise.

Une série de mesures a été effectuée dans ce sens. Le même catalyseur (I1) a été analysé en faisant varier la masse d'échantillon entre 100 et 500 mg selon le protocole expérimental fixé auparavant (figure 4.8 (b)–(f)). Un essai à blanc avec du carbure de silicium, inerte dans les conditions réactionnelles, a également été effectué (figure 4.8 (a)). Le signal TCD obtenu lors de l'essai sur SiC montre l'avancement du front de N_2O lors du changement de flux Ar vers 2% N_2O dans Ar. En augmentant la masse, les signaux TCD obtenus deviennent plus forts et plus larges. À partir de 300 mg (figure 4.8 (d)) le pic du signal atteint une valeur maximale qui n'est pas dépassée même en augmentant la masse davantage.

L'existence d'une masse critique est confirmée par le calcul des surfaces de Cu par unité de masse de catalyseur (tableau 4.5). Les valeurs de la fourchette

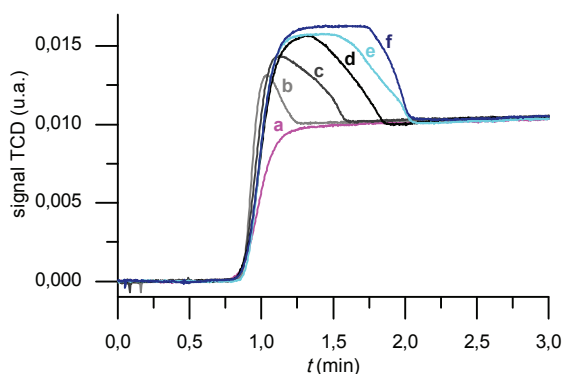


Figure 4.8 Évolution du signal TCD en fonction de la masse d'échantillon I1 : (a) blanc, (b) 104 mg, (c) 198 mg, (d) 312 mg, (e) 414 mg, (f) 504 mg. Les tracés ont été décalés verticalement et horizontalement afin de les placer à une origine commune.

4.3. Méthode d'analyse retenue

Tableau 4.5 Évolution de la surface de Cu en fonction de la masse d'échantillon I1

tracé figure 4.8	m_{cata} (mg)	S_{Cu} (m^2g^{-1})		A_{Cu} ^c (m^2)
		minimum ^a	maximum ^b	
b	104	2,8	5,3	0,6
c	198	4,8	6,7	1,3
d	312	5,8	6,0	1,9
e	414	6,0	6,1	2,5
f	504	5,6	5,7	2,8

^a conversion de N_2O par rapport à la variation maximale du signal

^b maximum du pic \equiv 100 % conversion de N_2O

^c surface de Cu absolue de l'échantillon

pour la surface minimale et maximale commencent à converger à partir de 300 mg d'échantillon autour de $6 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Cette valeur correspond à une surface de Cu absolue de 2 m^2 .

Afin de laisser une marge de sécurité, la surface de Cu minimale nécessaire pour pouvoir quantifier le résultat est portée à $2,5 \text{ m}^2$. Cela correspond à une masse d'échantillon typique de 400 mg comme point de départ pour un échantillon d'une surface de Cu égale à $6,3 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Cette valeur doit éventuellement être ajustée pour des échantillons avec une surface de Cu faible en fonction du résultat expérimental. Cependant, la masse qui peut être utilisée est limitée par la hauteur du lit. Si elle est trop importante, il se pose le problème de dépassement de la zone isotherme du four et de pertes de charges trop importantes.

4.3.2.2 Fidélité des résultats

Souvent il n'est possible d'effectuer les mesures de surfaces de Cu qu'une seule fois, car seule une quantité minimale d'échantillon est disponible et d'autres caractérisations doivent être effectuées sur le même lot. Cependant il est utile de savoir à quel point on peut faire confiance à une mesure unique pour avoir une idée de la fourchette dans laquelle le résultat est compris.

Des mesures répétées ont été effectuées afin d'obtenir une estimation de la valeur vraie (moyenne) et une information sur l'intervalle de confiance de la mesure (écart-type). Deux échantillons ont été choisis : un catalyseur à faible (I1) et grande (I2) surface de Cu (tableau 4.6).

Tableau 4.6 Fidélité de la méthode d'analyse

catalyseur	I1	I2
nombre d'expériences	11	10
moyenne (m^2g^{-1})	5,7	24,1
S_{Cu} écart-type (m^2g^{-1})	0,5	0,8
erreur relative (%)	8,9	3,5

On constate que l'erreur sur la faible surface est de $0,5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ tandis que sur la grande surface elle approche $1 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Cela donne une erreur relative plus petite pour la grande surface par rapport à la surface plus faible. En résumé, la méthode permet de déterminer les surfaces de Cu aux alentours de $5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ avec une erreur typique de $0,5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, respectivement 9 % et aux alentours de $25 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ avec $0,8 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, respectivement 3,5 %.

4.3.3 Application

L'utilité de la surface de Cu pour le développement de catalyseurs est illustrée à l'aide d'un exemple. Trois catalyseurs pour la synthèse de méthanol de même composition nominale 30 % Cu/ZnO/ZrO₂ (CuZZ) seront comparés : un catalyseur synthétisé par coprécipitation à pH constant (CuZZ_{pH}), un catalyseur synthétisé par coprécipitation en flux avec une taille de zone de précipitation de 1,1 mm (CuZZ_{G1,1}) et un catalyseur synthétisé par coprécipitation en flux avec une taille de zone de précipitation plus petite de 0,7 mm (CuZZ_{G0,7}).¹⁰

Les résultats de la chimisorption de N₂O sont présentés dans le tableau 4.7. Le catalyseur CuZZ_{pH} possède la plus faible surface de Cu de $10,5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, le catalyseur CuZZ_{G1,1} une surface de Cu plus élevée de $14,5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ et le catalyseur CuZZ_{G0,7} la plus grande surface de $17,0 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Les dispersions évoluent dans le même sens de 5,4 à 8,7 %, alors que les tailles de particules diminuent de 19 à 12 nm. Ainsi, *via* le mode de préparation, la surface de Cu d'un catalyseur de composition donnée peut être optimisée.

Les trois catalyseurs ont été testés en synthèse de méthanol dans un réacteur tubulaire à lit fixe à différentes températures entre 220 et 320 °C. Les tests ont été effectués sous flux de H₂/CO₂ avec un rapport de 3,9, à une pression totale de 50 bar et un GHSV de $10\,000 \text{ h}^{-1}$.¹⁰ Dans la figure 4.9, les résultats des tests catalytiques sont présentés à iso-conversion. Intéressons-nous d'abord à la production horaire de méthanol par masse de catalyseur (figure 4.9(a)). Par exemple, à 9 % de conversion de H₂ et 21 % de conversion de CO₂, la production de CuZZ_{pH} est de $346 \text{ g}_{\text{MeOH}} \text{ kg}_{\text{cata}}^{-1} \text{ h}^{-1}$, celle de CuZZ_{G1,1} de $486 \text{ g}_{\text{MeOH}} \text{ kg}_{\text{cata}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ et celle de CuZZ_{G0,7} de $787 \text{ g}_{\text{MeOH}} \text{ kg}_{\text{cata}}^{-1} \text{ h}^{-1}$. À toutes conversions, le catalyseur CuZZ_{G1,1} présente une production plus élevée que le catalyseur CuZZ_{pH}, alors que la production du catalyseur CuZZ_{G0,7} est nettement plus élevée que celle des deux autres systèmes. Ainsi, les productivités évoluent dans le même sens que les surfaces de Cu.

Tableau 4.7 Surfaces de Cu, dispersion et diamètre de particules de trois catalyseurs CuZZ

catalyseur	$\rho_{\text{app}} (\text{g cm}^{-3})$	$S_{\text{Cu}^0} (\text{m}^2 \text{g}^{-1})$	D (%)	d_p (nm)
CuZZ _{pH}	0,51	10,5	5,4	19
CuZZ _{G1,1}	0,35	14,5	7,4	14
CuZZ _{G0,7}	0,19	17,0	8,7	12

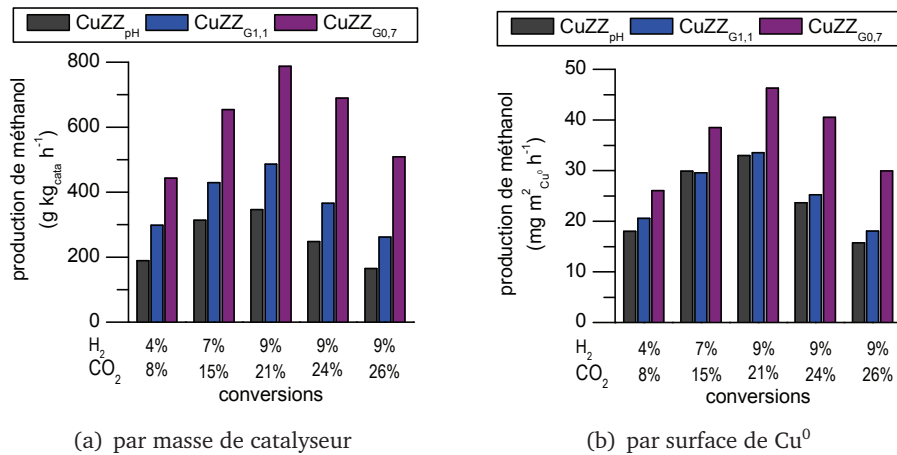


Figure 4.9 Production horaire de méthanol de trois catalyseurs CuZZ à iso-conversion

Afin de déterminer si l'augmentation de la productivité en méthanol est uniquement due à l'augmentation de la surface de Cu induite par le mode de préparation, les productions horaires ont été exprimées par surface de Cu (figure 4.9(b)). En recalculant la production par surface de Cu, à 9% de conversion de H₂ et 21% de conversion de CO₂, on obtient 33,0 mg_{MeOH} m²_{Cu⁰} h⁻¹ pour CuZZ_{pH}, 33,5 mg_{MeOH} m²_{Cu⁰} h⁻¹ pour CuZZ_{G1,1} et 46,3 mg_{MeOH} m²_{Cu⁰} h⁻¹ pour CuZZ_{G0,7}. La conclusion est différente de celle du paragraphe précédent : la production de CuZZ_{pH} et CuZZ_{G1,1} est comparable à toutes conversions, seule la production de CuZZ_{G0,7} reste nettement élevée.

Ainsi, il est possible de conclure que l'activité intrinsèque par site de Cu ne change pas en passant de la coprécipitation à pH constant aux zones de précipitation d'un diamètre de 1,1 mm. La différence d'activité est seulement une conséquence de la surface de Cu plus élevée du catalyseur CuZZ_{G1,1}. Par contre, le résultat du CuZZ_{G0,7} ne s'explique pas uniquement par sa surface de Cu plus élevée. Son activité intrinsèque est plus élevée que celle des deux autres catalyseurs. Il est donc probable que des effets supplémentaires liés au mode de préparation entrent en jeu. En résumé, l'analyse de la production de méthanol par surface de Cu permet de séparer les contributions des propriétés physiques et des propriétés chimiques du catalyseur et de vérifier l'efficacité catalytique intrinsèque du catalyseur.

L'autre application des surfaces de Cu se trouve en cinétique. Il est utile de s'affranchir des propriétés physiques du catalyseur afin de pouvoir déterminer un modèle qui est indépendant du lot utilisé. Le calcul des TOFs permet de comparer la cinétique intrinsèque de différents catalyseurs et de mettre ces résultats en relation avec des résultats de la littérature, notamment avec la science des surfaces. Ce sera traité dans le chapitre suivant.

4.4 Conclusion

Une méthode d'analyse pour déterminer les surfaces métalliques des catalyseurs contenant du Cu sur analyseur automatique AutoChem II a été mise au point. Elle est basée sur un flux continu de N_2O dilué pour transformer les atomes surfaciques de Cu en Cu_2O . Le N_2O consommé est quantifié à l'aide d'un TCD. Cette variante a été privilégiée par rapport à la variante en pulses par sa fidélité analytique, sa simplicité et sa rapidité. Elle permet de quantifier des surfaces de Cu à partir de $2,5\text{ m}^2$ avec une erreur relative inférieure à 10 %. La détermination des surfaces de Cu s'est révélée utile pour le développement des catalyseurs et le retraitement des données cinétiques.

Modélisation cinétique

La partie introduction (sous-chapitre 5.1) de ce chapitre est composée de trois parties. D'abord, les modèles cinétiques pour la synthèse de méthanol à partir de CO_2 et H_2 qui ont été décrits dans la littérature sont présentés. Ces modèles peuvent être classés en trois types : loi de puissance, Langmuir-Hinshelwood et modèle microcinétique. Puis, les bases théoriques des modèles qui seront utilisés pour la description des mesures expérimentales effectuées pour la présente étude sont posées. Enfin, comme la synthèse de méthanol est limitée par l'équilibre thermodynamique, des calculs thermodynamiques préliminaires dans les conditions expérimentales des tests cinétiques sont discutés afin de pouvoir les mettre ultérieurement en relation avec les résultats des tests catalytiques. La partie expérimentale (sous-chapitre 5.2) commence par une présentation des deux catalyseurs qui sont comparés dans cette étude, un catalyseur avec support classique $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (CuZA) et un catalyseur avec support modifié $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{ZrO}_2$ (CuZZ). L'acquisition des données expérimentales est détaillée en décrivant le montage expérimental, les moyens analytiques, le traitement des données et le déroulement d'un test catalytique. Ensuite, les sources d'erreurs et d'incertitudes expérimentales sont identifiées avant de valider les données en vérifiant l'absence de limitations de transfert de matière et de chaleur. Les résultats sont présentés dans deux sous-chapitres dédiés : le sous-chapitre 5.3 est consacré au catalyseur CuZA de référence, le sous-chapitre 5.4 au catalyseur CuZZ à support modifié. Ces deux sous-chapitres suivent la même logique. Les résultats des tests catalytiques sont montrés en premier, les modèles cinétiques développés à partir de ces résultats sont expliqués par la suite. Dans le cas du catalyseur CuZA, c'est un modèle de type loi de puissance et deux modèles plus complexes, dans le cas du catalyseur CuZZ, c'est un modèle de type loi de puissance seul qui est présenté. Un bilan (sous-chapitre 5.5) conclut ce chapitre.

5.1 Introduction

5.1.1 Revue bibliographique des modèles cinétiques

De nombreux modèles cinétiques existent pour décrire la réaction de synthèse de méthanol, en raison de son importance industrielle. Les premiers modèles prenaient en compte exclusivement l'hydrogénation de CO pour la production du méthanol.¹⁻⁴ Or, la formulation mathématique de ces modèles a comme conséquence que la vitesse de production du méthanol devient nulle lorsque la pression partielle de CO tend vers zéro y compris en présence de CO₂ dans l'alimentation. Ceci ne correspond pas aux observations expérimentales lors de la synthèse de méthanol à partir de flux d'entrée qui ne contiennent pas de CO. Il en découle que ces modèles ne sont pas adaptés pour décrire la cinétique de la synthèse de méthanol à partir de CO₂ et H₂. C'est pourquoi ils ne seront pas considérés pour la suite. Seuls des modèles intégrant la synthèse de méthanol à partir de CO₂ et H₂ seront présentés.

5.1.1.1 Lois de puissance

Des modèles de type loi de puissance sont utilisés lorsque peu est connu sur le mécanisme réactionnel. La loi de puissance ne nécessite pas d'hypothèse sur l'adsorption des réactifs ou les réactions de surface car il s'agit d'un modèle purement empirique. La forme de l'équation est simple avec généralement peu de paramètres à déterminer. Ceci permet une analyse simple des facteurs influençant la cinétique (ordres apparents des réactifs, énergie d'activation apparente) et une utilisation pour la conception des réacteurs. La loi couvre généralement bien les conditions expérimentales utilisées lors des tests catalytiques. Les limitations de cette équation résultent également directement de sa conception : comme elle n'a pas de sens physico-chimique, il est dangereux d'en tirer des conclusions au niveau du mécanisme réactionnel. Les paramètres obtenus ne correspondent pas à des grandeurs physiques car aucune hypothèse sur le nombre ou type des sites d'adsorption n'est émise. Ils englobent des constantes d'équilibre (de réaction et d'adsorption), la loi de puissance pouvant être considérée approximativement comme le cas limite d'une expression de type Langmuir-Hinshelwood. Enfin, l'ajustement aux données expérimentales ne permet pas automatiquement l'extrapolation du modèle à des conditions éloignées de celles effectivement utilisées pour son élaboration.⁵

Un des premiers modèles proposant des équations séparées pour la synthèse de méthanol à partir de CO et de CO₂ est le modèle de SZARAWARA et REYCHMAN.⁶

1. P. VILLA et al. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* **1985**, *24*, 12-19.

2. J. C. J. BART, R. P. A. SNEEDEN. *Catalysis Today* **1987**, *2*, 1-124.

3. J. SKRZYPEK et al. *The Chemical Engineering Journal* **1995**, *58*, 101-108.

4. K. M. V. BUSSCHE, G. F. FROMENT. *Journal of Catalysis* **1996**, *10*, 1-10.

5. J. B. BUTT, *Reaction Kinetics and Reactor Design*, Marcel Dekker, **2000**, p. 155.

6. G. CHINCHEN et al. *Applied Catalysis* **1988**, *36*, 1-65.

Des ordres de réaction de 1,5 par rapport à l'hydrogène et de 0,5 par rapport au dioxyde de carbone sont donnés pour la synthèse de méthanol à partir de CO_2 . Mais les informations disponibles sont succinctes : ni la réaction du gaz à l'eau ni les détails concernant les conditions expérimentales ne sont mentionnés.

Une étude cinétique comparative entre différents catalyseurs a été menée par un groupe polonais.⁷ Les conditions des tests catalytiques couvrent trois pressions totales entre 24 et 30 bar, les températures de 220, 240 et 260 °C et des alimentations en $\text{CO}/\text{CO}_2/\text{H}_2$. Quatre catalyseurs ont été testés : un catalyseur industriel de type $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, deux catalyseurs de type $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ dont la composition du support diffère légèrement et un catalyseur $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$. Tous les catalyseurs étaient chargés d'environ 55 % en masse de CuO . Les modèles cinétiques proposés sont du type :

$$r_{\text{MeOH}} = A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}} \cdot p_{\text{CO}_2}^m \cdot p_{\text{H}_2}^n \quad (5.1)$$

supposant que la réaction inverse et l'adsorption des autres composés sont négligeables et que seule l'hydrogénation de CO_2 seul en méthanol a lieu. Les ordres de réaction par rapport à l'hydrogène n vont de 1,17 pour le catalyseur $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ à 1,71 pour le catalyseur $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$. L'ordre de réaction par rapport au dioxyde de carbone m va de 0,31 à 0,94 et l'énergie d'activation apparente E_a de 43 à 60,8 kJ mol^{-1} . En revanche, aucune équation pour la réaction inverse du gaz à l'eau n'est proposée.

Une large gamme de pressions entre 5 et 60 bar est couverte par le modèle de PETER et al.⁸ L'étude a été effectuée avec un catalyseur industriel $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, sous flux de $\text{CO}/\text{CO}_2/\text{H}_2$ et à des températures entre 190 et 250 °C. Le modèle propose des expressions cinétiques pour l'hydrogénation du CO_2 en méthanol (5.2) ainsi que pour la réaction inverse du gaz à l'eau (5.3).

$$r_{\text{MeOH}} = A_{\text{MeOH}} \cdot e^{\frac{-E_{a,\text{MeOH}}}{RT}} \cdot f_{\text{H}_2}^{\alpha_{\text{H}_2}} \cdot f_{\text{CO}_2}^{\alpha_{\text{CO}_2}} (\xi + f_{\text{H}_2\text{O}})^{\alpha_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot (1 - \beta_{\text{MeOH}}) \quad (5.2)$$

$$r_{\text{RWGS}} = A_{\text{RWGS}} \cdot e^{\frac{-E_{a,\text{RWGS}}}{RT}} \cdot f_{\text{H}_2}^{\varphi_{\text{H}_2}} \cdot f_{\text{CO}_2}^{\varphi_{\text{CO}_2}} \cdot (1 - \beta_{\text{RWGS}}) \quad (5.3)$$

Il prend en compte, dans les deux cas, l'approche à l'équilibre thermodynamique (β_{MeOH} , β_{RWGS}) ainsi que l'inhibition de la synthèse de méthanol par l'eau. Les composés sont exprimés par leurs fugacités f_i . Les ordres de réaction du méthanol produit ainsi que ceux de H_2O et CO dans la réaction inverse du gaz à l'eau sont 0 et leurs fugacités n'apparaissent donc plus dans les équations. Pour la réaction de production de méthanol, l'énergie d'activation apparente $E_{a,\text{MeOH}}$ est de 113 kJ mol^{-1} , les ordres de réaction α_{H_2} 1,25, α_{CO_2} 0,55 et $\alpha_{\text{H}_2\text{O}}$ -0,7. La constante ξ possède la valeur 316,75 Pa. Pour la réaction inverse du gaz à l'eau, si l'énergie d'activation apparente $E_{a,\text{RWGS}}$ est de 158 kJ mol^{-1} , différentes paires de paramètres étaient mathématiquement possibles, celle avec l'ordre de réaction par rapport à l'hydrogène $\varphi_{\text{H}_2} = 0,57$ et par rapport à CO_2 $\varphi_{\text{CO}_2} = 0$ a été retenue.

7. S. LEDAKOWICZ et al. *Chemical and Process Engineering* **2013**, 34, 497–506.

8. M. PETER et al. *Chemical Engineering Journal* **2012**, 203, 480–491.

5.1.1.2 Modèles complexes

La nature complexe du mécanisme réactionnel de la synthèse de méthanol à partir de CO_2/H_2 se reflète dans des lois de puissance qui sont à la base simples et qui, comme l'illustre l'exemple du modèle de PETER et al., sont truffées de termes supplémentaires pour prendre en compte les déviations de la réalité du modèle simple. C'est la motivation pour passer à des modèles plus affinés qui sont basés sur des hypothèses concernant le mécanisme.

Les équations cinétiques obtenues de ces modèles complexes se présentent sous la forme de (5.4).

$$\text{vitesse de réaction} = \frac{(\text{facteur cinétique})(\text{force motrice})}{\text{terme d'adsorption}} \quad (5.4)$$

Elles sont composées d'un facteur cinétique qui contient la constante de vitesse de l'étape limitante et la concentration des sites actifs, d'un terme représentant la force motrice de la réaction exprimée en fonction des pressions partielles des réactifs et d'un terme qui prend en compte l'adsorption des réactifs sur les sites actifs du catalyseur ainsi qu'une inhibition éventuelle.⁹

GRAAF, STAMHUIS et BEENACKERS ont publié une étude comprenant les équilibres thermodynamiques pour la synthèse de méthanol, un modèle cinétique et les limitations diffusionnelles constatées dans les tablettes de catalyseur.¹⁰⁻¹² Motivés par leurs travaux sur un catalyseur du type $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$, PARK et al. ont modifié le modèle de Graaf en supposant trois sites d'adsorption.^{13,14} Les modèles de Graaf et de Park sont détaillés dans la section 5.1.2.2, car ils sont utilisés pour l'ajustement des données collectées dans cette étude.

Dans leur étude d'un catalyseur $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ SKRZYPEK, LACHOWSKA et MOROZ couvrent des conditions de réaction étendues, avec des températures comprises entre 190 et 280 °C et des pressions totales entre 30 et 90 bar.¹⁵ Les flux d'entrée ne contiennent que CO_2/H_2 dans la majorité des cas, dans 3 expériences sur 12 du CO a été ajouté. Un maximum dans la vitesse de réaction a été observé pour une fraction molaire de CO_2 de 0,2 et une fraction molaire de H_2 de 0,6. Les équations cinétiques sont du type Langmuir-Hinshelwood. Les auteurs suggèrent une réaction de surface trimoléculaire entre CO_2 et 2 H_2 comme étape limitante, sans pourtant détailler le mécanisme d'une telle réaction peu probable. Les résultats expérimentaux indiquent que la réaction du gaz à l'eau va dans le sens direct en présence de CO dans l'alimentation et dans le sens indirect sans CO. L'expression

9. F. KAPTEIJN, R. J. BERGER, J. A. MOULIJN in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, (éds. : G. ERTL et al.), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, p. 1693–1714.

10. G. H. GRAAF, E. J. STAMHUIS, A. A. C. M. BEENACKERS. *Chemical Engineering Science* **1988**, *43*, 3185–3195.

11. G. H. GRAAF et al. *Chemical Engineering Science* **1986**, *41*, 2883–2890.

12. G. H. GRAAF et al. *Chemical Engineering Science* **1990**, *45*, 773–783.

13. N. PARK et al. *Fuel Processing Technology* **2014**, *125*, 139–147.

14. H.-W. LIM et al. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2009**, *48*, 10448–10455.

15. J. SKRZYPEK, M. LACHOWSKA, H. MOROZ. *Chemical Engineering Science* **1991**, *46*, 2809–2813.

pour r_1 donne la vitesse de réaction pour la synthèse de méthanol (5.5), r_2 celle de la réaction inverse du gaz à l'eau (5.6).

$$r_1 = k_1 K_{H_2}^2 K_{CO_2} \frac{p_{H_2}^2 p_{CO_2} - \frac{1}{K_{p1}} \frac{p_{CH_3OH} p_{H_2O}}{p_{H_2}}}{\left(1 + K_{H_2} p_{H_2} + K_{CO_2} p_{CO_2} + K_{CH_3OH} p_{CH_3OH} + K_{H_2O} p_{H_2O} + K_{CO} p_{CO}\right)^3} \quad (5.5)$$

$$r_2 = k_2 K_{H_2} K_{CO_2} \frac{p_{H_2} p_{CO_2} - \frac{1}{K_{p2}} p_{CO} p_{H_2O}}{\left(1 + K_{H_2} p_{H_2} + K_{CO_2} p_{CO_2} + K_{CH_3OH} p_{CH_3OH} + K_{H_2O} p_{H_2O} + K_{CO} p_{CO}\right)^2} \quad (5.6)$$

Les k_i représentent les constantes de vitesse, K_j les constantes d'équilibre d'adsorption et K_{p_i} les constantes d'équilibre thermodynamique des réactions. La même énergie d'activation de 105 kJ mol^{-1} est donnée pour les deux réactions.

L'étude de KUBOTA et al. a été réalisée dans le but de transposer le modèle sur un réacteur à l'échelle pilote.¹⁶ Les tests catalytiques ont été effectués avec un catalyseur $\text{Cu/ZnO/ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, sous flux de CO_2/H_2 . Les conditions réactionnelles ont été variées entre 200 et 275 °C pour la température et entre 35 et 70 bar pour la pression totale. Avec des pressions partielles de CO_2 de 6 à 17 bar et des pressions partielles de H_2 entre 30 et 50 bar, les rapports H_2/CO_2 vont de 1 à 10. Les résultats expérimentaux suggèrent que le méthanol est produit directement à partir de CO_2 et que le CO, issu de la réaction inverse du gaz à l'eau, n'intervient pas dans la synthèse de méthanol. Les étapes limitantes sont l'hydrogénation d'un formiate de surface pour la synthèse de méthanol et la réduction de CO_2 en CO pour la réaction inverse du gaz à l'eau. Les équations cinétiques sont données par (5.7) pour la vitesse de réaction de la synthèse de méthanol r_M et par (5.8) pour la vitesse de réaction de la réaction inverse du gaz à l'eau r_R .

$$r_M = \frac{k_M \left[p_{CO_2} p_{H_2} - \frac{p_{CH_3OH} p_{H_2O}}{K_M p_{H_2}^2} \right]}{\left(1 + K_{CO_2} p_{CO_2} + K_{H_2O} p_{H_2O}\right)^2} \quad (5.7)$$

$$r_R = \frac{k_R \left[p_{CO_2} - \frac{p_{CO} p_{H_2O}}{K_R p_{H_2}} \right]}{1 + K_{CO_2} p_{CO_2} + K_{H_2O} p_{H_2O}} \quad (5.8)$$

Pour simplifier les équations, quelques termes à faible contribution ont été éliminés pour aboutir aux équations finales représentées ici. L'énergie d'activation est de 32 kJ mol^{-1} pour la réaction de synthèse de méthanol et de 113 kJ mol^{-1} pour la réaction inverse du gaz à l'eau.

16. T. KUBOTA et al. *Applied Organometallic Chemistry* **2001**, *15*, 121–126.

Le modèle de BUSSCHE et FROMENT se base sur un nombre important de 276 tests catalytiques avec un catalyseur commercial Cu/ZnO/Al₂O₃ sous flux de CO₂/CO/H₂.⁴ La température a été variée entre 180 et 280 °C, la pression totale entre 15 et 51 bar et le rapport $p_{\text{CO}}/p_{\text{CO}_2}$ entre 0 et 4,1. Le modèle prend en compte la réaction de synthèse de méthanol à partir de CO₂ et la réaction inverse du gaz à l'eau. L'activité catalytique est attribuée à un seul site actif, le Cu métallique, limitant le rôle de ZnO à celui de promoteur structural. Dans le mécanisme réactionnel qui lie les deux réactions par l'oxygène de surface impliqué dans un processus redox, l'étape limitante de la réaction de synthèse de méthanol est l'hydrogénation du formiate sur Cu, tandis que celle de la réaction inverse du gaz à l'eau est l'adsorption dissociative de CO₂. Les équations cinétiques prennent la forme de (5.9) pour la vitesse de réaction de la synthèse de méthanol r_{MeOH} et (5.10) pour la vitesse de réaction de la réaction inverse du gaz à l'eau r_{RWGS} .

$$r_{\text{MeOH}} = \frac{k'_{5a} K'_2 K_3 K_4 K_{\text{H}_2} p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2} \left[1 - \frac{1}{K_1^*} \frac{p_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{CH}_3\text{OH}}}{p_{\text{H}_2}^3 p_{\text{CO}_2}} \right]}{\left(1 + \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_8 K_9 K_{\text{H}_2}} \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}} + \sqrt{K_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2}} + K_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{H}_2\text{O}} \right)^3} \quad (5.9)$$

$$r_{\text{RWGS}} = \frac{k'_1 p_{\text{CO}_2} \left[1 - \frac{1}{K_3^*} \frac{p_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}} \right]}{1 + \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_8 K_9 K_{\text{H}_2}} \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}} + \sqrt{K_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2}} + K_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (5.10)$$

Les K_i sont les constantes d'équilibre des étapes élémentaires, les K_i^* représentent les constantes d'équilibre thermodynamique de la réaction de production de méthanol et de la réaction inverse du gaz à l'eau. Ce modèle a été repris par PETER et al. et LEDAKOWICZ et al. afin de l'ajuster à leurs propres données expérimentales.^{7,8}

5.1.1.3 Modèles microcinétiques

Deux modèles microcinétiques ont été publiés. Ils sont uniques dans leur formulation détaillée et l'établissement possible de liens entre la science de surface et la catalyse hétérogène. C'est pourquoi un paragraphe dédié leur est consacré.

Basé sur un modèle microcinétique pour la réaction du gaz à l'eau, ASKGAARD et al. ont développé un modèle microcinétique pour la synthèse de méthanol, intégrant la production de méthanol et la réaction inverse du gaz à l'eau.¹⁷ Le mécanisme réactionnel proposé se fonde sur des expériences avec des monocristaux de Cu sous ultravide. L'étape limitante de la synthèse de méthanol est l'hydrogénation d'un dioxométhylène. Le site actif est composé de deux atomes de Cu, avec une dominante du plan (111). Les paramètres du modèle ont été estimés par une combinaison de calculs de thermodynamique statistique et de données

17. T. S. ASKGAARD et al. *Journal of Catalysis* 1995, 156, 229–242.

expérimentales de surface. Le modèle a été validé avec les données de GRAAF et al. et peut prédire les vitesses de réaction dans des conditions industrielles admettant des erreurs relatives jusqu'à un facteur 2.

L'équation (5.11) relie la vitesse de production globale du méthanol r_{MeOH} au taux de couverture des formiates θ_{HCOO} et de l'hydrogène θ_{H} , qui est inhibée par la présence de méthoxy et d'oxygène de surface ($\theta_{\text{H}_3\text{CO}}$ et θ_{O}). La réaction inverse du gaz à l'eau r_{RWGS} bénéficie d'un taux de couverture de CO_2 élevée, tandis que la présence de CO (θ_{CO}) et d'oxygène de surface (θ_{O}) poussent la réaction dans l'autre sens (5.12). On notera qu'une fraction de sites libres θ_* élevée est bénéfique pour la réaction inverse du gaz à l'eau mais ralentit la production de méthanol, ce qui confirme encore une fois le choix des conditions de réaction typiques (températures basses et pressions élevées) pour la synthèse de méthanol. Les k_i et K_i correspondent respectivement aux constantes de vitesse et d'équilibre des étapes élémentaires proposées pour ce mécanisme.

$$r_{\text{MeOH}} = k_{-11} K_{10} \frac{\theta_{\text{HCOO}} \theta_{\text{H}}^2}{\theta_*} - \frac{k_{11}}{K_{11}} \theta_{\text{H}_3\text{CO}} \theta_{\text{O}} \quad (5.11)$$

$$r_{\text{RWGS}} = \frac{k_7}{K_7} \theta_{\text{CO}_2} \theta_* - k_7 \theta_{\text{CO}} \theta_{\text{O}} \quad (5.12)$$

Quelques informations caractéristiques ont été extraites de ce modèle et mises en relation avec des observations expérimentales. Le calcul des concentrations de surface d'espèces sur Cu(111) sous un flux correspondant à une approche à l'équilibre de 85 %, à 227 °C et 50 bar donne une idée de la distribution des espèces aux conditions appliquées en industrie. Ainsi, plus de la moitié des sites est libre (52 %) et la plupart des sites occupés le sont par de l'hydrogène (33 %). L'espèce carbonée la plus abondante est le formiate (7 %). Autour de 4 % des sites sont occupés par le méthanol. Les groupements hydroxyl et le CO occupent chacun 1,6–1,7 % des sites, tandis que le CO_2 et l'eau ne sont présents que sur 0,3 % et 0,2 % des sites respectivement. Le taux de couverture important des espèces formiates correspond aux observations expérimentales *in situ*. Le fait que les intermédiaires méthoxy et dioxométhylène ne sont pas détectés dans les études *in situ* peut ici être expliqué par leur taux de couverture très faible, de l'ordre du ppm.

L'énergie d'activation globale est de 75–100 kJ mol⁻¹ entre 230 et 310 °C (figure 5.1). Le fait de passer largement en dessous de la température de 200 °C résulte en l'inhibition de la réaction de synthèse de méthanol à cause du blocage des sites actifs par le formiate. Ceci n'est pas déduit intuitivement de (5.11) parce que θ_* petit devrait favoriser la réaction. Or la stabilité relativement importante des formiates rend la création de sites libres énergivore à un taux de couverture proche de 1, ce qui se manifeste par une énergie d'activation élevée. L'énergie d'activation ne dépend pas uniquement de la température, mais aussi de la pression totale : fortement à des pressions en-dessous de 10 bar, de façon linéaire seulement à partir de 50 bar et augmente de 66 kJ mol⁻¹ à 1 bar jusqu'à 120 kJ mol⁻¹ à 100 bar

5. MODÉLISATION CINÉTIQUE

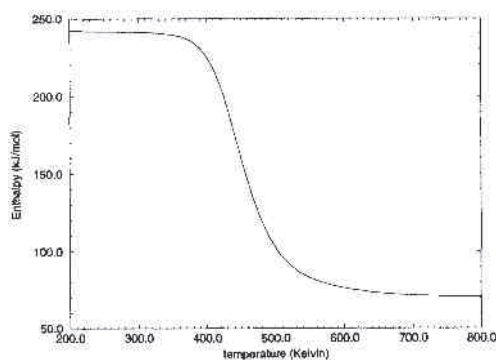


Figure 5.1 Énergie d'activation pour la synthèse de méthanol sur Cu(111) en fonction de la température pour un rapport $H_2/CO_2/CO$ de 90/5/5 et une pression totale de 50 bar

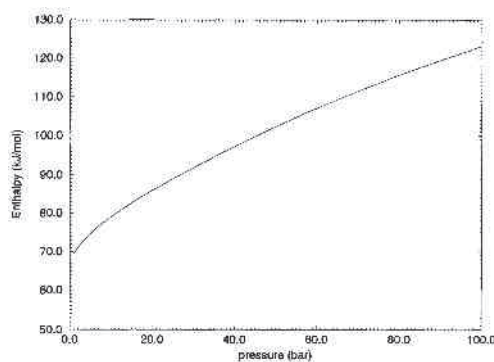


Figure 5.2 Énergie d'activation pour la synthèse de méthanol sur Cu(111) en fonction de la pression totale pour un rapport $H_2/CO_2/CO$ de 90/5/5 et une température de 500 K

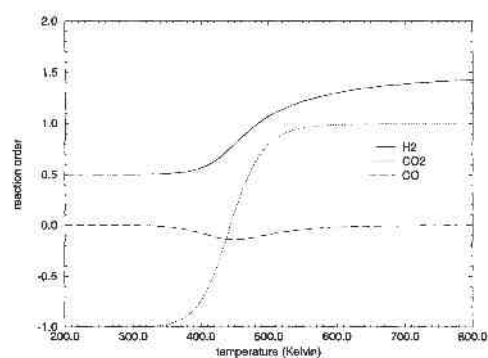


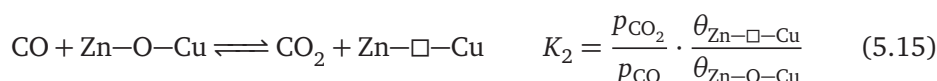
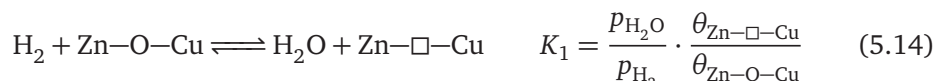
Figure 5.3 Ordres partiels de réaction pour la synthèse de méthanol sur Cu(111) en fonction de la température pour un rapport $H_2/CO_2/CO$ de 90/5/5 et une pression totale de 50 bar

(figure 5.2). Les ordres de réaction à 50 bar sont 1–1,3 pour H₂, 0,8–1 pour CO₂ et environ 0 pour CO (figure 5.3). Une baisse de la température fait baisser les ordres de réaction jusqu'à un ordre négatif pour le CO₂ (inhibition), l'augmentation de la température dans le domaine des faibles taux de couverture fait apparaître une valeur limite de 1,5 pour H₂ et 1 pour CO₂. L'augmentation de la pression totale fait diminuer le nombre de sites libres et en même temps les ordres de réaction, conformément à (5.4).

Le modèle a été étendu par la suite pour pouvoir expliquer les déviations du modèle observées pour les données expérimentales de GRAAF et al.¹⁸ Il est nécessaire de prendre en compte la sensibilité structurelle de la réaction de production de méthanol dont la vitesse de réaction la plus élevée est observée sur Cu(110). Dans ce modèle modifié, la surface de Cu est fonction des conditions réactionnelles : le fait de passer de conditions oxydantes à des conditions réductrices par variation du rapport CO/CO₂ augmente la surface de 50%. Cette observation peut être expliquée avec l'énergie libre de surface. Si γ_I décrit l'énergie libre de l'interface entre une particule de Cu et le substrat ZnO et γ_S est l'énergie libre de la surface de ZnO, l'énergie de contact est $\gamma = \gamma_I - \gamma_S$. Rapporté à γ_0 , l'énergie libre de surface du ZnO seul, on obtient le paramètre $\frac{\gamma}{\gamma_0}$ qui donne une énergie d'interface relative.

$$\frac{\gamma}{\gamma_0} = \frac{\gamma_I - \gamma_S}{\gamma_0} \quad (5.13)$$

Lorsque $\frac{\gamma}{\gamma_0}$ approche 1, l'énergie de l'interface entre la particule de Cu et le ZnO est importante et la forme de la particule reste inchangée. Quand $\frac{\gamma}{\gamma_0}$ tend vers -1, la particule augmente sa surface en se répandant sur la surface de ZnO. La présence de lacunes d'oxygène à la surface est couplée à la composition de la phase gaz, comme illustrée dans (5.14) et (5.15).



Si on relie l'état d'oxydation de la surface et l'énergie d'interface relative par

$$\theta_{\text{Zn-}\square\text{-Cu}} = \frac{1}{2} \cdot \left(1 - \frac{\gamma}{\gamma_0} \right) \quad (5.16)$$

la relation entre le potentiel réducteur de la phase gaz et l'énergie d'interface relative devient visible (5.17).

$$\frac{\gamma}{\gamma_0} = \frac{1 - \sqrt{K_1 K_2 \frac{p_{\text{H}_2} p_{\text{CO}}}{p_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{CO}_2}}}}{1 + \sqrt{K_1 K_2 \frac{p_{\text{H}_2} p_{\text{CO}}}{p_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{CO}_2}}}} \quad (5.17)$$

18. C. V. OVESEN et al. *Journal of Catalysis* **1997**, 168, 133–142.

Plus l'atmosphère est réductrice (p_{H_2} ou p_{CO} élevé), plus la valeur de $\frac{\gamma}{\gamma_0}$ est petite et plus la surface de Cu est grande. De plus, des mélanges réactionnels réducteurs ont tendance à augmenter les ordres de réaction, tandis que des conditions oxydantes ont tendance à les diminuer. Avec l'inclusion de ces modifications, le modèle décrit mieux les données expérimentales de GRAAF et al.

PETER et al. ont repris ce modèle et l'ont ajusté à leurs données expérimentales. Le modèle microcinétique décrit moins précisément les données que la loi de puissance et le modèle de type Langmuir-Hinshelwood mais reproduit bien de façon qualitative leurs tendances avec l'ajustement de seulement deux paramètres.⁸

Pour le modèle récent de GRABOW et MAVRIKAKIS 49 étapes élémentaires ont été prises en compte.¹⁹ Les paramètres du modèle ont été initialisés par des valeurs obtenues à partir de calculs DFT et ajustés aux résultats cinétiques publiés par GRAAF et al. Le modèle est trop complexe pour être reproduit ici, seuls les résultats clés seront présentés. Bien que le modèle ne décrit que des espèces adsorbées sur Cu, les auteurs n'excluent pas des interactions Cu-support. Selon le modèle, le méthanol est issu de l'hydrogénation de CO_2 et respectivement de CO pour des flux contenant seulement l'un des deux gaz, tandis que les deux réactions ont lieu en présence des deux gaz, leur contribution relative étant fonction du rapport CO_2/CO . Contrairement à une proposition fréquente de la littérature, le mécanisme pour l'hydrogénation de CO_2 en méthanol ne passe pas par le dioxométhylène comme intermédiaire, sa formation étant énergétiquement trop coûteuse. À sa place, l'isomère du dioxométhylène, l'acide formique adsorbé, est suggéré comme intermédiaire. La réaction inverse du gaz à l'eau est également prise en compte dans le modèle avec un mécanisme redox et un mécanisme passant par une espèce COOH de surface. À cause du mécanisme modifié, ce n'est pas l'hydrogénation du formiate mais celle de l'espèce méthoxy qui est l'étape limitante. De ce fait, les taux de couverture de la surface sont différents de l'autre modèle microcinétique. Sous flux de H_2/CO_2 avec un rapport de 4, à 255 °C et 75 atm, environ 40 % des sites sont libres, 30 % couverts d'espèces méthoxy, à peu près 15 % de formiates et 15 % d'hydrogène adsorbé et un faible pourcentage d'hydroxyle. Aux mêmes conditions réactionnelles et sous flux de H_2/CO_2 avec un rapport de 8, l'ordre de réaction par rapport à l'hydrogène est de 0,99 et celui par rapport au CO_2 est de 0,39.

5.1.1.4 Bilan

Les modèles de type loi de puissance permettent de reproduire fidèlement les mesures expérimentales, mais leur domaine de validité reste limité à ces conditions mêmes. Les données expérimentales sont correctement reproduites par des modèles de type Langmuir-Hinshelwood qui peuvent être extrapolés en dehors des conditions mesurées. Malgré une plus grande signification physico-chimique,

19. L. C. GRABOW, M. MAVRIKAKIS. *ACS Catalysis* **2011**, *1*, 365–384.

plusieurs modèles peuvent souvent décrire les données expérimentales avec une précision similaire ce qui rend des conclusions définitives sur le mécanisme réactionnel à partir des mesures cinétiques difficiles. Ensuite, le modèle microcinétique d'ASKGAARD *et al.* ne reproduit pas de façon exacte toutes les données expérimentales. En revanche, il donne des informations valorisables sur l'état de la surface pendant la réaction difficilement accessibles en conditions industrielles en les mettant en relation avec les résultats en science des surfaces. Enfin, le modèle de GRABOW et MAVRIKAKIS, partant de calculs DFT, permet de reprendre les données de GRAAF *et al.* et suggère un intermédiaire nouveau, l'acide formique, dans le mécanisme de la synthèse de méthanol.

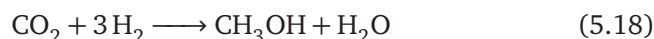
En dépit des conditions réactionnelles et des catalyseurs différents et une large gamme de valeurs absolues possibles, des tendances communes sortent des différents modèles : dans les lois de puissance, l'ordre de réaction partiel par rapport à l'hydrogène (1,17–1,71) pour la réaction de synthèse de méthanol est plus élevé que celui du dioxyde de carbone (0,31–0,94). Dans tous les cas, l'énergie d'activation de la réaction de synthèse de méthanol est inférieure à celle de la réaction inverse du gaz à l'eau, indiquant que la synthèse de méthanol est moins activée par la température que cette dernière. Enfin, si l'on veut travailler dans des conditions approchant l'équilibre thermodynamique, la prise en compte de la limitation thermodynamique est importante.

5.1.2 Présentation des modèles cinétiques utilisés pour cette étude

5.1.2.1 Loi de puissance

Principe Pour l'établissement d'un modèle de type loi de puissance, quelques hypothèses de départ ont été émises.

1. Deux réactions sont prises en compte. L'hydrogénation de CO₂ en méthanol (5.18) et la réaction inverse du gaz à l'eau (5.19).



2. Comme les tests catalytiques sont effectués avec pour cible des conversions inférieures à 10% par rapport à CO₂ et H₂, la réaction directe est plus importante que la réaction inverse. Avec l'hypothèse que la variation des pressions partielles entre l'entrée et la sortie du réacteur est petite et les pressions partielles sont homogènes dans tout le lit catalytique, n_{MeOH} et n_{CO} sont les ordres de réaction par rapport à la pression d'hydrogène en entrée et m_{MeOH} et m_{CO} les ordres de réaction par rapport au dioxyde de carbone en entrée pour (5.18) et (5.19).
3. La dépendance de la température de réaction est décrite par un terme exponentiel de type Arrhenius avec une énergie d'activation apparente E_a .

4. Lors du traitement des données il s'est avéré que l'hypothèse (2) selon laquelle seule la réaction directe a lieu n'est pas vraie pour tous les points expérimentaux et surtout pour la réaction (5.19). C'est pourquoi l'approche à l'équilibre a été prise en compte en calculant β , le rapport entre le quotient de réaction et la constante thermodynamique. Ainsi, plus β est petit, plus le terme $(1 - \beta)$ est proche de 1, indiquant des conditions loin de l'équilibre thermodynamique sous l'influence dominante de la réaction directe.
5. Tous les équilibres et interactions de surface non détaillés sont intégrés dans le facteur préexponentiel k_0 .
6. Les pressions partielles ne sont pas corrigées pour une éventuelle non-idéalité. Même si l'utilisation de l'équation d'état Soave-Redlich-Kwong augmente la précision du calcul, son effet reste faible et l'utilisation n'a pas été jugée nécessaire sur la base des résultats de la littérature.^{4,11} Avec des températures supérieures à 200 °C, une non-idéalité importante avec l'apparition d'un point de rosée n'est attendue qu'à des pressions supérieures à 100 bar.²⁰

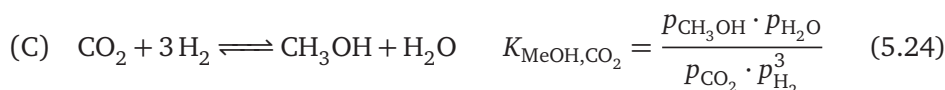
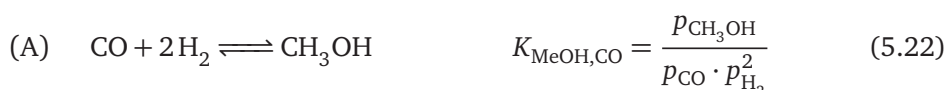
Les paramètres à déterminer sont alors au nombre de quatre par réaction (n , m , E_a , k_0) ce qui semble suffisant face au nombre limité de points expérimentaux. Dans ce contexte, β n'est pas un paramètre du modèle, car il est entièrement déterminé par les données expérimentales et thermodynamiques pour chaque point expérimental.

Les productivités de méthanol et de CO sont converties en TOF en supposant que tout le cuivre de surface est actif et que tous les sites ont la même activité. Le calcul des TOFs est explicité dans la partie expérimentale (paragraphe 5.2.2.2). Deux équations, une pour la formation du méthanol (5.20) et une pour la formation de CO (5.21) par la réaction inverse du gaz à l'eau, sont posées.

$$\text{TOF}_{\text{MeOH}} = k_{0,\text{MeOH}} \cdot e^{\frac{-E_{a,\text{MeOH}}}{RT}} \cdot p_{\text{H}_2}^{n_{\text{MeOH}}} \cdot p_{\text{CO}_2}^{m_{\text{MeOH}}} \cdot (1 - \beta_{\text{MeOH}}) \quad (5.20)$$

$$\text{TOF}_{\text{CO}} = k_{0,\text{CO}} \cdot e^{\frac{-E_{a,\text{CO}}}{RT}} \cdot p_{\text{H}_2}^{n_{\text{CO}}} \cdot p_{\text{CO}_2}^{m_{\text{CO}}} \cdot (1 - \beta_{\text{CO}}) \quad (5.21)$$

Méthode de calcul des paramètres Pour le calcul des β_j des deux réactions ($j = \text{MeOH}, \text{CO}$) les valeurs thermodynamiques de GRAAF et al. sont utilisées.¹¹ Considérons les équilibres (5.22) à (5.24).



20. J. G. V. BENNEKOM et al. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2012**, *51*, 12233–12243.

Les valeurs pour K_{RWGS} et $K_{\text{MeOH,CO}}$ sont issues de la littérature.¹¹

$$\log_{10} K_{\text{RWGS}} = \frac{-2073}{T} + 2,029 \quad (5.25)$$

$$\log_{10} K_{\text{MeOH,CO}} = \frac{5139}{T} - 12,621 \quad (5.26)$$

Comme (5.24) peut être exprimée sous forme de combinaison linéaire de (5.23) et (5.22), on obtient $K_{\text{MeOH,CO}_2}$.

$$K_{\text{MeOH,CO}_2} = K_{\text{RWGS}} \cdot K_{\text{MeOH,CO}} \quad (5.27)$$

Avec les pressions expérimentales en sortie du réacteur on obtient les β_j .

$$\beta_{\text{MeOH}} = \frac{P_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{MeOH,CO}_2} \cdot P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2}^3} \quad (5.28)$$

$$\beta_{\text{CO}} = \frac{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{RWGS}} \cdot P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2}} \quad (5.29)$$

Comme expérimentalement une somme de la réaction directe et indirecte est mesurée (5.30), TOF_j est divisé par $1 - \beta_j$ afin de calculer le TOF de la réaction directe (5.31).

$$\text{TOF}_{\text{expérimental}} = \text{TOF}_{\text{direct}} - \text{TOF}_{\text{indirect}} = \text{TOF}_{\text{direct}} \cdot (1 - \beta_j) \quad (5.30)$$

$$\text{TOF}_{\text{direct}} = \frac{\text{TOF}_{\text{expérimental}}}{1 - \beta_j} \quad (5.31)$$

Les paramètres dans l'exposant sont obtenus par régression linéaire suite à une transformation logarithmique. Pour la détermination de l'énergie d'activation à composition d'entrée et pression totale constantes, $\ln[(\text{TOF}_j)/(1 - \beta_j)]$ est tracé en fonction de $1/T$.

$$\frac{\text{TOF}_j}{1 - \beta_j} = k'_j \cdot e^{\frac{-E_{a,j}}{RT}} \quad (5.32)$$

$$\ln\left(\frac{\text{TOF}_j}{1 - \beta_j}\right) = \ln(k'_j) - \frac{E_{a,j}}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (5.33)$$

Pour obtenir l'ordre de réaction par rapport à H_2 à pression partielle de CO_2 et température constantes, $\ln[(\text{TOF}_j)/(1 - \beta_j)]$ est tracé en fonction de $\ln(p_{\text{H}_2})$ en

entrée.

$$\frac{\text{TOF}_j}{1 - \beta_j} = k_j'' \cdot p_{\text{H}_2}^{n_j} \quad (5.34)$$

$$\ln\left(\frac{\text{TOF}_j}{1 - \beta_j}\right) = \ln(k_j'') + n_j \cdot \ln(p_{\text{H}_2}) \quad (5.35)$$

Pareillement, $\ln[(\text{TOF}_j)/(1 - \beta_j)]$ est tracé en fonction de $\ln(p_{\text{CO}_2})$ en entrée pour obtenir l'ordre de réaction par rapport à CO_2 à pression partielle de H_2 et température constantes.

$$\frac{\text{TOF}_j}{1 - \beta_j} = k_j''' \cdot p_{\text{CO}_2}^{m_j} \quad (5.36)$$

$$\ln\left(\frac{\text{TOF}_j}{1 - \beta_j}\right) = \ln(k_j''') + m_j \cdot \ln(p_{\text{CO}_2}) \quad (5.37)$$

Les pseudo-constantes k_j' , k_j'' , k_j''' ne sont pas utilisées pour le modèle. La constante globale $k_{0,j}$ est obtenue par régression linéaire directe de TOF_j versus la fonction auxiliaire v_j en forçant la droite à passer par l'origine.

$$\text{TOF}_j = k_{0,j} \cdot e^{\frac{-E_{a,j}}{RT}} \cdot p_{\text{H}_2}^{n_j} \cdot p_{\text{CO}_2}^{m_j} \cdot (1 - \beta_j) \quad (5.38)$$

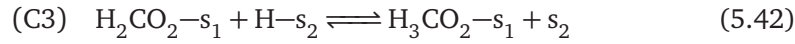
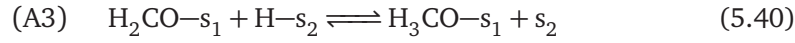
$$= k_{0,j} \cdot v_j(T, p_{\text{H}_2}, p_{\text{CO}_2}, \beta_j) \quad (5.39)$$

5.1.2.2 Modèles complexes

Les résultats expérimentaux ont également été traités en utilisant des modèles plus complexes. Les calculs ont été effectués par l'équipe Procédés Photoniques et Réactifs Intensifiés et Systèmes Microstructurés (PRISM) du Laboratoire Réactions et Génie des Procédés à Nancy. Un réacteur piston isotherme gaz-solide de type lit fixe a été modélisé. La modélisation est pseudo-homogène, avec des transferts de matière internes et externes négligeables. Les paramètres ont été obtenus avec un algorithme génétique. Les modèles cinétiques utilisés sont le modèle de Graaf et le modèle de Park dont les spécificités seront expliqués ci-après.

Modèle de Graaf Le modèle de GRAAF, STAMHUIS et BEENACKERS a été proposé en 1988 et a été complété en 1990 par une analyse des limitations diffusionnelles dans les tablettes du catalyseur à des température au-dessus de 245 °C.^{10,12} L'étude expérimentale d'un catalyseur commercial de type $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ a été réalisée avec des flux d'entrée contenant CO , CO_2 et H_2 , pour des températures de réaction entre 210 et 245 °C et des pressions entre 15 et 50 bar. Pour décrire le modèle, le formalisme original utilisé dans la publication est légèrement simplifié. Dans

le modèle il est supposé que 3 réactions peuvent avoir lieu : l'hydrogénation de CO en méthanol (réaction A), la réaction inverse du gaz à l'eau (réaction B) et l'hydrogénation de CO₂ en méthanol (réaction C). Les expressions cinétiques sont du type Langmuir-Hinshelwood, avec l'adsorption de CO et de CO₂ sur un site s₁ et l'adsorption de H₂ et de H₂O sur un site s₂. À partir des réactions élémentaires proposées, 48 triplets d'étapes limitantes modèles ont été générés et les équations cinétiques obtenues ont été testées pour trouver celles qui donnent la meilleure représentation des données. Dans le modèle finalement sélectionné, les étapes déterminant la vitesse sont : l'étape A3 pour la réaction d'hydrogénation de CO avec l'hydrogénation du formaldéhyde en méthoxy (5.40), l'étape B2 pour la réaction inverse du gaz à l'eau avec la réduction d'un formiate en CO (5.41), l'étape C3 pour la réaction d'hydrogénation de CO₂ avec l'hydrogénation d'un dioxométhylène en hydroxyoxométhylène (5.42).



Les auteurs ont fait la simplification que le nombre de sites libres s₂ est négligeable. Cette simplification est aussi valable pour nos conditions expérimentales, basse température et pression élevée. Ainsi, les expressions pour les vitesses de réaction pour la synthèse de méthanol à partir de CO (r_A), la réaction inverse du gaz à l'eau (r_B) et la synthèse de méthanol à partir de CO₂ (r_C) sont obtenues.

$$r_A = \frac{k_A K_{\text{CO}} \left(p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2}^{1,5} - \frac{p_{\text{CH}_3\text{OH}}}{p_{\text{H}_2}^{0,5} K_A} \right)}{\left(1 + K_{\text{CO}} p_{\text{CO}} + K_{\text{CO}_2} p_{\text{CO}_2} \right) \left(p_{\text{H}_2}^{0,5} + \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{H}_2}^{0,5}} p_{\text{H}_2\text{O}} \right)} \quad (5.43)$$

$$r_B = \frac{k_B K_{\text{CO}_2} \left(p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2} - \frac{p_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{CO}}}{K_B} \right)}{\left(1 + K_{\text{CO}} p_{\text{CO}} + K_{\text{CO}_2} p_{\text{CO}_2} \right) \left(p_{\text{H}_2}^{0,5} + \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{H}_2}^{0,5}} p_{\text{H}_2\text{O}} \right)} \quad (5.44)$$

$$r_C = \frac{k_C K_{\text{CO}_2} \left(p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}^{1,5} - \frac{p_{\text{CH}_3\text{OH}} p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}^{1,5} K_C} \right)}{\left(1 + K_{\text{CO}} p_{\text{CO}} + K_{\text{CO}_2} p_{\text{CO}_2} \right) \left(p_{\text{H}_2}^{0,5} + \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{H}_2}^{0,5}} p_{\text{H}_2\text{O}} \right)} \quad (5.45)$$

Dans ces équations p_i représente la pression partielle de la molécule i , K_i la constante d'adsorption de la molécule i , K_j ($j \in [A, B, C]$) les constantes d'équilibre des réactions A à C et k_j , $j \in [A, B, C]$ la constante de vitesse de la réaction A à C. Les constantes cinétiques sont définies sous la forme

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (5.46)$$

avec A le facteur préexponentiel et E_a l'énergie d'activation. Les constantes d'adsorption sont définies sous la forme

$$K = e^{\frac{\Delta S_{\text{ads}}}{R}} e^{-\frac{\Delta H_{\text{ads}}}{RT}} \quad (5.47)$$

avec ΔS_{ads} l'entropie d'adsorption et $\Delta H_{\text{ads}} = -Q_{\text{ads}}$ la chaleur d'adsorption.

Modèle de Park L'étude de PARK et al. a été effectuée avec le catalyseur commercial Südchemie MegaMax 700 de composition Cu/ZnO/Al₂O₃ sous flux de CO, CO₂ et H₂ à des pressions totales entre 50 et 90 bar et des températures de réaction entre 220 et 340 °C.¹³ Pour leur modèle, les auteurs ont globalement repris le modèle de Graaf, mais en modifiant un détail important : ils supposent désormais que CO et CO₂ ne s'adsorbent pas sur le même type de sites. CO s'adsorbe sur le site s_1 (attribué à Cu⁺), tandis que CO₂ s'adsorbe sur le site s_3 (attribué à Cu⁰). H₂ et H₂O s'adsorbent, comme précédemment, sur un site commun s_2 (attribué à ZnO).

Comme avant, les réactions prises en compte sont l'hydrogénation de CO en méthanol (réaction A), la réaction inverse du gaz à l'eau (réaction B) et l'hydrogénation de CO₂ en méthanol (réaction C). Les étapes limitantes sont choisies comme avant et conduisent aux lois de vitesse r_A à r_C .

$$r_A = \frac{k_A K_{\text{CO}} \left(p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2}^{1,5} - \frac{p_{\text{CH}_3\text{OH}}}{p_{\text{H}_2}^{0,5} K_A} \right)}{(1 + K_{\text{CO}} p_{\text{CO}}) \left(1 + (K_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2})^{0,5} + K_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{H}_2\text{O}} \right)} \quad (5.48)$$

$$r_B = \frac{k_B K_{\text{CO}_2} \left(p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2} - \frac{p_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{CO}}}{K_B} \right)}{(1 + K_{\text{CO}_2} p_{\text{CO}_2}) \left(1 + (K_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2})^{0,5} + K_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{H}_2\text{O}} \right)} \quad (5.49)$$

$$r_C = \frac{k_C K_{\text{CO}_2} \left(p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}^{1,5} - \frac{p_{\text{CH}_3\text{OH}} p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}^{1,5} K_C} \right)}{(1 + K_{\text{CO}_2} p_{\text{CO}_2}) \left(1 + (K_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2})^{0,5} + K_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{H}_2\text{O}} \right)} \quad (5.50)$$

En outre, dans le modèle original, la déshydratation du méthanol en diméthyléther est incluse en utilisant une loi de vitesse de la littérature pour expliquer les sélectivités expérimentales. Contrairement au modèle de la littérature, la réaction de synthèse de diméthyléther n'a pas été prise en compte dans l'application de ce modèle cinétique par la suite, car aucune formation de diméthyléther n'a été observée lors des tests catalytiques.

5.1.3 Calculs thermodynamiques

Les variations de paramètres prévues dans le plan d'expériences ont été simulées dans les conditions de réaction réelles. Les conversions et sélectivités à l'équi-

Tableau 5.1 Conversions (X) et sélectivités (S) à l'équilibre thermodynamique

code	p (bar)	T (°C)	pression d'entrée (bar)				$\frac{p_{H_2}}{p_{CO_2}}$	X (%)		S (%)	
			H_2	CO_2	N_2	Ar		CO_2	H_2	MeOH	CO
A	50	200	34,9	9,0	6,1	0,0	3,9	40,9	30,5	95,6	4,4
B	50	210	34,8	8,9	6,2	0,0	3,9	37,7	27,7	93,0	7,0
C	50	220	35,0	8,9	6,1	0,0	3,9	34,9	25,0	89,3	10,7
D	50	230	34,9	8,9	6,2	0,0	3,9	32,6	22,4	84,2	15,8
E	50	240	35,0	8,9	6,1	0,0	3,9	30,7	20,1	77,4	22,6
1	50	210	12,7	6,3	6,2	24,8	2,0	15,0	17,0	64,6	35,4
2	50	210	18,8	6,3	6,2	18,7	3,0	22,5	19,6	79,7	20,3
3	50	210	24,4	6,2	6,2	13,1	3,9	30,4	21,2	86,9	13,1
4	50	210	31,3	6,2	6,2	6,3	5,0	40,2	22,5	91,8	8,2
5	50	210	37,5	6,2	6,2	0,0	6,0	48,8	23,2	94,3	5,7
6	50	210	24,4	12,0	6,2	7,4	2,0	21,2	28,4	85,6	14,4
7	50	210	24,4	8,1	6,2	11,3	3,0	26,3	24,2	86,4	13,6
3	50	210	24,4	6,2	6,2	13,1	3,9	30,2	21,5	86,9	13,1
8	50	210	24,4	4,9	6,3	14,5	5,0	34,2	19,1	87,3	12,7
9	50	210	24,3	4,1	6,3	15,3	6,0	37,2	17,3	87,5	12,5
3	50	210	24,4	6,3	6,3	13,1	3,9	30,1	21,2	86,9	13,1
3a	65	210	31,7	8,1	8,1	17,1	3,9	35,5	25,8	91,5	8,5
3b	80	210	39,0	10,0	10,0	21,0	3,9	40,3	29,9	94,1	5,9

libre thermodynamique ont été calculées à partir de l'effluent d'un réacteur équilibré simulé avec le logiciel ProSim Plus 3, avec le modèle thermodynamique Soave-Redlich-Kwong. Pour cela, la composition molaire de l'effluent d'un réacteur équilibré a été calculée en variant un seul paramètre à la fois et en gardant les autres constants. Le but de ce calcul est de pouvoir différencier les effets thermodynamiques des effets cinétiques. Les conditions réactionnelles et les résultats chiffrés sont représentés dans le tableau 5.1. Les conditions réactionnelles sont divisées en quatre séries. Dans la série A–E, la température de réaction varie entre 200 et 240 °C, à pression totale et pressions partielles de H_2 et de CO_2 en entrée constantes. La série de points 1 à 5 fait varier la pression partielle d'entrée de H_2 , à une température de réaction fixe, à pression totale et pression partielle de CO_2 en entrée constantes. La série de points 6 à 9 se place dans des conditions réactionnelles identiques à l'exception de la pression partielle d'entrée de H_2 fixe et la pression partielle de CO_2 en entrée variable. Enfin, la série 3 à 3b permet de voir l'effet de la pression totale, en fixant la température de réaction et le rapport H_2/CO_2 en entrée.

L'évolution de la composition de l'effluent en fonction des différents paramètres est tracée dans les figures 5.4 à 5.7. Les gaz inertes Ar et N_2 n'y sont pas représentés.

Effet de la température En augmentant la température de 200 à 240 °C, la proportion des réactifs H_2 et CO_2 devient plus importante (figure 5.4). Cela veut

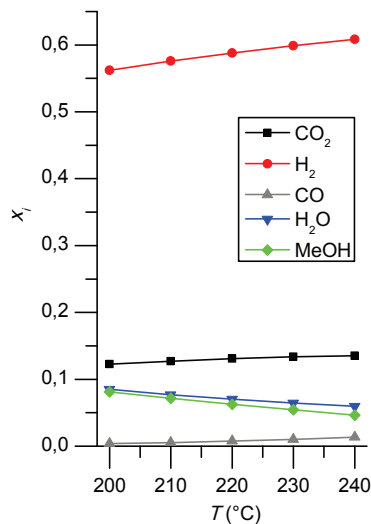


Figure 5.4 Composition molaire à l'équilibre thermodynamique en fonction de la température, à une pression totale de 50 bar et à des pressions partielles d'entrée de CO₂ de 8,9 bar et de H₂ de 34,9 bar

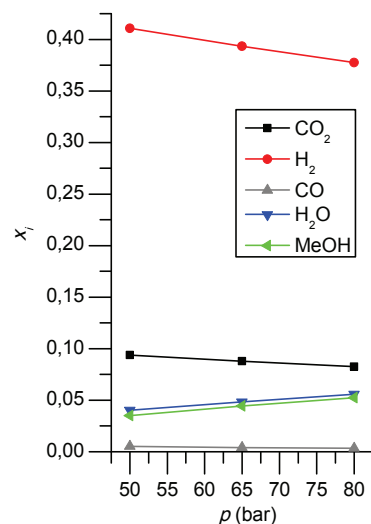


Figure 5.5 Composition molaire à l'équilibre thermodynamique en fonction de la pression totale, à 210 °C et à rapport H₂/CO₂ constant de 3,9

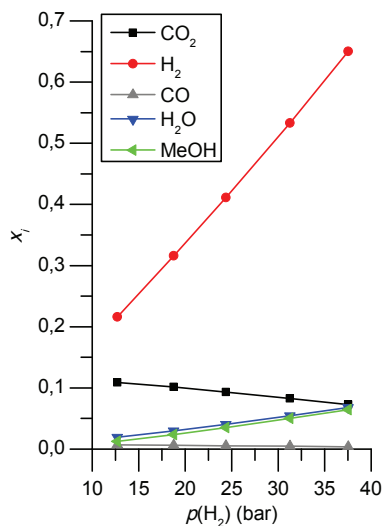


Figure 5.6 Composition molaire à l'équilibre thermodynamique en fonction de la pression de H₂, à 210 °C, à une pression totale de 50 bar et à pression partielle d'entrée de CO₂ de 6,2 bar

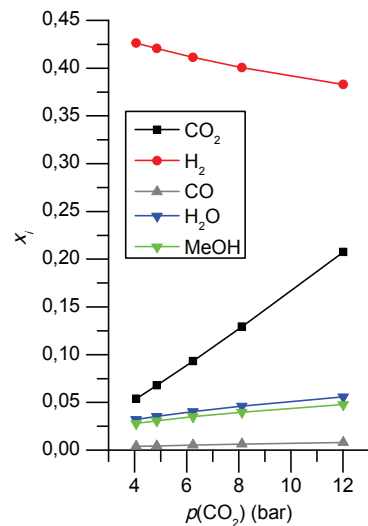


Figure 5.7 Composition molaire à l'équilibre thermodynamique en fonction de la pression de CO₂, à 210 °C, à une pression totale de 50 bar et à pression partielle d'entrée de H₂ de 24,4 bar

dire que la conversion diminue de 40 à 31 % pour CO_2 et de 30,5 à 20 % pour H_2 . L'augmentation de la température diminue la sélectivité vers le méthanol de 96 % à 77 %, alors que celle pour le CO monte. Cela vient du fait que la réaction de production de méthanol est plus exothermique que la réaction inverse du gaz à l'eau. La synthèse de méthanol qui dégage de la chaleur est donc favorisée par les basses températures.

Effet de la pression totale L'augmentation de la pression totale de 50 à 80 bar fait diminuer la proportion des réactifs H_2 et CO_2 en sortie du réacteur (figure 5.5). La conversion de CO_2 monte de 30 à 40 %, celle de H_2 de 21 à 30 %. La proportion de méthanol en sortie de réacteur est favorisée, tandis que le CO n'est quasiment pas affecté. Par conséquent, l'augmentation de la pression totale augmente la sélectivité vers le méthanol de 87 à 94 %. Ceci s'explique par le principe de Le Chatelier. La variation du nombre de moles en phase gaz pour l'hydrogénation de CO_2 en méthanol est de $\Delta n_{\text{MeOH}} = -2$, celle pour la réaction inverse du gaz à l'eau $\Delta n_{\text{CO}} = 0$. Selon le principe de Le Chatelier, l'augmentation de la pression favorise la réaction qui conduit à une diminution du volume : la synthèse de méthanol.

Effet de la pression partielle d'hydrogène Le fait de porter la pression partielle d'hydrogène en entrée du réacteur de 13 à 38 bar fait augmenter la conversion des deux réactifs (figure 5.6). La conversion de CO_2 monte de 15 à 50 %, celle de H_2 de 17 à 23 %. La sélectivité vers le méthanol monte de 65 à 94 %, tandis que celle vers le CO diminue.

Effet de la pression partielle du dioxyde de carbone L'effet de CO_2 est moins marqué que celui de H_2 (figure 5.7). L'augmentation de la pression partielle de CO_2 en entrée du réacteur de 4 à 12 bar diminue sa propre conversion de 37 à 21 %, mais augmente celle de H_2 de 17 à 28 %. La sélectivité vers le méthanol passe de 87,5 à 85,6 % et ne change quasiment pas.

Bilan D'un point de vue thermodynamique, l'hydrogénation de CO_2 en méthanol est favorisée par une température de réaction basse, une pression totale élevée et une pression partielle d'hydrogène importante.

5.2 Partie expérimentale

5.2.1 Catalyseurs

Deux catalyseurs ont été utilisés pour les tests catalytiques en régime cinétique : un catalyseur de type $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (CuZA) et un catalyseur $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{ZrO}_2$ (CuZZ). Les caractéristiques des catalyseurs et du lit catalytique sont résumées dans le tableau 5.2. Les deux catalyseurs contiennent les mêmes fractions massiques de CuO, de ZnO et de l'oxyde du support, qui est l'alumine dans le cas du CuZA et

5. MODÉLISATION CINÉTIQUE

Tableau 5.2 Caractéristiques des catalyseurs et du lit catalytique pour les tests cinétiques

paramètre	CuZA	CuZZ
fraction massique de Cu (%)	30	
fraction massique de CuO (%)	37,5	
fraction massique de ZnO (%)	41	
fraction massique de support (%)	21,5	
type de support	Al ₂ O ₃	ZrO ₂
surface BET (m ² g ⁻¹)	82	71
surface de Cu ⁰ (m ² g ⁻¹)	9,6	8,3
taille de particules (μm)	50–125	
masse volumique apparente (g cm ⁻³)	0,44	1,51
masse de catalyseur (mg)	135	
masse de SiC (mg)	–	387
volume de lit (cm ³)	0,307	
hauteur de lit (cm)	0,382	
diamètre interne du réacteur (cm)	1,01	
diamètre externe du réacteur (")	0,5	

la zircone dans le cas du CuZZ. Les surfaces BET et de Cu⁰ des deux catalyseurs sont proches, celles du CuZZ étant légèrement plus faibles que celles du CuZA. Les poudres ont été broyées et tamisées à une taille de particule entre 50 et 125 μm. Les masses volumiques apparentes de cette fraction sont différentes d'un facteur 3 pour les deux catalyseurs : 0,44 g cm⁻³ pour CuZA contre 1,51 g cm⁻³ pour CuZZ. La charge de catalyseur est de 135 mg. Afin de garder les dimensions du lit catalytique identiques dans les deux cas, le catalyseur CuZZ a été dilué avec du SiC de même granulométrie.

5.2.2 Acquisition des données catalytiques

5.2.2.1 Montage expérimental

Les tests catalytiques pour l'acquisition des données cinétiques ont été effectués avec un montage expérimental en acier inoxydable pouvant monter jusqu'à une pression totale de 80 bar (figure 5.8). Comme le CO₂ pur se condense sous forme liquide à température ambiante et à des pressions supérieures à 55 bar, il est introduit sous forme de mélange avec l'hydrogène. La bouteille de mélange contient 31,5 % de CO₂, 63,5 % de H₂ et 5 % de N₂. De l'hydrogène, de l'azote (étalon interne) et de l'argon (diluant) supplémentaires proviennent de bouteilles dédiées. Les bouteilles de gaz sont reliées au montage expérimental par des lignes d'un diamètre externe de 1/8". Les débits sont contrôlés par des régulateurs de débit massiques Brooks SLA 5850S qui sont pilotés par un boîtier électronique Brooks 0254. Les flux de gaz sortent des régulateurs de débit en tube de diamètre externe 1/4" et sont réunis dans un mélangeur, duquel ils sortent par un tube de diamètre externe 1/8". Une vanne 3 voies permet de mesurer les débits de gaz, une vanne simple d'isoler le réacteur. Un indicateur de pression affiche la pression en amont

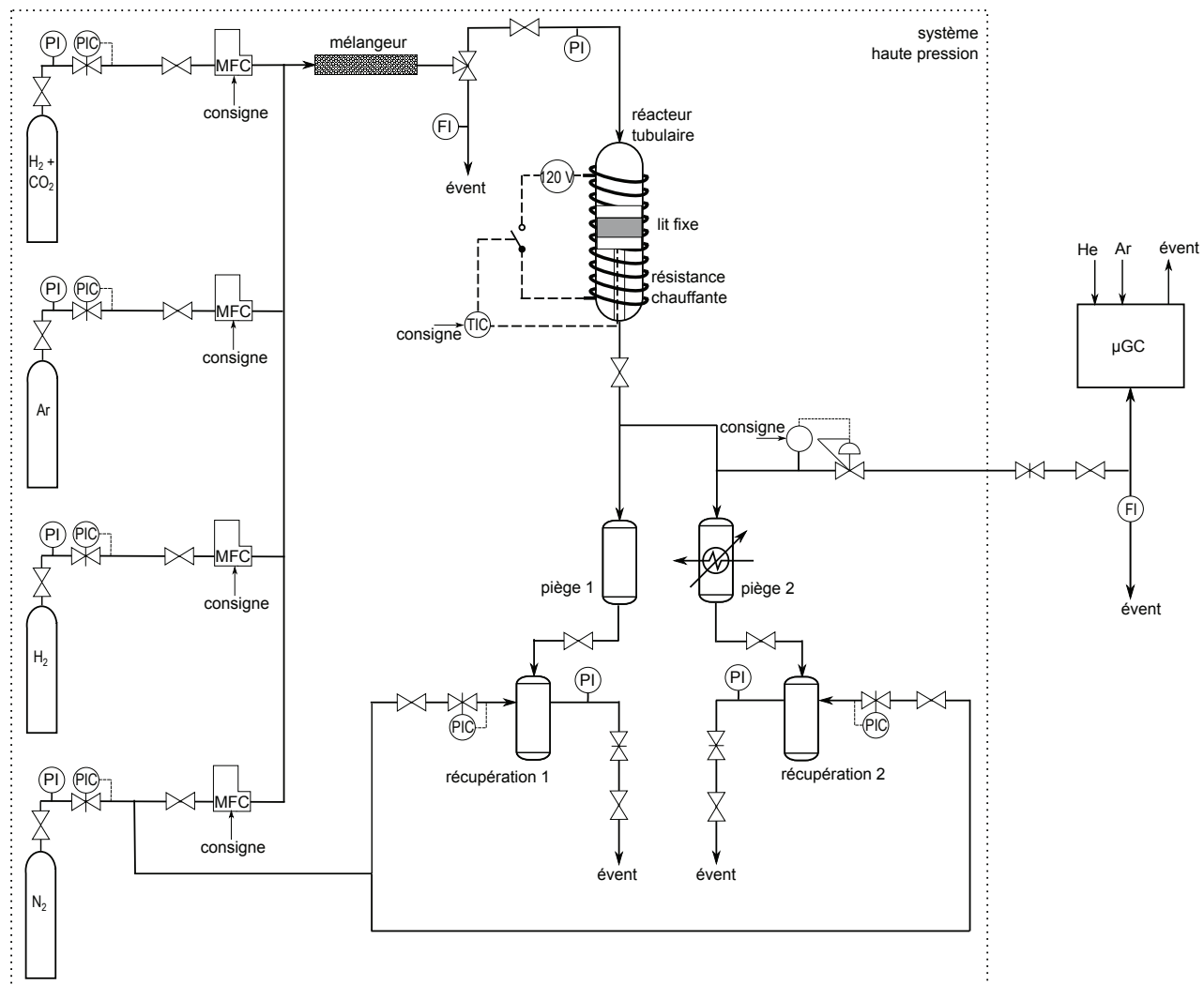


Figure 5.8 Schéma du montage catalytique

du réacteur. Le flux de gaz entre ensuite dans le réacteur qui est constitué d'un tube de diamètre externe de $1/2''$ d'une longueur totale de 21 cm et d'un diamètre interne de 10,1 mm. L'étanchéité des raccords du réacteur est assurée par des couteaux écrasant un joint métallique à usage unique (système VCR de Swagelok). Le catalyseur est placé sous forme de lit fixe entre deux morceaux de laine de quartz. Le lit fixe est supporté par une tige en quartz reposant sur une grille pour éviter tout mouvement du lit catalytique lors de variations de pression éventuelles. Le réacteur est chauffé par une résistance électrique en contact thermique avec le réacteur et isolée à l'extérieur par de la laine de quartz. La température est contrôlée par un régulateur PID Minicor à ± 1 °C. Le thermocouple de régulation est placé dans le réacteur directement en bas du lit catalytique. Après le réacteur se trouve une deuxième vanne qui permet d'isoler le réacteur. L'effluent du réacteur va vers le bas et entre dans un premier piège à température ambiante pour liquéfier les produits condensables. Le flux gazeux passe ensuite dans un deuxième piège refroidi à l'eau à 10 °C. Outre les pièges fixes, le montage dispose de deux pièges démontables qui peuvent être attachés au montage selon les besoins et pressurisés sous azote. Le flux de gaz arrive enfin au régulateur de pression Brooks 5866.

5.2.2.2 Mesures analytiques et traitement des données

L'effluent gazeux est transféré par une ligne chauffée au micro-chromatographe en phase gazeuse Inficon 3000, équipé de deux modules tempérés à 100 °C : d'abord un module MS5A avec backflush, une colonne Molsieve (10 m \times 320 μ m \times 30 μ m) et une précolonne Poraplot U (3 m \times 320 μ m \times 30 μ m) pour la séparation d'hydrogène, azote et CO (gaz vecteur : argon). Puis un module PPQ avec backflush, une colonne poraplot Q (8 m \times 320 μ m \times 10 μ m) et une précolonne Poraplot Q (1 m \times 320 μ m \times 10 μ m) pour la séparation du pic commun et du CO₂ (gaz vecteur : hélium). La détection se fait par conductivité thermique. Les temps de rétention sont : H₂ 33,4 s, N₂ 43,8 s, CO 62,0 s ; pic commun (N₂, O₂, CO, CH₄, Ar) 41,4 s, CO₂ 48,7 s.

Les produits gazeux sont analysés en ligne toutes les heures, tandis que les produits liquides méthanol et eau sont piégés pendant le test catalytique et analysés par la suite sur un chromatographe en phase gazeuse Agilent 6890N, équipé d'une colonne Solgelwax (60 m \times 250 μ m \times 0,25 μ m) et d'un détecteur à ionisation de flamme. Pour l'analyse de la phase liquide, 400 mg d'échantillon sont mélangés avec 40 mg de l'étalon interne 1-propanol et dilués avec 2 g d'eau distillée. Un volume de 1 μ L de ce mélange est injecté et séparé (temps de rétention méthanol 4,87 min, 1-propanol 6,72 min). La quantité de méthanol dans l'échantillon $m_{\text{éch,MeOH}}$ est calculée selon

$$m_{\text{éch,MeOH}} = m_{\text{PrOH}} \cdot \frac{A_{\text{MeOH}}}{A_{\text{PrOH}}} \cdot f_{\text{MeOH}} \quad (5.51)$$

avec la masse de propanol m_{PrOH} , les aires mesurées de méthanol et propanol A_{MeOH} et A_{PrOH} et le facteur de réponse du méthanol f_{MeOH} . La quantité d'eau contenue dans l'échantillon est obtenue par bilan matière. Comme les fractions

massiques w_{MeOH} dans l'échantillon et la phase liquide sont identiques, la masse totale de méthanol produit $m_{\text{p,MeOH}}$ est obtenue directement à partir de la masse de liquide piégé m_{p} .

$$m_{\text{p,MeOH}} = w_{\text{MeOH}} \cdot m_{\text{p}} \quad (5.52)$$

Le débit molaire F_{CO} est calculé selon (5.53)

$$F_{\text{CO}} = \frac{Q_{\text{N}_2, \text{SATP}} \cdot A_{\text{CO}}}{V_{\text{m, SATP}} \cdot A_{\text{N}_2}} \cdot f_{\text{CO}} \quad (5.53)$$

avec $Q_{\text{N}_2, \text{SATP}}$ débit molaire de l'étalon interne azote et $V_{\text{m, SATP}}$ le volume molaire à pression et température standard, A_{CO} et A_{N_2} les aires obtenues en chromatographie, f_{CO} le facteur de réponse du CO. Ensuite, le nombre de moles total de CO produit n_{CO} est obtenu en faisant la somme sur les productions incrémentielles.

$$n_{\text{CO}} = \sum_{i=t_0}^{t_{\text{fin}}} F_{\text{CO}}(t_i) \cdot \Delta t_i \quad (5.54)$$

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

$$X_{\text{CO}_2} = 100\% \cdot \frac{n_{\text{CH}_3\text{OH}} + n_{\text{CO}}}{n_{\text{e, CO}_2}} \quad (5.55)$$

$$X_{\text{H}_2} = 100\% \cdot \frac{2 \cdot n_{\text{CH}_3\text{OH}} + n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{e, H}_2}} \quad (5.56)$$

Les sélectivités vers le méthanol $S_{\text{CH}_3\text{OH}}$ et le CO S_{CO} sont données en prenant en compte seulement les produits carbonés.

$$S_{\text{CH}_3\text{OH}} = 100\% \cdot \frac{n_{\text{CH}_3\text{OH}}}{n_{\text{CH}_3\text{OH}} + n_{\text{CO}}} \quad (5.57)$$

$$S_{\text{CO}} = 100\% - S_{\text{CH}_3\text{OH}} \quad (5.58)$$

La productivité de méthanol P_{MeOH} en gramme de méthanol produits par kilogramme de catalyseur par heure est alors obtenue avec la masse de catalyseur m_{cata} et la durée du test t .

$$P_{\text{MeOH}} [\text{g}_{\text{MeOH}} \text{kg}_{\text{cata}}^{-1} \text{h}^{-1}] = \frac{m_{\text{MeOH}}}{m_{\text{cata}} \cdot t} \quad (5.59)$$

Afin de rendre les données indépendantes des propriétés physiques du catalyseur et permettre la comparaison avec des données de la littérature, cette productivité est convertie en fréquence de *turnover* (TOF) qui représente le nombre de molécules de méthanol produites par site de Cu par seconde. Avec le nombre d'Avogadro N_{A} ,

la masse molaire du méthanol M_{MeOH} , la surface de Cu^0 du catalyseur S_{Cu} et le nombre d'atomes de Cu par unité de surface N_s , la TOF est donnée par (5.60).

$$\text{TOF}_{\text{MeOH}} [\text{s}^{-1}] = P_{\text{MeOH}} \cdot \frac{N_A}{M_{\text{MeOH}} \cdot S_{\text{Cu}} \cdot N_s} \cdot \frac{1}{1000 \text{ g kg}^{-1} \cdot 3600 \text{ s h}^{-1}} \quad (5.60)$$

Pour le CO, le calcul est basé sur le nombre de moles.

$$P_{\text{CO}} [\text{mol}_{\text{CO}} \text{ kg}_{\text{cata}}^{-1} \text{ h}^{-1}] = \frac{n_{\text{CO}}}{m_{\text{cata}} \cdot t} \quad (5.61)$$

La transformation en TOF est similaire à celle pour le méthanol.

$$\text{TOF}_{\text{CO}} [\text{s}^{-1}] = P_{\text{CO}} \cdot \frac{N_A}{S_{\text{Cu}} \cdot N_s} \cdot \frac{1}{1000 \text{ g kg}^{-1} \cdot 3600 \text{ s h}^{-1}} \quad (5.62)$$

5.2.2.3 Déroutement d'un test catalytique

Pour un test catalytique, le catalyseur est chargé dans le réacteur et fixé entre deux morceaux de laine de quartz. Le catalyseur est réduit sous flux d'hydrogène de $6,4 \text{ mL min}^{-1}$ SATP à pression atmosphérique. La température monte de $1 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ jusqu'à $280 \text{ }^\circ\text{C}$, suivi d'un palier de 12 h. Après la réduction, la température est baissée à $100 \text{ }^\circ\text{C}$, le réacteur est isolé et les débits de gaz réactionnels (débit total de 40 mL min^{-1} SATP) sont vérifiés après stabilisation à l'aide d'un indicateur de débit Agilent ADM 1000. Le flux gazeux est dirigé vers le réacteur et le montage est monté jusqu'à la pression de travail. La durée de cette montée en pression est suffisante pour purger le système. La température est augmentée avec une rampe de $1 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, avec des paliers à $170 \text{ }^\circ\text{C}$ et $200 \text{ }^\circ\text{C}$, pour vérifier la stabilisation des flux et l'absence de réaction catalytique à ces températures. Puis la température est montée à la température de réaction avec une rampe de $1 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Le moment où cette température est atteinte est défini comme le début du test catalytique. La phase gaz est analysée toutes les heures. Pour la récupération des produits liquides à la fin du test catalytique, les pièges démontables sont connectés et pressurisés sous azote légèrement en-dessous de la pression du réacteur ($-0,3 \text{ bar}$). Les vannes de récupération sont ouvertes et les phases liquides sont récupérées pendant 25 min. À la fin de la récupération, les pièges sont dépressurisés, les produits liquides sont pesés et transférés dans un pilulier. La réaction est arrêtée en baissant la température. Le chauffage est soit complètement arrêté, soit le catalyseur est laissé en mode « veille » à $100 \text{ }^\circ\text{C}$ sous atmosphère réductrice (hydrogène).

5.2.2.4 Bilan

Ce montage catalytique constitue une évolution technique par rapport à un montage existant au laboratoire : la température est mesurée à l'intérieur du réacteur à proximité du lit catalytique et non plus à l'extérieur. Cette mesure est donc plus proche de l'acte catalytique et *a priori* plus juste. La vidange des pièges n'entraîne

pas une perte de pression dans le montage, car il dispose de deux pièges démontables qui peuvent être pressurisés. De plus, le volume des pièges est suffisamment grand pour effectuer des tests longue durée de plusieurs semaines. En revanche, le système de pièges impose aussi quelques limitations. Dû au volume important la mise en régime sous pression est lente et le régime transitoire peut durer plusieurs heures en fonction de l'activité catalytique. Même si la pression dans le réacteur n'est pas affectée par la vidange des pièges, l'azote pour la mise sous pression des pièges se mélange avec les gaz réactionnels et une purge est nécessaire pour restabiliser les concentrations. À cause du piégeage et de l'analyse de l'effluent après le régulateur de pression, il reste impossible d'analyser la phase liquide en ligne.

5.2.3 Sources d'erreur et estimation de l'incertitude

Pour obtenir une estimation de l'incertitude des résultats expérimentaux, des barres d'erreur ont été calculées pour chaque TOF. L'erreur des valeurs sur l'abscisse est considérée comme négligeable par rapport à l'erreur sur l'ordonnée et n'a pas été calculée. À partir des mesures expérimentales et des informations sur les instruments de mesure, une incertitude relative a été déterminée pour toute grandeur expérimentale entrant directement dans l'équation de calcul des TOF.

Cette estimation est basée sur le calcul de l'erreur maximale attendue pour la variable dépendante y (TOF) en fonction des n variables indépendantes x_i .

$$\Delta y = \sum_{i=1}^n \left| \frac{\partial y}{\partial x_i} \right| \cdot \Delta x_i \quad (5.63)$$

Pour simplifier le calcul de Δy , des erreurs relatives sont utilisées.

$$\frac{\Delta y}{|y|} = \sum_{i=1}^n \frac{\Delta x_i}{|x_i|} \quad (5.64)$$

Cette approche suppose qu'il n'y a pas de compensation d'erreur et mène, par conséquent, à des valeurs assez élevées. Elle permet, en revanche, de donner une fourchette raisonnable dans laquelle la valeur vraie doit se trouver.

Le calcul d'erreur pour le TOF_{MeOH} prend en compte les aires de chromatogramme A_{MeOH} et A_{PrOH} , les masses de l'échantillon liquide $m_{\text{éch}}$, de produits liquides piégés m_p , de l'étalon interne 1-propanol m_{PrOH} et du catalyseur m_{cata} ainsi que le temps de réaction t . Le calcul d'erreur pour le TOF_{CO} prend en compte les aires A_{CO} et A_{N_2} , la masse du catalyseur et le temps de réaction t . Les autres grandeurs sont considérées comme n'introduisant pas d'erreur significative.

L'incertitude des paramètres du modèle loi de puissance qui est donnée est égale à l'incertitude de la pente obtenue par régression linéaire.

5.2.4 Vérification de l'absence de limitations de transfert

A priori, la configuration expérimentale devait exclure des limitations de transfert de matière ou de chaleur pouvant influencer les résultats. En complément, l'absence de ces limitations a été vérifiée à l'aide de critères résumés par Butt.⁵ L'absence de limitations est validée si la valeur calculée est inférieure au seuil critique. Les grandeurs utilisées pour effectuer ces calculs sont rassemblées avec leurs définitions et valeurs dans le tableau 5.3. Les valeurs ont été choisies pour décrire les pires conditions. Ainsi, l'enthalpie de réaction est celle de la synthèse de méthanol, exothermique avec -60 kJ mol^{-1} , alors qu'elle pourrait être compensée par l'enthalpie de la réaction inverse du gaz à l'eau, endothermique avec $+40 \text{ kJ mol}^{-1}$.²⁵ La vitesse de réaction r correspond à la somme de la consommation du réactif CO_2 dans les deux réactions à la température expérimentale la plus élevée ($T = 513 \text{ K} = 240^\circ\text{C}$) et la concentration de CO_2 est calculée pour un rapport H_2/CO_2 de 3 sans présence d'inerte. Où c'était possible, les valeurs correspondent à des grandeurs mesurées ou calculées à partir des conditions expérimentales. Dans le cas où ces valeurs n'étaient pas disponibles, des données de la littérature pour des catalyseurs industriels du même type ont été utilisées comme estimation.^{5,12,21-24}

Isothermicité transferts externes Pour vérifier que le réacteur est opéré dans des conditions isothermes sur la totalité du lit catalytique, Mears a formulé le critère dans l'équation (5.65).

$$|\gamma \beta + 0,3 n \gamma \chi| < 0,05 n \quad (5.65)$$

Dans cette équation, n est l'ordre de réaction par rapport au CO_2 , qui est fixé à 1 pour la suite par simplicité. La conclusion des calculs ne change pas pour d'autres valeurs de n . γ est un facteur adimensionnel, le paramètre d'énergie d'activation (5.66).

$$\gamma = \frac{E}{R T_0} \quad (5.66)$$

Le facteur adimensionnel β est le paramètre de chaleur de réaction qui estime la différence de température maximale attendue entre l'intérieur du grain et sa surface (5.67).

$$\beta = \frac{(\Delta T)_{\max}}{T_0} = \frac{-\Delta H D_{\text{eff}} C_0}{\lambda_{\text{eff}} T_0} \quad (5.67)$$

Enfin, χ décrit le gradient de température entre la surface du grain et le fluide.

$$|\chi| = \frac{-\Delta H r d_{\text{grain}}}{h T_0} \quad (5.68)$$

25. C. RATNASAMY, J. P. WAGNER. *Catalysis Reviews* **2009**, 51, 325–440.

21. H. LI et al. *International Journal of Greenhouse Gas Control* **2011**, 5, 1119–1139.

22. *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, (éds. : R. H. PERRY, D. W. GREEN), McGraw Hill, 7^e éd., 1997.

23. K. KLIER. *Advances in Catalysis* **1982**, 11, 243–313.

24. T. R. MARRERO, E. A. MASON. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **1972**, 1, 3.

5.2. Partie expérimentale

Tableau 5.3 Grandeurs utilisées pour vérifier l'absence de limitations de transfert

grandeur	symbole	définition	unité	valeur	source ^c
débit massique total	\dot{m}	$\frac{dm}{dt}$	kg s^{-1}	$2 \cdot 10^{-7}$	C
nombre de Reynolds	Re	$\frac{4\dot{m}}{\mu \pi \epsilon d_{\text{tube}}}$	1	1,96	C
nombre de Prandtl	Pr	$\frac{\mu c_p}{\lambda_{\text{gaz}}}$	1	0,25	C
nombre de Nusselt ^a	Nu	$\frac{h d_{\text{grain}}}{\lambda_{\text{gaz}}}$	1	0,029	C
nombre de Schmidt	Sc	$\frac{\mu}{\rho D}$	1	0,22	C
nombre de Sherwood ^b	Sh	$\frac{k_m d_{\text{grain}}}{D}$	1	2,5	C
concentration de CO ₂	C_0	$\frac{n}{V}$	mol m^{-3}	240	C
masse volumique de CO ₂ /H ₂	ρ	$\frac{m}{V}$	kg m^{-3}	15	C
conductivité thermique de CO ₂ /H ₂	λ_{gaz}	–	$\text{W m}^{-1} \text{s}^{-1}$	$1,4 \cdot 10^{-1}$	L ²¹
viscosité du gaz	μ	–	$\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	L ¹²
capacité calorifique de CO ₂ /H ₂	c_p	–	$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$	$2,7 \cdot 10^3$	L ²²
porosité	ϵ	$\frac{V_{\text{pore}}}{V}$	1	0,5	L ⁵
tortuosité	τ	–	1	7	L ⁵
diamètre du tube	d_{tube}	–	m	10^{-2}	E
diamètre du grain	d_{grain}	–	m	10^{-4}	E
coefficient de transfert de chaleur	h	–	$\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$	41	C
enthalpie de réaction	ΔH	–	J mol^{-1}	$-6 \cdot 10^4$	L ²³
vitesse de réaction	r	–	$\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$	3	E
énergie d'activation	E	–	J mol^{-1}	10^5	E
température	T_0	–	K	513	E
coefficient de diffusion de CO ₂ dans H ₂	D	–	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	$4 \cdot 10^{-6}$	L ²⁴
coefficient de diffusion effectif	D_{eff}	$D \frac{\epsilon}{\tau}$	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	$3 \cdot 10^{-7}$	C
conductivité thermique du lit	λ_{eff}	–	$\text{W m}^{-1} \text{s}^{-1}$	0,2	L ⁵
coefficient de transfert de matière	k_m	–	m s^{-1}	0,1	C

Relations entre nombre adimensionnels : ^a $\text{Nu} = 0,023 \text{Re}^{0,8} \text{Pr}^{0,23}$, ^b $\text{Sh} = 2 + 0,6 \text{Re}^{1/2} \text{Sc}^{1/3}$

^c Sources : C – calcul, E – mesure expérimentale, L – littérature

Comme on s'intéressera d'abord aux limitations de transfert externes, entre la surface du grain et le fluide, T_0 et C_0 correspondent ici à la température respectivement la concentration du fluide. Le calcul de l'inéquation (5.65) donne

$$1 \cdot 10^{-2} < 5 \cdot 10^{-2}$$

ce qui est vrai, même si on se rapproche du seuil critique.

Transfert de matière externe L'absence de gradients de concentration liés à des limitations de transfert de matière externes, exprimée par une efficacité supérieure à 0,95, est vérifiée à l'aide d'un critère de Mears, donné par l'équation (5.69).

$$\frac{r d_{\text{grain}}}{C_0 k_m} < \frac{0,15}{n} \quad (5.69)$$

Le calcul montre que l'inégalité

$$1,3 \cdot 10^{-5} < 0,15$$

est vraie. Des limitations de transfert de matière externes ne sont pas à craindre.

Transfert de chaleur externe Pour l'absence de gradients de température liés à des limitations de transfert de chaleur externes, correspondant à moins de 5 % d'écart entre la vitesse de réaction expérimentale et la vitesse de réaction en absence de ces limitations, Mears donne l'équation (5.70).

$$|\chi| = \frac{-\Delta H r d_{\text{grain}}}{h T_0} < \frac{0,15 R T_0}{E} \quad (5.70)$$

Le calcul montre que l'inégalité

$$8,6 \cdot 10^{-4} < 6,4 \cdot 10^{-3}$$

est vraie. Toutefois, la marge jusqu'au seuil critique est faible.

Il reste à vérifier l'absence de limitations de transfert internes, entre l'intérieur des pores et la surface du grain. Dans ce cas, les valeurs de T_0 et C_0 sont les valeurs à la surface du grain. Comme l'absence de limitations de transfert externes a été confirmée, les valeurs du fluide externe sont reprises pour effectuer les calculs.

Transfert de matière interne Le critère d'Hudgins (5.71) permet d'évaluer l'absence de gradients de concentration liés à des limitations de transfert de matière internes, équivalent à une efficacité supérieure à 0,95.

$$\frac{r d_{\text{grain}}^2}{C_0 D_{\text{eff}}} < \frac{1}{|n|} \quad (5.71)$$

L'évaluation de l'inéquation

$$4,3 \cdot 10^{-4} < 1$$

montre qu'elle est vraie et confirme l'absence de limitations de transfert de matière internes.

Transfert de chaleur interne Pour finir, l'absence de gradients de température liés à des limitations de transfert de chaleur internes est vérifiée à l'aide du critère d'Anderson (5.72). Le critère garantit que la vitesse de réaction expérimentale ne diffère pas de plus de 5 % de la vitesse de réaction isotherme.

$$\frac{|\Delta H| r d_{\text{grain}}^2}{\lambda_{\text{eff}} T_0} < \frac{T_0 R}{E} \quad (5.72)$$

En faisant le calcul, on s'aperçoit que l'inéquation

$$1,8 \cdot 10^{-5} < 4,3 \cdot 10^{-2}$$

est vraie, confirmant l'absence de limitations de transfert de chaleur internes.

Bilan Pour résumer, des limitations liées au transfert de matière peuvent être facilement exclues, car les valeurs calculées sont distantes des seuils critiques de plusieurs ordres de grandeurs. Les limitations de transfert de chaleur méritent plus d'attention. C'est en particulier pour le transfert externe que la valeur calculée est proche du seuil critique. La contrainte est le débit total relativement faible (40 mL min^{-1} SATP) qui rend difficile une évacuation efficace de la chaleur de réaction. S'il y avait des limitations de transfert externe, la température de la réaction serait légèrement sous-estimée par rapport à la température du gaz.

5.3 Résultats du catalyseur avec support classique

5.3.1 Tests catalytiques

Les conditions des tests cinétiques et les résultats expérimentaux avec le catalyseur CuZA sont rassemblés dans le tableau 5.4. Dans les différentes séries de mesures, un seul paramètre a été varié, les autres étant gardés constants. Les points expérimentaux des différentes séries de mesures sont désignés par une combinaison de lettres et de chiffres. Dans une première série de mesures, la température de réaction a été variée entre 200 et 240 °C (série A à E) pour déterminer la température à laquelle les autres mesures seront effectuées. Cette température a été fixée à 210 °C. Soumis aux contraintes expérimentales, ce choix est un compromis entre une conversion suffisamment élevée pour mesurer l'activité du catalyseur et des conditions qui évitent la limitation par l'équilibre thermodynamique. Ceci est illustré par les quatre dernière colonnes du tableau qui contiennent l'approche à l'équilibre (β) pour la réaction de production de méthanol et la réaction inverse du gaz à l'eau, la durée du test (t) et la masse de liquide récupérée dans le piège (m_p). L'influence de la pression partielle des réactifs a été étudiée en faisant varier la pression partielle de H_2 (série 1 à 5) et celle de CO_2 (série 6 à 9). La fraction « manquante » du réactif a été compensée par l'ajout d'Ar afin de garder la pression totale constante à 50 bar. Des points expérimentaux à pression totale plus élevée (points 3a et b) et à GHSV plus élevé (points 3.1 et 3.2) ont été ajoutés.

Les résultats expérimentaux pour les conversions de CO_2 et de H_2 , les sélectivités vers méthanol et CO sont représentés dans les figures 5.10 à 5.13 (traits continus). Les valeurs respectives à l'équilibre thermodynamique sont représentées sur les mêmes figures à titre comparatif (traits pointillés).

L'augmentation de la température a un effet fortement bénéfique sur les conversions de CO_2 et H_2 entre 200 et 230 °C (figure 5.9), avec un effet moins prononcé entre 230 et 240 °C. La tendance à l'équilibre va dans le sens opposé avec une diminution des conversions avec la température. On observe qu'à 240 °C, la conversion expérimentale de CO_2 dépasse 50 % de celle à l'équilibre. De 200 à 240 °C la sélectivité pour le méthanol se dégrade de 56 à 36 %.

L'augmentation de la pression partielle de H_2 de 12,7 à 37,5 bar fait doubler la conversion de CO_2 de 5 à 10 % tandis que celle de H_2 reste quasiment in affectée autour de 3 % (figure 5.10). Cette tendance est attendue à partir des calculs

Tableau 5.4 Résultats des tests cinétiques avec le catalyseur CuZA

code	GHSV (h ⁻¹)	p (bar)	T (°C)	pression d'entrée (bar)				rapport H ₂ /CO ₂	X (%)			S (%)		10 ³ TOF (s ⁻¹)		β		t (h)	m _p (g)
				H ₂	CO ₂	N ₂	Ar		CO ₂	H ₂	MeOH	CO	MeOH	CO	MeOH	CO			
A	7800	50	200	34,9	9,0	6,1	0,0	3,9	4,6	2,4	56	44	4,1	3,3	<0,01	0,06	168	4,8	
B	7800	50	210	34,8	8,9	6,2	0,0	3,9	7,7	3,4	45	55	5,4	6,7	0,01	0,17	120	4,9	
C	7800	50	220	35,0	8,9	6,1	0,0	3,9	11,1	4,8	43	57	7,5	9,9	0,03	0,32	113	6,4	
D	7800	50	230	34,9	8,9	6,2	0,0	3,9	15,8	6,3	38	62	9,3	15,3	0,09	0,61	50	3,7	
E	7800	50	240	35,0	8,9	6,1	0,0	3,9	17,2	6,6	36	64	9,6	17,3	0,13	0,64	51	3,9	
1	7800	50	210	12,7	6,3	6,2	24,8	2,0	5,1	2,9	20	80	1,1	4,5	0,03	0,20	358	4,7	
2	7800	50	210	18,8	6,3	6,2	18,7	3,0	5,9	3,1	33	67	2,2	4,4	0,02	0,16	215	4,3	
3	7800	50	210	24,4	6,2	6,2	13,1	3,9	7,2	3,1	39	61	3,1	4,8	0,02	0,16	188	4,9	
4	7800	50	210	31,3	6,2	6,2	6,3	5,0	9,3	3,2	42	58	4,3	5,9	0,02	0,21	217	7,3	
5	7800	50	210	37,5	6,2	6,2	0,0	6,0	9,9	3,4	48	52	5,1	5,7	0,01	0,18	167	7,3	
6	7800	50	210	24,4	12,0	6,2	7,4	2,0	4,8	3,9	37	63	3,7	6,4	0,01	0,14	190	6,1	
7	7800	50	210	24,4	8,1	6,2	11,3	3,0	6,1	3,3	38	62	3,4	5,4	0,02	0,15	189	5,2	
8	7800	50	210	24,4	4,9	6,3	14,5	5,0	8,8	2,9	38	62	2,9	4,7	0,02	0,20	195	4,7	
9	7800	50	210	24,3	4,1	6,3	15,3	6,0	9,8	2,7	40	60	2,8	4,2	0,02	0,20	237	5,4	
3a	7800	65	210	31,7	8,1	8,1	17,1	3,9	8,6	4,4	48	52	4,5	5,0	0,02	0,21	137	5,0	
3b	7800	80	210	39,0	10,0	10,0	21,0	3,9	9,9	5,3	51	49	5,6	5,4	0,02	0,27	140	6,1	
3.1	11700	50	210	24,4	6,3	6,3	13,1	3,9	5,6	2,6	39	61	3,6	5,6	0,01	0,10	693	15,0	
3.2	23400	50	210	24,4	6,3	6,3	13,1	3,9	2,8	1,4	46	54	4,2	5,0	<0,01	0,02	501	5,8	

5.3. Résultats du catalyseur avec support classique

thermodynamiques bien que l'augmentation observée expérimentalement pour le CO₂ soit moins drastique qu'à l'équilibre. Suivant la même augmentation de la pression partielle de H₂, la sélectivité vers le méthanol est plus que doublée. L'évolution des sélectivités suit – à distance – celle à l'équilibre thermodynamique.

L'effet de la pression partielle de CO₂ est beaucoup moins marqué que celui de la pression partielle de H₂ (figure 5.11). En augmentant la pression partielle de CO₂ de 4 à 12 bar, la conversion de CO₂ est divisée par 2, tandis que celle de H₂ monte légèrement de 2,7 à 3,9 %. Ces tendances sont également attendues à l'équilibre thermodynamique. La sélectivité vers le méthanol reste inchangée autant en régime cinétique qu'à l'équilibre thermodynamique.

L'augmentation de la pression totale augmente légèrement les conversions, mais l'effet observé expérimentalement est moins prononcé que les prédictions à l'équilibre thermodynamique (figure 5.12). En revanche, en terme de sélectivité, le passage de 50 à 80 bar de pression totale se fait remarquer plus fortement en régime cinétique qu'à l'équilibre thermodynamique.

Comme attendu, en augmentant le GHSV, les conversions de CO₂ et H₂ baissent et on s'éloigne de la conversion thermodynamique (figure 5.13). Par contre, plus le GHSV est élevé, plus la sélectivité penche en faveur du méthanol en passant de 38 à 46 %.

Les valeurs de β , l'approche à l'équilibre, sont différentes pour la réaction de synthèse de méthanol et la réaction inverse du gaz à l'eau. β_{MeOH} est pour la plupart des points expérimentaux petit, de l'ordre de 0,01–0,02, avec la valeur maximale de 0,13. En revanche, β_{CO} se situe généralement entre 0,1 et 0,2 et peut atteindre 0,64. Ces valeurs élevées sont observées à température et pression élevées. Pour quasiment tous les points expérimentaux, TOF_{CO} est plus grand que TOF_{MeOH}. Il en résulte que dans les mêmes conditions la réaction inverse du gaz à l'eau est plus proche de l'équilibre.

Les TOF_{MeOH} observées ici sont comprises entre 10⁻³ et 10⁻² s⁻¹ à 50 bar et entre 200 et 240 °C. Elles sont à la hauteur des valeurs publiées dans la littérature qui vont de 4 · 10⁻³ à 10⁻² s⁻¹ à 240 °C et 32–50 bar avec des flux d'entrée contenant du CO et du CO₂.^{26–29} Les TOF_{CO} sont légèrement plus élevées et varient entre 3 · 10⁻³ et 1,7 · 10⁻² s⁻¹. Il est intéressant de faire un lien avec le mécanisme de la réaction en admettant la réversibilité de la réaction au niveau des étapes élémentaires et prenant en compte la nature d'équilibre de la réaction globale. Lors de l'oxydation de formiates sur oxydes, la valeur du TOF de 10³ s⁻¹ à 250 °C pour le CuO est très élevée, tandis que la valeur pour le ZnO de 2 · 10⁻³ s⁻¹ est proche de ce que l'on trouve en synthèse de méthanol.³⁰ Pareillement, les TOFs pour l'oxydation du méthanol à 300 °C de l'ordre de 2 à 6 s⁻¹ sont plus élevées

26. J. YOSHIHARA et al. *Catalysis Letters* **1995**, *31*, 313–324.

27. J. YOSHIHARA, C. T. CAMPBELL. *Journal of Catalysis* **1996**, *782*, 776–782.

28. M. BEHRENS et al. *Science* **2012**, *336*, 893–897.

29. H. AHOARI et al. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* **2013**, *110*, 131–145.

30. D. E. FEIN, I. E. WACHS. *Journal of Catalysis* **2002**, *210*, 241–254.

5. MODÉLISATION CINÉTIQUE

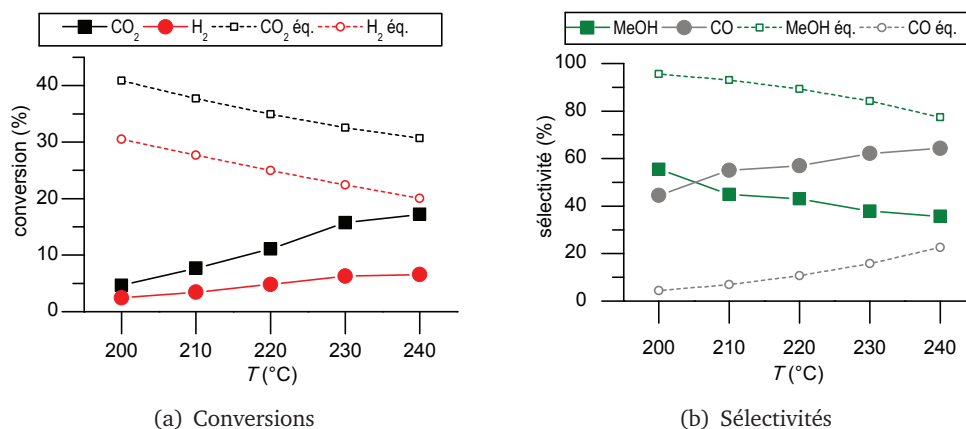


Figure 5.9 Effet de la température CuZA à $p_{\text{H}_2} = 34,9 \text{ bar}$, $p_{\text{CO}_2} = 8,9 \text{ bar}$, $p = 50 \text{ bar}$, GHSV = 7800 h^{-1}

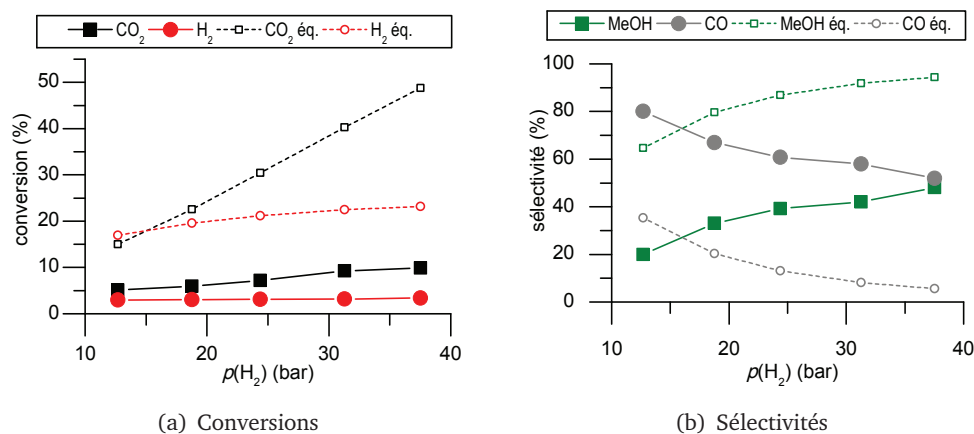


Figure 5.10 Effet de la pression de H_2 pour CuZA à $T = 210^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{CO}_2} = 6,2 \text{ bar}$, $p = 50 \text{ bar}$, GHSV = 7800 h^{-1}

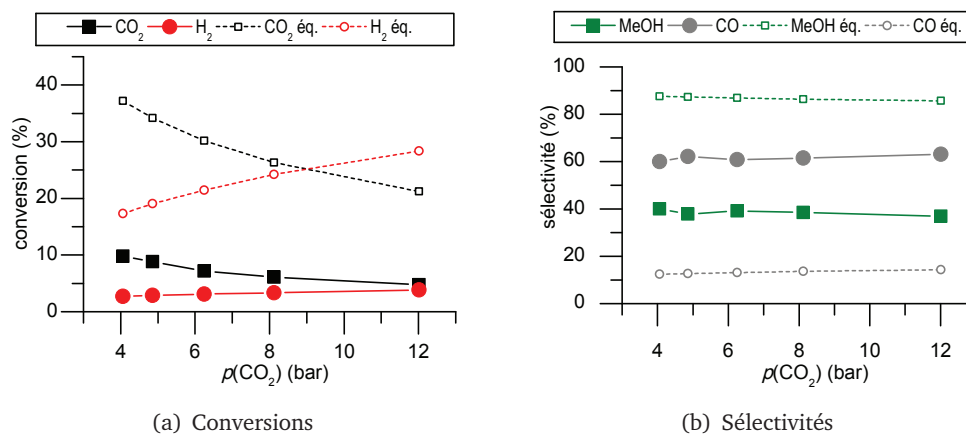


Figure 5.11 Effet de la pression de CO_2 pour CuZA à $T = 210^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{H}_2} = 24,4 \text{ bar}$, $p = 50 \text{ bar}$, GHSV = 7800 h^{-1}

5.3. Résultats du catalyseur avec support classique

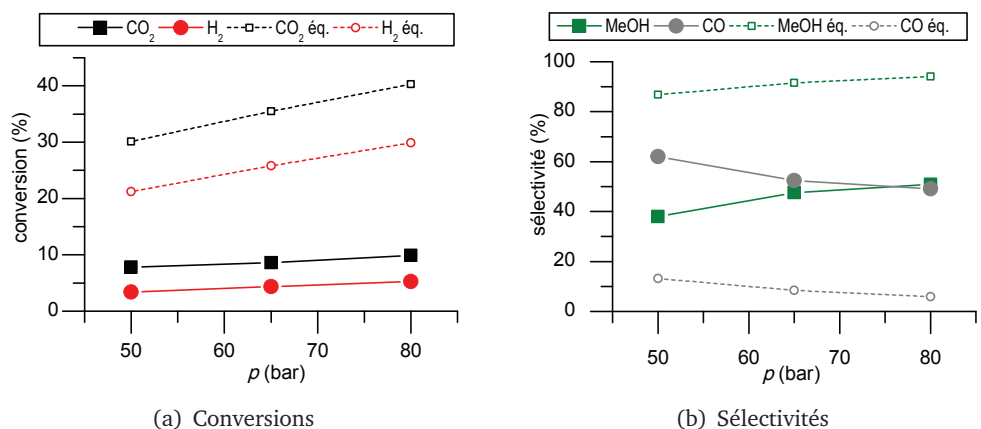


Figure 5.12 Effet de la pression totale pour CuZA à $T = 210^\circ\text{C}$, $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 3,9$, $\text{GHSV} = 7800\text{ h}^{-1}$

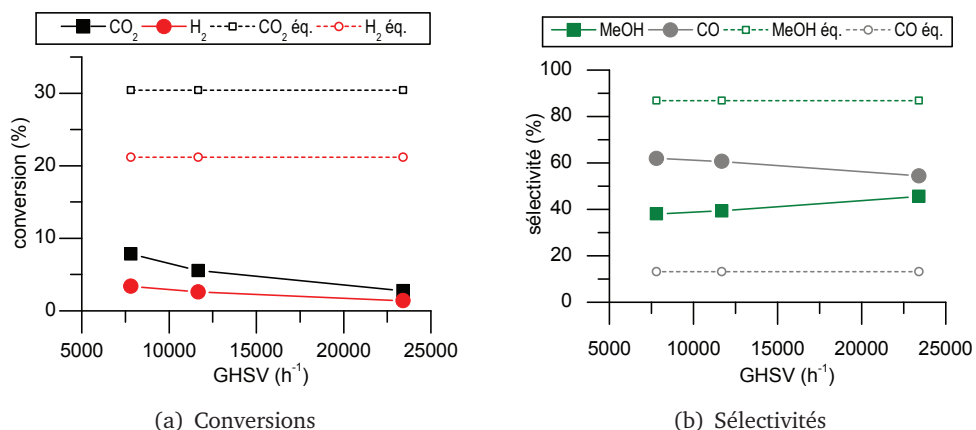


Figure 5.13 Effet du GHSV pour CuZA à $T = 210^\circ\text{C}$, $p_{\text{H}_2} = 34,9\text{ bar}$, $p_{\text{CO}_2} = 8,9\text{ bar}$, $p = 50\text{ bar}$

que ce que l'on trouve en synthèse de méthanol. Cela soutient l'idée de l'étape limitante d'un formiate qui est localisé sur ZnO d'un point de vue cinétique.

En résumé, l'augmentation des pressions partielles des réactifs et de la pression totale suit la même tendance que les calculs pour l'équilibre thermodynamique. Par contre, lors de la variation de la température et du GHSV des effets cinétiques se font remarquer : les vitesses de réaction sont accélérées par l'augmentation de la température au détriment de la sélectivité, tandis que l'augmentation du GHSV permet d'améliorer la sélectivité vers le méthanol au détriment de la conversion.

5.3.2 Modèles cinétiques

5.3.2.1 Loi de puissance

L'inclusion de l'approche à l'équilibre dans le modèle s'est avérée nécessaire car elle est non négligeable surtout pour la formation de CO et a permis de calculer la vitesse vraie de la réaction directe. Des calculs préliminaires (non présentés ici) sans prise en compte de β ont conduit à une moins bonne reproduction des valeurs expérimentales par le modèle.

Les énergies d'activation pour les deux réactions parallèles, l'hydrogénation de CO_2 en méthanol et la réaction inverse du gaz à l'eau, ont été déterminées à partir d'un graphe Arrhenius (figure 5.14). Pour cela, $\ln[\text{TOF}_j/(1-\beta_j)]$ a été tracé en fonction de $1/T$ pour une composition d'entrée donnée et à faible conversion. Les points à 240 °C ne s'alignent clairement pas avec les autres valeurs obtenues à température plus basse. C'est pourquoi ces points ont été exclus de la régression linéaire. Ainsi, une bonne corrélation est obtenue ($R^2 > 0,98$). À partir des pentes $E_{a,\text{MeOH}}$ est obtenue avec $(61,1 \pm 1,4) \text{ kJ mol}^{-1}$ et $E_{a,\text{CO}}$ avec $(156,0 \pm 1,2) \text{ kJ mol}^{-1}$.

Les ordres de réaction partiels par rapport à l'hydrogène sont obtenus à partir d'un graphe double-logarithmique. Dans la figure 5.15, $\ln[\text{TOF}_j/(1-\beta_j)]$ est tracé en fonction de $\ln(p_{\text{H}_2})$. Les ordres n_j correspondent aux pentes de la régression linéaire. Pour la réaction de méthanol, une bonne corrélation est obtenue ($R^2 > 0,98$). L'ordre de réaction partiel n_{MeOH} est de $1,40 \pm 0,07$. Le cas de la réaction de formation du CO est plus délicat. À cause d'une erreur expérimentale plus grande et une pente relativement faible, les points expérimentaux sont plus éloignés de la droite de régression que pour le méthanol. En incluant les 5 points dans la droite, un coefficient de corrélation R^2 bas de 0,46 est obtenu. Cette valeur peut paraître insuffisante, mais il s'avérera que le modèle final donne une représentation

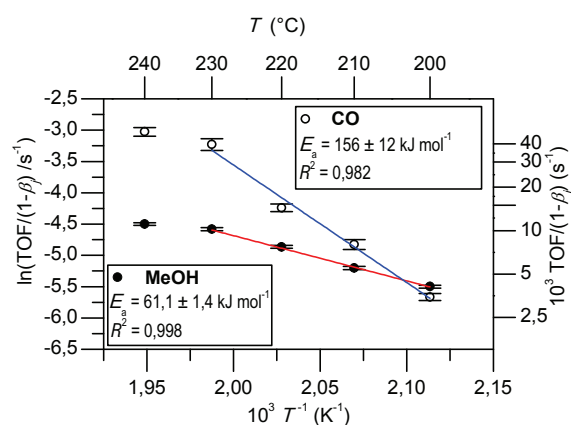


Figure 5.14 Détermination des énergies d'activation à partir d'un graphe Arrhenius pour le catalyseur CuZA

5.3. Résultats du catalyseur avec support classique

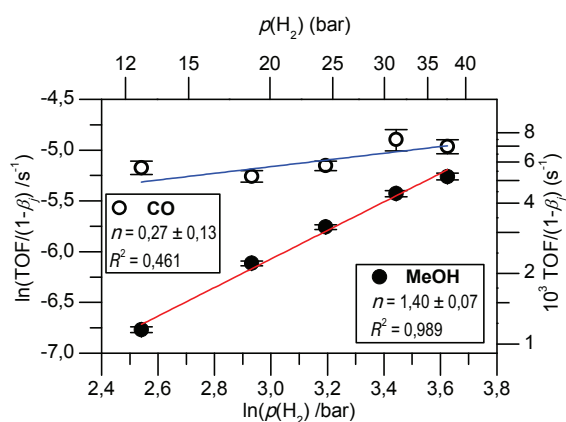


Figure 5.15 Détermination des ordres de réaction partiels par rapport à H_2 pour le catalyseur CuZA

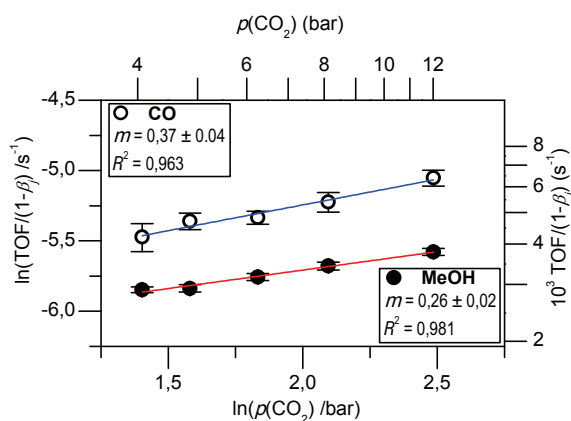


Figure 5.16 Détermination des ordres de réaction partiels par rapport à CO_2 pour le catalyseur CuZA

satisfaisante des points expérimentaux. Une meilleure corrélation est obtenue par exemple en limitant la régression aux 3 points centraux. Ce choix reste cependant arbitraire et conduirait à un ordre de réaction beaucoup plus élevé de 0,58, très différent de celui pour le CO_2 , ce qui ne semble pas justifié d'un point de vue chimique. La pente de la droite donne une valeur de $0,27 \pm 0,13$ pour n_{CO} .

Les ordres de réaction partiels par rapport au dioxyde de carbone sont obtenus comme avant à partir d'un graphe double-logarithmique. Dans la figure 5.16, $\ln[\text{TOF}_j/(1-\beta_j)]$ est tracé en fonction de $\ln(p_{\text{CO}_2})$. Concernant la réaction de synthèse de méthanol, une bonne corrélation est obtenue ($R^2 > 0,98$) et m_{MeOH} est calculé à $0,26 \pm 0,02$. Pour le CO, l'erreur expérimentale conduit encore à une distribution plus large des valeurs qui ont toutes été incluses dans la régression linéaire. La corrélation obtenue cette fois est satisfaisante ($R^2 = 0,96$) et m_{CO} est déterminé à $0,37 \pm 0,04$.

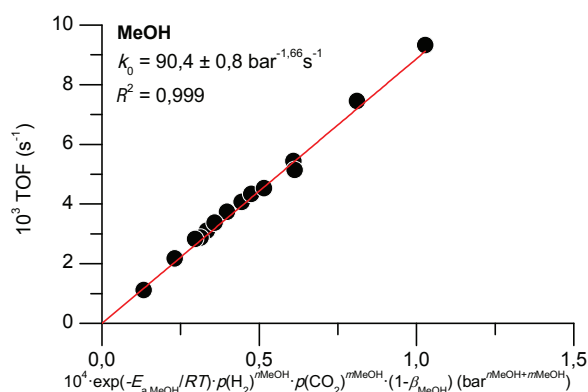


Figure 5.17 Détermination du facteur préexponentiel de la réaction de synthèse de méthanol pour le catalyseur CuZA

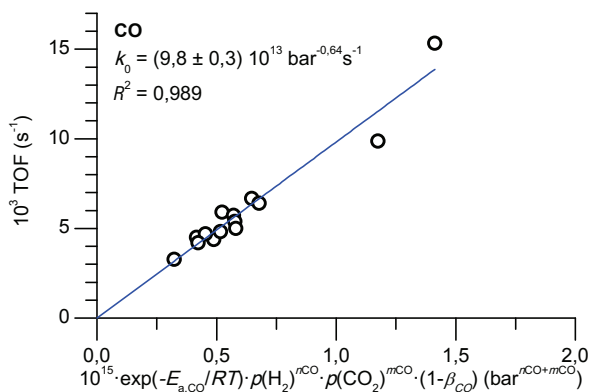


Figure 5.18 Détermination du facteur préexponentiel de la réaction inverse du gaz à l'eau pour le catalyseur CuZA

Pour finaliser le modèle, les facteurs préexponentiels $k_{0,j}$ doivent être déterminés. Dans les figures 5.17 et 5.18, chaque TOF_j est tracé en fonction du produit $e^{-\frac{E_{a,j}}{RT}} \cdot p_{\text{H}_2}^{n_j} \cdot p_{\text{CO}_2}^{m_j} \cdot (1 - \beta_j)$, calculé en utilisant les conditions expérimentales et les paramètres déterminés précédemment et couvrant tous les points expérimentaux. Les constantes $k_{0,j}$ sont égales aux pentes des droites de régression. Dans les deux cas, la corrélation globale obtenue est bonne avec $R^2 > 0,99$ pour le méthanol et un R^2 de 0,98 légèrement plus bas pour le CO.

La correspondance globale du modèle de type loi de puissance est illustrée à l'aide des courbes de parité pour le méthanol (figure 5.19) et le CO (figure 5.20). L'analyse des graphes montre que les points expérimentaux sont décrits par le modèle dans une gamme d'erreur relative de $\pm 10\%$, à l'exception du point E à 240 °C qui est largement sur-estimé dans les deux cas. On s'aperçoit que la corrélation globale est meilleure pour le méthanol dont les valeurs sont réparties

5.3. Résultats du catalyseur avec support classique

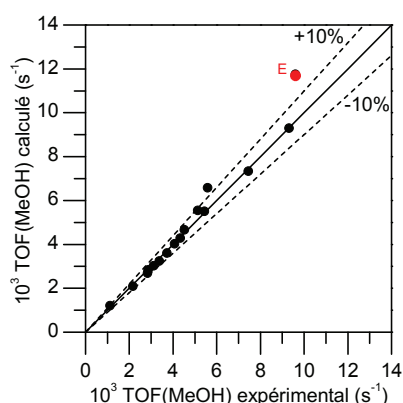


Figure 5.19 Courbe de parité pour la formation de méthanol sur le catalyseur CuZA

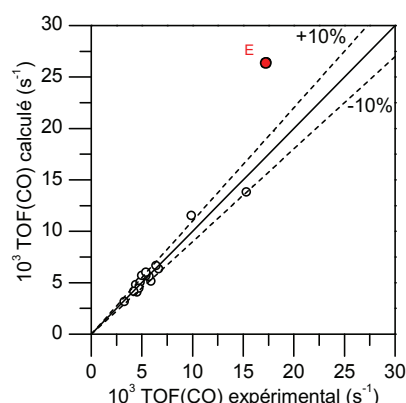


Figure 5.20 Courbe de parité pour la formation de CO sur le catalyseur CuZA

de façon homogène sur la courbe. Les valeurs pour le CO sont cumulées autour de $5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Ce point mérite de l'attention. La vitesse de la réaction inverse du gaz à l'eau varie peu sur la gamme de conditions testées contrairement à la vitesse de la réaction de synthèse de méthanol. Les ordres de réaction faibles de la réaction inverse du gaz à l'eau sont à l'origine de cet effet. Par un choix judicieux des conditions réactionnelles, la vitesse de la synthèse de méthanol peut être augmentée par rapport à la réaction inverse du gaz à l'eau afin de faire pencher la sélectivité en faveur du méthanol.

Les paramètres du modèle avec l'écart-type sont résumés dans le tableau 5.5. L'erreur relative moyenne du modèle sur tous les points est de 5 % pour la formation du méthanol et de 10 % pour la formation de CO.

L'énergie d'activation apparente de la réaction de synthèse de méthanol se situe dans le bas de gamme des valeurs de la littérature. Avec 61 kJ mol^{-1} elle est plus élevée que la valeur de 43 kJ mol^{-1} donnée par Skrzypek et al. pour leur catalyseur de type $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$, mais ne représente que la moitié de la valeur de 113 kJ mol^{-1} trouvée par Peter et al. Ceci peut s'expliquer par les différences dans la préparation et composition des catalyseurs. Elle peut aussi être due aux

Tableau 5.5 Propriétés de la loi de puissance pour le catalyseur CuZA

	unité	MeOH	s^a	CO	s^a
E_a	kJ mol^{-1}	61,1	1,5	156	12
n	–	1,40	0,07	0,27	0,13
m	–	0,26	0,02	0,37	0,04
k_0	$\text{bar}^{-(n+m)} \text{s}^{-1}$	90,4	0,8	$9,8 \cdot 10^{13}$	$0,3 \cdot 10^{13}$
Δ_{rel}^b	%	5	–	10	–

^a écart-type

^b erreur relative moyenne du modèle

conditions expérimentales, car dans l'étude de Peter et al. des points expérimentaux à des pressions totales aussi basses que 5 bar sont inclus dans le modèle. Or, la vitesse de réaction de la synthèse de méthanol est défavorisée aux basses pressions ce qui baisse l'énergie d'activation apparente en faisant une moyenne sur toutes les mesures.^{26,31} L'ordre de réaction par rapport à l'hydrogène de 1,40 est un peu plus élevé que ceux des deux modèles de la littérature (1,17 et 1,25). En revanche, l'ordre par rapport au dioxyde de carbone de 0,27 est quasiment identique à celui trouvé par Skrzypek et al., tandis qu'il est bien plus petit que la valeur de 0,51 de Peter et al.

5.3.2.2 Modèle complexe

Les données expérimentales du tableau 5.4 ont été confrontées aux modèles de GRAAF et de PARK.

Le modèle de GRAAF a été testé en trois variantes : avec 12, 6 et 4 paramètres à ajuster (tableau 5.6). Pour le modèle à 12 paramètres, le facteur préexponentiel et l'énergie d'activation des trois constantes cinétiques ainsi que l'entropie et l'enthalpie d'adsorption de trois constantes d'adsorption ont été calculés, la constante d'adsorption de l'eau étant reprise du modèle de GRAAF. Malgré une bonne représentation des données expérimentales, les énergies d'activation trouvées notamment pour l'hydrogénation de CO₂ en méthanol avec 16 kJ mol⁻¹ sont très basses et les constantes de vitesse calculées pour 210 °C sont différentes de celles de GRAAF de six ordres de grandeurs. Ce décalage ne peut pas être justifié par les différences entre les échantillons et les conditions expérimentales des tests. Il devient évident que le nombre d'expériences est insuffisant pour ajuster correctement le nombre relativement important de 12 paramètres.

Comme les catalyseurs dans les deux cas sont du même type, leurs propriétés d'adsorption peuvent être considérées comme similaires. C'est pourquoi dans un deuxième temps les constantes d'adsorption ont été fixées aux valeurs publiées par GRAAF. Pour les réactions B et C, respectivement la réaction inverse du gaz à l'eau et l'hydrogénation de CO₂ en méthanol, les constantes cinétiques s'approchent des valeurs de GRAAF. Pour la réaction A, l'hydrogénation de CO en méthanol, une énergie d'activation extrêmement grande est calculée (226 kJ mol⁻¹), ce qui résulte en une constante cinétique à 210 °C de seulement $1,97 \cdot 10^{-19} \text{ mol s}^{-1} \text{ kg}^{-1} \text{ bar}^{-1}$. Cette valeur est tellement petite qu'elle met en question le fait que la réaction ait effectivement lieu.

Pour cette raison une troisième variante du modèle a été créée. La réaction d'hydrogénation de CO en méthanol a été complètement supprimée du modèle. Les points expérimentaux sont bien représentés par le modèle à l'exception d'un point à température élevée. Supposant des surfaces de Cu et de ZnO comparables entre CuZA et le catalyseur commercial utilisé dans l'étude de GRAAF, les facteurs préexponentiels et les énergies d'activation des deux constantes de vitesse sont

31. H. LYNNGAARD et al. *Progress in Surface Science* **2004**, 77, 71–137.

5.3. Résultats du catalyseur avec support classique

Tableau 5.6 Constantes cinétiques obtenues pour le catalyseur CuZA avec le modèle de Graaf et comparaison avec la littérature

constante	unité	nombre de paramètres		
		12	6	4
$k_A(T)$	$\text{mol s}^{-1} \text{kg}^{-1} \text{bar}^{-1}$	$1,28 \cdot 10^6 e^{\left(\frac{-47268}{RT}\right)}$	$4,97 \cdot 10^5 e^{\left(\frac{-225645}{RT}\right)}$	–
$k_B(T)$	$\text{mol s}^{-1} \text{kg}^{-1} \text{bar}^{-0.5}$	$5,73 \cdot 10^{10} e^{\left(\frac{-76207}{RT}\right)}$	$5,88 \cdot 10^{10} e^{\left(\frac{-131527}{RT}\right)}$	$7,16 \cdot 10^{12} e^{\left(\frac{-150790}{RT}\right)}$
$k_C(T)$	$\text{mol s}^{-1} \text{kg}^{-1} \text{bar}^{-1}$	$1,68 \cdot 10^3 e^{\left(\frac{-15516}{RT}\right)}$	$1,75 \cdot 10^3 e^{\left(\frac{-70207}{RT}\right)}$	$2,09 \cdot 10^5 e^{\left(\frac{-89595}{RT}\right)}$
$k_{A,210^\circ\text{C}}$	$\text{mol s}^{-1} \text{kg}^{-1} \text{bar}^{-1}$	9,92	$1,97 \cdot 10^{-19}$	–
$k_{B,210^\circ\text{C}}$	$\text{mol s}^{-1} \text{kg}^{-1} \text{bar}^{-0.5}$	$3,29 \cdot 10^2$	$3,51 \cdot 10^{-4}$	$3,53 \cdot 10^{-4}$
$k_{C,210^\circ\text{C}}$	$\text{mol s}^{-1} \text{kg}^{-1} \text{bar}^{-1}$	$3,53 \cdot 10^1$	$4,48 \cdot 10^{-5}$	$4,27 \cdot 10^{-5}$

constante	unité	valeur de Graaf (1990)
$k_A(T)$	$\text{mol s}^{-1} \text{kg}^{-1} \text{bar}^{-1}$	$4,89 \cdot 10^7 e^{\left(\frac{-113000}{RT}\right)}$
$k_B(T)$	$\text{mol s}^{-1} \text{kg}^{-1} \text{bar}^{-0.5}$	$9,64 \cdot 10^{11} e^{\left(\frac{-152900}{RT}\right)}$
$k_C(T)$	$\text{mol s}^{-1} \text{kg}^{-1} \text{bar}^{-1}$	$1,09 \cdot 10^5 e^{\left(\frac{-87500}{RT}\right)}$
$k_{A,210^\circ\text{C}}$	$\text{mol s}^{-1} \text{kg}^{-1} \text{bar}^{-1}$	$2,97 \cdot 10^{-5}$
$k_{B,210^\circ\text{C}}$	$\text{mol s}^{-1} \text{kg}^{-1} \text{bar}^{-0.5}$	$2,84 \cdot 10^{-5}$
$k_{C,210^\circ\text{C}}$	$\text{mol s}^{-1} \text{kg}^{-1} \text{bar}^{-1}$	$3,78 \cdot 10^{-5}$

Les énergies d'activation sont exprimées en J mol^{-1}

dans ce cas proches de celles de GRAAF et mènent, à 210°C , à des constantes de vitesse du même ordre de grandeur que celles de GRAAF. Malgré cela, la constante pour la réaction inverse du gaz à l'eau est 10 fois plus grande que celle de GRAAF. Les résultats obtenus pour les modèles à 6 et à 4 paramètres confirment l'idée que l'hydrogénation de CO est négligeable. Cela correspond à l'observation de GRAAF, STAMHUIS et BEENACKERS avec une alimentation ne contenant pas de CO, pour laquelle leurs calculs ont également montré que cette réaction n'a pas lieu.

Les résultats avec le modèle de PARK qui suggère trois sites d'adsorption sont présentés dans le tableau 5.7. Le modèle décrit globalement bien les points expérimentaux à l'exception d'un point à température élevée comme pour le modèle de GRAAF. Les valeurs des énergies d'activation s'approchent de celles de PARK avec un décalage comparable au modèle de GRAAF à 6 paramètres. Comme avant, une vitesse de réaction négligeable est trouvée pour l'hydrogénation de CO en méthanol. La constante calculée à 210°C est proche de celle de PARK dans le cas de l'hydrogénation de CO_2 en méthanol, mais elle diffère de deux ordres de grandeur pour la réaction inverse du gaz à l'eau.

En faisant la comparaison des deux modèles, il semble que le modèle de GRAAF à deux sites d'adsorption est mieux adapté pour décrire les résultats expérimentaux. Il est donc inutile de postuler la présence d'un troisième site comme suggéré par PARK pour des catalyseurs du type $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$. Il suffit donc de considérer un site pour activer le CO_2 et un autre pour activer H_2 . On est tenté d'associer

5. MODÉLISATION CINÉTIQUE

Tableau 5.7 Constantes cinétiques obtenues pour le catalyseur CuZA avec le modèle de Park et comparaison avec la littérature

constante	unité	modèle à 6 paramètres	Park (2014)
$k_A(T)$	$\text{mol s}^{-1} \text{kg}^{-1} \text{bar}^{-1}$	$1,88 \cdot 10^7 e^{\left(\frac{-227355}{RT}\right)}$	$1,88 \cdot 10^8 e^{\left(\frac{-113711}{RT}\right)}$
$k_B(T)$	$\text{mol s}^{-1} \text{kg}^{-1} \text{bar}^{-0.5}$	$1,02 \cdot 10^{10} e^{\left(\frac{-107443}{RT}\right)}$	$1,16 \cdot 10^{10} e^{\left(\frac{-126573}{RT}\right)}$
$k_C(T)$	$\text{mol s}^{-1} \text{kg}^{-1} \text{bar}^{-1}$	$6,02 \cdot 10^5 e^{\left(\frac{-76796}{RT}\right)}$	$7,08 \cdot 10^4 e^{\left(\frac{-68252}{RT}\right)}$
$k_{A,210^\circ\text{C}}$	$\text{mol s}^{-1} \text{kg}^{-1} \text{bar}^{-1}$	$4,87 \cdot 10^{-18}$	$9,55 \cdot 10^{-5}$
$k_{B,210^\circ\text{C}}$	$\text{mol s}^{-1} \text{kg}^{-1} \text{bar}^{-0.5}$	$2,44 \cdot 10^{-2}$	$2,39 \cdot 10^{-4}$
$k_{C,210^\circ\text{C}}$	$\text{mol s}^{-1} \text{kg}^{-1} \text{bar}^{-1}$	$2,98 \cdot 10^{-3}$	$2,96 \cdot 10^{-3}$

Les énergies d'activation sont exprimées en J mol^{-1}

les deux sites au couple Cu–ZnO qui est mis en avant pour l'activité catalytique, l'alumine ne servant que de moyen pour mieux disperser le Cu et le Zn. Or, le modèle de GRAAF ne permet pas de prendre en compte la proximité nécessaire de ces sites. Néanmoins, le point commun des deux modèles reste le constat que le CO formé lors de la réaction inverse du gaz à l'eau n'est pas ré-hydrogéné en méthanol par la suite.

5.4 Résultats du catalyseur avec support zircone

5.4.1 Tests catalytiques

Les conditions des tests cinétiques et les résultats expérimentaux avec le catalyseur CuZZ sont résumés dans le tableau 5.8. Le tableau reprend la même logique que celui pour les tests avec les catalyseur CuZA (tableau 5.4). Dans les différentes séries de mesures, un seul paramètre a été varié, tandis que tous les autres ont été gardés constants. Les codes composés de lettres et de chiffres correspondent aux mêmes conditions expérimentales que dans le tableau 5.4 – avec une exception : la température à laquelle les pressions partielles des réactifs ont été variées a été fixée cette fois à 220°C . Dans la première série de mesures, la température de réaction a été variée entre 200 et 240°C (série A à E) pour déterminer l'énergie d'activation. L'influence de la pression partielle des réactifs a été étudiée en faisant varier la pression partielle de H_2 (série 2 à 5) et celle de CO_2 (série 6 à 8). La fraction « manquante » du réactif a été compensée par l'ajout d'Ar afin de garder la pression totale constante à 50 bar.

Les résultats des tests catalytiques sont illustrés dans les figures 5.21 à 5.23 (traits continus). Les valeurs respectives à l'équilibre thermodynamique sont représentées sur les mêmes figures avec des traits interrompus.

Les conversions expérimentales augmentent avec la température (figure 5.21), inversement à la tendance à l'équilibre thermodynamique. Pour le catalyseur CuZZ, la conversion de CO_2 passe de $3,9\%$ à 200°C à $15,3\%$ à 240°C , celle de H_2 de $2,5\%$ à $6,6\%$. En même temps, la sélectivité vers le méthanol chute de 70% à 38% .

Tableau 5.8 Résultats des tests cinétiques avec le catalyseur CuZZ

code	GHSV (h ⁻¹)	p (bar)	T (°C)	pression d'entrée (bar)				rapport H ₂ /CO ₂	X (%)			S (%)		10 ³ TOF (s ⁻¹)		β		t (h)	m _p (g)
				H ₂	CO ₂	N ₂	Ar		CO ₂	H ₂	MeOH	CO	MeOH	CO	MeOH	CO			
A	7800	50	200	34,9	8,9	6,2	0,0	3,9	3,9	2,5	70	30	4,9	2,1	<0,01	0,03	145	4,3	
B	7800	50	210	34,9	8,9	6,2	0,0	3,9	5,7	3,5	63	37	6,5	3,9	0,01	0,06	135	5,5	
C	7800	50	220	34,9	8,9	6,2	0,0	3,9	8,7	4,7	56	44	8,9	6,9	0,03	0,14	145	8,0	
D	7800	50	230	34,9	8,9	6,2	0,0	3,9	11,8	6,0	47	53	10,1	11,3	0,06	0,28	111	7,9	
E	7800	50	240	34,9	8,9	6,2	0,0	3,9	15,3	6,6	38	62	10,4	17,2	0,11	0,48	110	8,7	
2	7800	50	220	18,8	6,3	6,2	18,7	3,0	6,1	3,5	36	64	2,8	5,0	0,04	0,13	241	5,5	
4	7800	50	220	31,3	6,2	6,2	6,3	5,0	8,4	3,4	49	51	5,3	5,4	0,02	0,12	121	4,4	
5	7800	50	220	37,5	6,3	6,2	0,0	6,0	10,0	3,7	55	45	7,0	5,7	0,02	0,13	96	4,5	
6	7800	50	220	24,4	12,0	6,2	7,4	2,0	4,9	4,0	37	63	4,4	7,6	0,02	0,12	119	4,0	
7	7800	50	220	24,4	8,1	6,2	11,3	3,0	6,5	3,9	39	61	4,2	6,6	0,03	0,14	119	3,9	
8	7800	50	220	24,4	4,9	6,3	14,5	5,0	9,4	3,5	40	60	3,7	5,6	0,03	0,18	167	4,7	

5. MODÉLISATION CINÉTIQUE

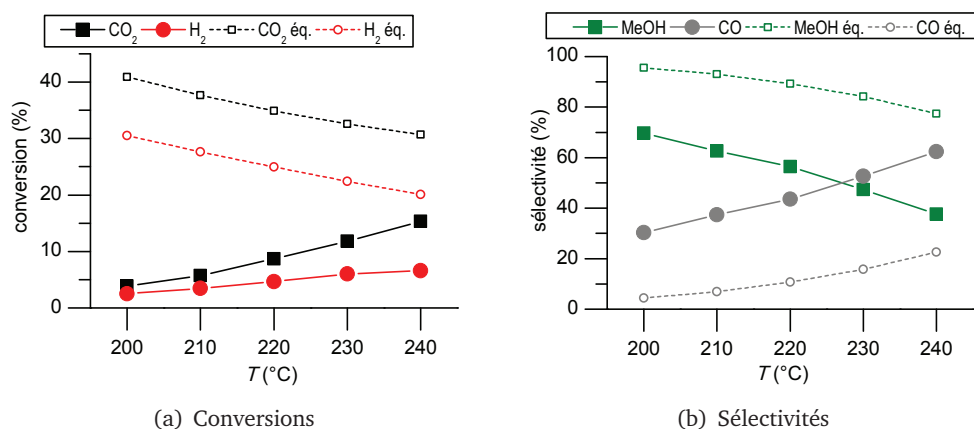


Figure 5.21 Effet de la température pour CuZZ à $p_{H_2} = 34,9 \text{ bar}$, $p_{CO_2} = 8,9 \text{ bar}$, $p = 50 \text{ bar}$, $GHSV = 7800 \text{ h}^{-1}$

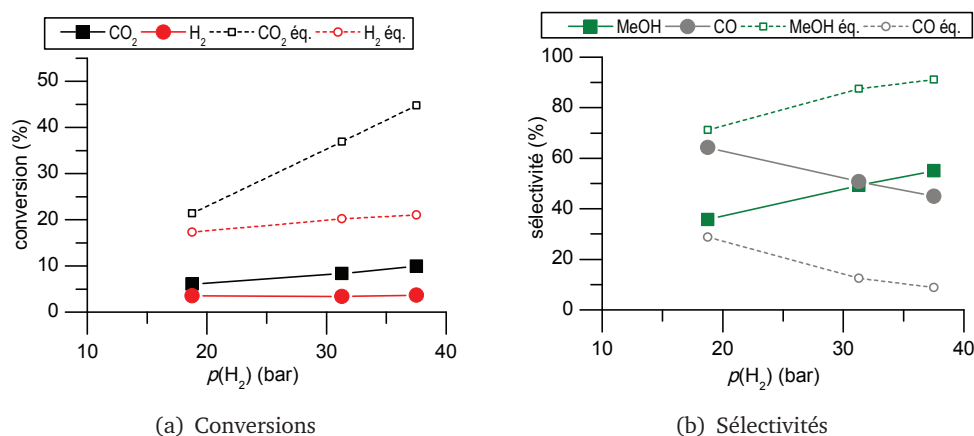


Figure 5.22 Effet de la pression de H_2 pour CuZZ à $T = 220 \text{ °C}$, $p_{CO_2} = 6,2 \text{ bar}$, $p = 50 \text{ bar}$, $GHSV = 7800 \text{ h}^{-1}$

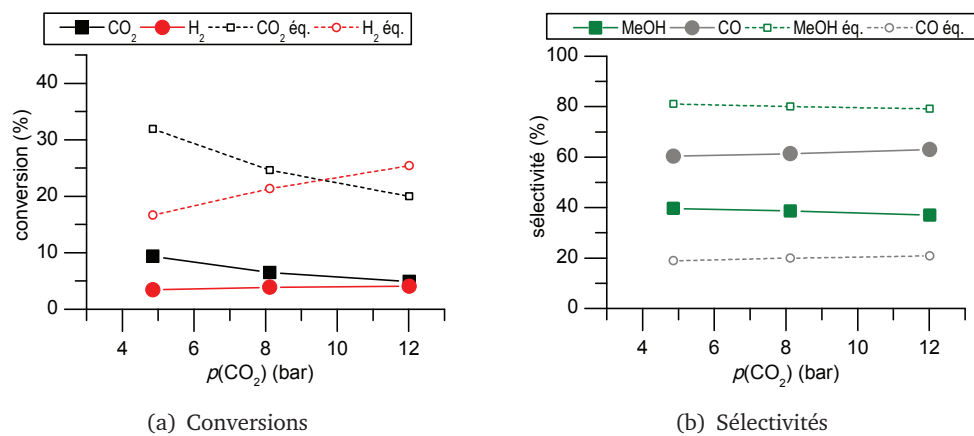


Figure 5.23 Effet de la pression de CO_2 pour CuZZ à $T = 220 \text{ °C}$, $p_{H_2} = 24,4 \text{ bar}$, $p = 50 \text{ bar}$, $GHSV = 7800 \text{ h}^{-1}$

Elle suit la tendance de la courbe à l'équilibre thermodynamique avec cependant une pente plus importante aux températures élevées. À température égale, les conversions de CO_2 sont plus basses pour CuZZ par rapport au catalyseur CuZA, tandis que les conversions de H_2 sont les mêmes pour les deux catalyseurs. Les sélectivités vers le méthanol obtenues pour le catalyseur CuZZ sont meilleures que pour le catalyseur CuZA. Cet effet est le plus prononcé à basse température (210°C) où la sélectivité du CuZZ est de 63 % contre 45 % pour le CuZA. Cela se reflète dans les TOFs. Le TOF_{MeOH} pour le catalyseur CuZZ n'est que légèrement élevé par rapport au catalyseur CuZA. Par contre, le TOF_{CO} du catalyseur CuZZ ne représente que deux tiers de la valeur pour le catalyseur CuZA. Ainsi, le catalyseur CuZZ n'est pas plus actif pour la synthèse de méthanol que le catalyseur CuZA, mais il est plus sélectif parce que la réaction inverse du gaz à l'eau est moins rapide.

L'augmentation de la pression partielle favorise la conversion de CO_2 , tandis que celle de H_2 reste stable (figure 5.22). En même temps, la sélectivité vers le méthanol augmente de 36 à 55 %. Cette tendance correspond à celle observée à l'équilibre thermodynamique.

Plus la pression partielle de CO_2 est élevée, moins sa conversion est importante, tandis que celle de H_2 augmente légèrement (figure 5.23). La sélectivité vers le méthanol, quant à elle, reste quasiment inchangée : elle baisse légèrement de 40 à 37 %. Encore une fois, ces tendances sont conformes avec celles à l'équilibre thermodynamique.

L'approche à l'équilibre de la synthèse de méthanol est comprise entre <1 et 11 %, celle de la réaction inverse du gaz à l'eau entre 3 et 48 %. Comme pour le catalyseur CuZA, la réaction inverse du gaz à l'eau est plus proche de l'équilibre que la synthèse de méthanol. Cependant, les valeurs sont plus élevées pour le catalyseur CuZA que pour le catalyseur CuZZ et cela malgré le fait que la variation des pressions partielles a été effectuée à température plus élevée (220°C pour CuZZ contre 210°C pour CuZA).

Globalement, le catalyseur CuZZ présente des tendances conformes à celles de l'équilibre thermodynamique et similaires au catalyseur CuZA en ce qui concerne la variation des pressions partielles. Par contre, les performances en fonction de la température sont différentes : si la synthèse de méthanol est plus rapide que la réaction inverse du gaz à l'eau jusqu'à 220°C pour le catalyseur CuZZ, elle ne l'est qu'à la température de 200°C pour le catalyseur CuZA. Inversement, cela signifie que le catalyseur CuZZ est mieux adapté à la synthèse de méthanol à basse température que le catalyseur CuZA.

5.4.2 Modèle cinétique

Les résultats des tests catalytiques avec le catalyseur CuZZ ont été utilisés pour créer un modèle cinétique de type loi de puissance. L'approche utilisée pour le traitement des données suit la même logique que pour le catalyseur CuZA (paragraphe 5.3.2.1).

Dans la première série de mesures, la température de réaction a été variée entre 200 °C et 240 °C. Dans le graphe Arrhenius de la figure 5.24, $\ln[\text{TOF}_{\text{MeOH}}/(1 - \beta_{\text{MeOH}})]$ et $\ln[\text{TOF}_{\text{CO}}/(1 - \beta_{\text{CO}})]$ sont tracés en fonction de $1/T$. Pour la synthèse de méthanol, une corrélation strictement linéaire n'est obtenue qu'entre 200 et 230 °C. Au delà de cette température, la pente de la courbe diminue graduellement. C'est pourquoi seuls les quatre premiers points ont été utilisés pour la régression linéaire. En revanche, la corrélation est linéaire pour la réaction inverse du gaz à l'eau dans toute la gamme de température entre 200 et 240 °C. Dans les deux cas, une bonne corrélation est obtenue ($R^2 > 0,98$). Les énergies d'activation apparentes sont $E_{a,\text{MeOH}} = (53,6 \pm 4,5) \text{ kJ mol}^{-1}$ et $E_{a,\text{MeOH}} = (136,8 \pm 4,2) \text{ kJ mol}^{-1}$.

Afin de trouver l'ordre de réaction par rapport à l'hydrogène, la pression partielle de H_2 a été variée entre 18,8 et 37,5 bar à pression partielle de CO_2 et température constantes. Le graphe double-logarithmique de la figure 5.25 montre $\ln[\text{TOF}_{\text{MeOH}}/(1 - \beta_{\text{MeOH}})]$ et $\ln[\text{TOF}_{\text{CO}}/(1 - \beta_{\text{CO}})]$ en fonction de $\ln(p_{\text{H}_2})$. La régression linéaire passe par trois points expérimentaux dans chaque cas. À partir des pentes, les ordres de réaction sont obtenus avec des valeurs de $n_{\text{MeOH}} = 1,29 \pm 0,08$ et $n_{\text{CO}} = 0,18 \pm 0,05$. La corrélation est moins bonne pour le CO ($R^2 = 0,86$) que pour le méthanol ($R^2 > 0,99$).

Les ordres de réaction par rapport au dioxyde de carbone ont été déterminés en faisant varier la pression partielle de CO_2 entre 4,9 et 12 bar à pression partielle de H_2 et température constantes. Les points expérimentaux sont représentés sous forme double-logarithmique dans la figure 5.26, où $\ln[\text{TOF}_{\text{MeOH}}/(1 - \beta_{\text{MeOH}})]$ et $\ln[\text{TOF}_{\text{CO}}/(1 - \beta_{\text{CO}})]$ sont tracés en fonction de $\ln(p_{\text{H}_2})$. Les trois points expérimentaux respectifs sont utilisés pour la régression linéaire. À partir des pentes, les ordres de réaction sont obtenus avec des valeurs de $m_{\text{MeOH}} = 0,19 \pm 0,02$ et $n_{\text{CO}} = 0,25 \pm 0,01$. Cette fois, la corrélation est moins bonne pour le méthanol ($R^2 = 0,96$) que pour le CO ($R^2 > 0,99$).

La dernière inconnue du modèle est le facteur préexponentiel de la loi de puissance. Pour cela, tous les points expérimentaux pris en compte auparavant sont repris. Le modèle est suffisamment précis si les points s'alignent en traçant chaque TOF_j en fonction des produits connus $e^{-\frac{E_{a,j}}{RT}} \cdot p_{\text{H}_2}^{n_j} \cdot p_{\text{CO}_2}^{m_j} \cdot (1 - \beta_j)$. Les $k_{0,j}$ correspondent aux pentes de la droite de régression. Le facteur préexponentiel de la synthèse de méthanol est de $(28,1 \pm 1,0) \text{ bar}^{-1,48} \text{ s}^{-1}$, celui de la réaction inverse du gaz à l'eau est de $(7,8 \pm 0,2) \cdot 10^{11} \text{ bar}^{-0,43} \text{ s}^{-1}$. Dans les deux cas, la corrélation est très bonne avec des R^2 supérieurs à 0,99.

Les courbes de parité permettent d'évaluer le degré de correspondance entre les prédictions du modèle et les points expérimentaux. Elles sont représentées dans les figures 5.29 et 5.30 pour la synthèse de méthanol et la réaction inverse du gaz à l'eau respectivement. Pour le méthanol, tous les points expérimentaux sont représentés par le modèle avec une déviation bien inférieure à 10 %, sauf le point E à 240 °C. La corrélation globale est également bonne pour la réaction inverse du gaz à l'eau où la différence entre le modèle et les points expérimentaux n'est supérieure à 10 % qu'en trois cas.

5.4. Résultats du catalyseur avec support zircone

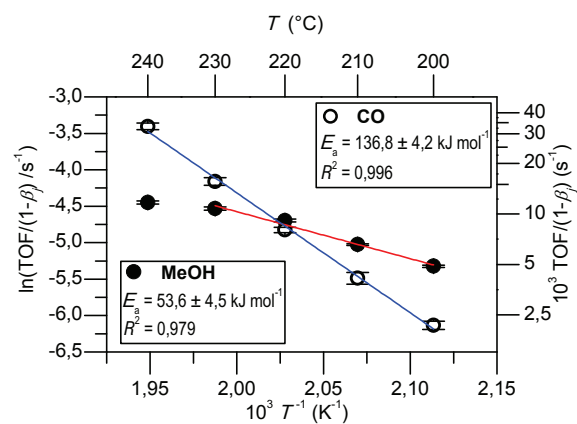


Figure 5.24 Détermination des énergies d'activation à partir d'un graphe Arrhenius pour le catalyseur CuZZ

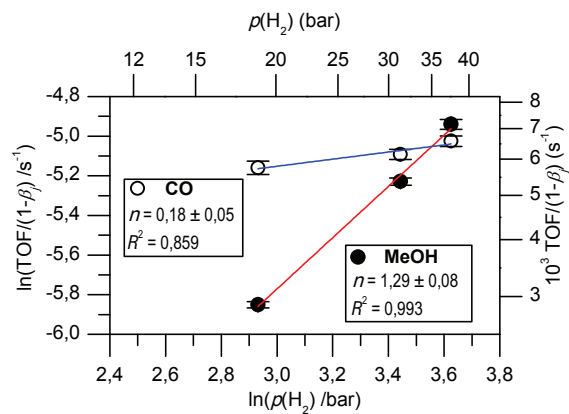


Figure 5.25 Détermination des ordres de réaction partiels par rapport à H_2 pour le catalyseur CuZZ

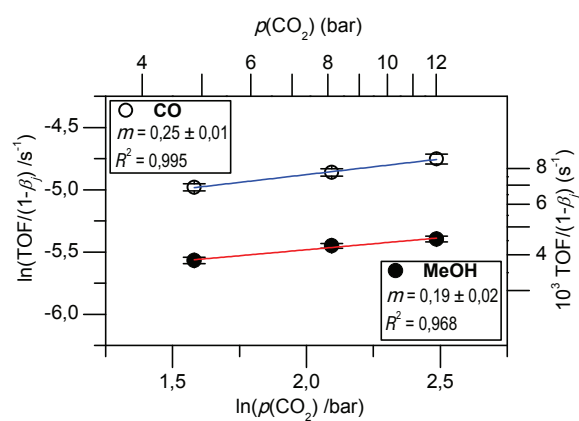


Figure 5.26 Détermination des ordres de réaction partiels par rapport à CO_2 pour le catalyseur CuZZ

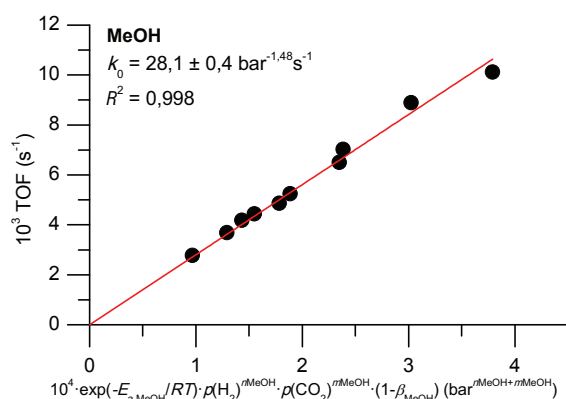


Figure 5.27 Détermination du facteur préexponentiel de la réaction de synthèse de méthanol pour le catalyseur CuZZ

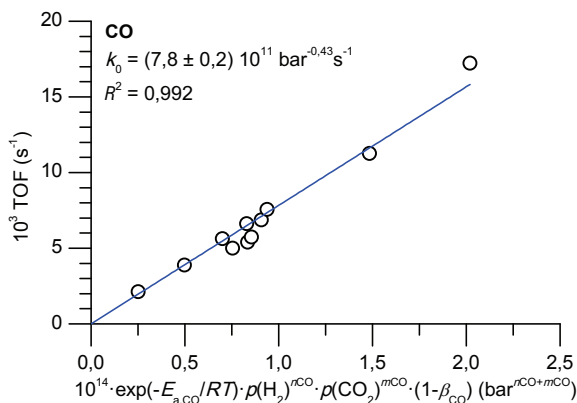


Figure 5.28 Détermination du facteur préexponentiel de la réaction inverse du gaz à l'eau pour le catalyseur CuZZ

Les paramètres du modèle avec leurs écarts-type sont résumés dans le tableau 5.9. L'énergie d'activation de la réaction de synthèse de méthanol ne représente que la moitié de celle de la réaction inverse du gaz à l'eau. Parmi les ordres de réaction, l'effet sur la vitesse de réaction de la synthèse de méthanol beaucoup plus important de la pression d'hydrogène comparé à la pression du dioxyde carbone se fait remarquer. En revanche, la dépendance de la vitesse de la réaction inverse du gaz à l'eau aux pressions partielles est faible. L'écart moyen entre les points expérimentaux et le modèle est de 3 % pour la synthèse de méthanol et de 8 % pour la réaction inverse du gaz à l'eau.

Les tendances générales observées avec le catalyseur CuZA se confirment : dans les deux cas, l'énergie d'activation de la réaction inverse du gaz à l'eau est beaucoup plus élevée que celle de la synthèse de méthanol. L'influence de la pression partielle d'hydrogène sur la vitesse de production de méthanol est

5.4. Résultats du catalyseur avec support zircone

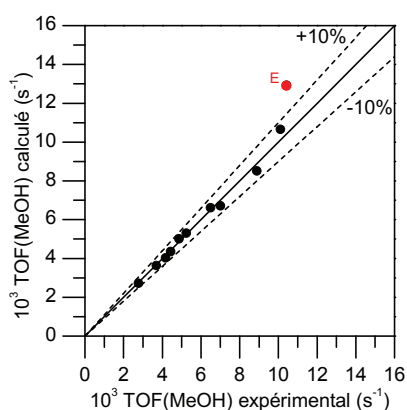


Figure 5.29 Courbe de parité pour la formation de méthanol sur le catalyseur CuZZ

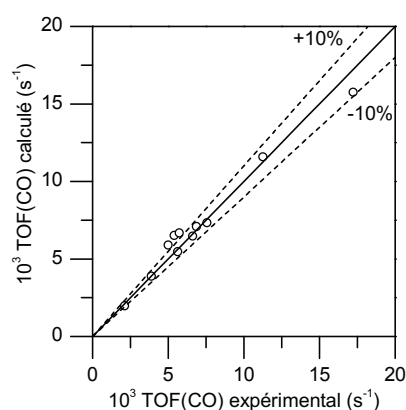


Figure 5.30 Courbe de parité pour la formation de CO sur le catalyseur CuZZ

beaucoup plus forte que celle du dioxyde de carbone. Plus la proportion de H_2 est forte, plus la réaction est rapide. La réaction inverse du gaz à l'eau, par contre, est peu dépendante des pressions partielles des réactifs.

Lorsque les deux catalyseurs sont comparés en détail, on s'aperçoit que l'énergie d'activation apparente de la synthèse de méthanol est la même dans les deux cas avec environ 60 kJ mol^{-1} , tandis que celle de la réaction inverse du gaz à l'eau baisse de 10 kJ mol^{-1} en passant du CuZA au CuZZ. Les ordres de réaction pour la synthèse de méthanol sont également plus bas dans le cas du CuZZ. Pour la réaction inverse du gaz à l'eau, l'ordre de réaction par rapport au CO_2 est comparable, alors que celui par rapport à H_2 est moins élevé dans le cas du CuZZ par rapport au CuZA.

Comme les catalyseurs de type $Cu/ZnO/Al_2O_3$ sont prédominants pour la synthèse de méthanol à l'échelle industrielle, il existe peu de données cinétiques pour des catalyseurs de composition différente comme $Cu/ZnO/ZrO_2$ dans la littérature. Avec un catalyseur de type $Cu/ZnO/Al_2O_3/ZrO_2$ LEDAKOWICZ et al. ont trouvé pour la synthèse de méthanol une énergie d'activation apparente de 61 kJ mol^{-1} et des ordres de réaction de 1,71 et 0,94 par rapport à l'hydrogène et au CO_2 res-

Tableau 5.9 Propriétés de la loi de puissance pour le catalyseur CuZZ

	unité	MeOH	s^a	CO	s^a
E_a	kJ mol^{-1}	53,6	4,5	136,8	4,2
n	–	1,29	0,08	0,18	0,05
m	–	0,19	0,02	0,25	0,01
k_0	$\text{bar}^{-(n+m)}\text{s}^{-1}$	28,1	0,4	$7,8 \cdot 10^{11}$	$0,2 \cdot 10^{11}$
Δ_{rel}^b	%	3	–	8	–

^a écart-type

^b erreur relative moyenne du modèle

pectivement. L'énergie d'activation est comparable à celle du catalyseur CuZZ. Les ordres partiels de réaction sont nettement élevés par rapport au catalyseur CuZZ, surtout celui du CO₂. La différence peut être due aux propriétés du catalyseur mais aussi aux conditions différentes des tests, notamment une pression totale plus basse (maximum 30 bar) et la présence de CO dans le flux d'entrée.⁷ Pour un catalyseur Cu/ZnO/ZrO₂ préparé par coprécipitation, BONURA et al. donnent une énergie d'activation de 57 kJ mol⁻¹ avec une pression totale de 30 bar et un GHSV de 10 000 h⁻¹. Les TOF_{MeOH} de ce catalyseur à 200 °C sont de l'ordre de 2 à 3 · 10⁻³ s⁻¹ et sont donc inférieurs aux valeurs du CuZZ. Avec 0,5 par rapport à CO₂ et 1,5 par rapport à H₂, les ordres de réaction ne sont que légèrement plus élevés que ceux du CuZZ.^{32,33}

5.5 Conclusion

Les modèles cinétiques existants pour la synthèse de méthanol sont nombreux. Ils se différencient par le degré de détail avec lequel ils intègrent des hypothèses sur le mécanisme réactionnel et par leur fidélité aux mesures expérimentales : alors que les lois de puissance reproduisent bien les données expérimentales, elles ne contiennent aucune information sur le mécanisme. Ceci contraste avec le modèle microcinétique d'OVESEN et al. qui intègre des observations expérimentales sur le mécanisme, mais qui nécessite beaucoup d'ajustement dans les détails pour reproduire les données expérimentales. Les équations de type Langmuir-Hinshelwood se placent entre ces deux extrêmes : même si elles peuvent être ajustées pour bien décrire un certain jeu de données, les différents modèles ne permettent pas de trouver un accord sur l'étape limitante de la réaction.

Des considérations thermodynamiques montrent que le rendement en méthanol reste limité dans la gamme de températures et de pressions étudiée. Des températures élevées favorisent la production de CO au détriment du méthanol. Le choix de la température pour la réaction catalytique est donc un compromis entre l'activité et la sélectivité. Du point de vue de la thermodynamique, les conditions de réaction optimales sont une température basse, des pressions élevées et en ce qui concerne le flux de réactifs une pression partielle d'hydrogène importante afin de favoriser l'activité et la sélectivité du catalyseur pour la synthèse de méthanol. Ces tendances sont confirmées par les mesures cinétiques avec le catalyseur CuZA et CuZZ – à l'exception de la température dont l'augmentation favorise la production de méthanol en accélérant la réaction.

À partir des données expérimentales des catalyseurs CuZA et CuZZ deux modèles de type loi de puissance ont été créés pour décrire la cinétique de la réaction de synthèse de méthanol et de la réaction inverse du gaz à l'eau. L'effet beaucoup plus important de l'hydrogène sur le rendement de méthanol par rapport au dioxyde de carbone se traduit par un ordre partiel de réaction par rapport à

32. F. ARENA et al. *Journal of Catalysis* **2013**, *300*, 141–151.

33. G. BONURA et al. *Applied Catalysis B : Environmental* **2014**, *152-153*, 152–161.

H_2 qui représente plus de 5 fois la valeur pour le CO_2 . Les TOFs pour la synthèse de méthanol et la réaction inverse du gaz à l'eau se situent entre 10^{-3} et $10^{-2} s^{-1}$ dans la gamme de température entre 200 et 240 °C. Les énergies d'activation sont proches pour le catalyseur CuZA et CuZZ, mais le catalyseur CuZZ présente néanmoins l'avantage que la production de méthanol est plus rapide que la réaction inverse du gaz à l'eau jusqu'à 220 °C – cela fait 20 °C par rapport au catalyseur CuZA. L'activité des deux catalyseurs pour la synthèse de méthanol est la même. Cependant, le catalyseur CuZZ est moins actif pour la réaction inverse du gaz à l'eau que CuZA ce qui augmente sa sélectivité pour le méthanol.

Pour aller plus loin, les données expérimentales du catalyseur CuZA ont été retraitées avec des modèles complexes. Le modèle de GRAAF et al. à deux sites d'adsorption représente mieux les données que le modèle de PARK et al. avec trois sites d'adsorption. Or, commune aux deux modèles est la conclusion que le CO produit par la réaction inverse du gaz à l'eau n'est pas hydrogéné en méthanol. Tant que le mélange réactionnel se trouve loin de l'équilibre – et c'est le cas sous flux de CO_2/H_2 en absence de CO, il y a la force motrice pour produire du CO. Le seul effet de la réaction du gaz à l'eau est alors l'interconversion de CO et de CO_2 . D'autres chercheurs ont observé que le rendement de méthanol est maximal avec un certain rapport de CO/CO_2 en entrée du réacteur.^{3,15,23,34} En vue des résultats expérimentaux, cela ne s'explique pas par l'hydrogénation préférentielle de CO par rapport à CO_2 . C'est simplement un problème lié à la thermodynamique : en fournissant la bonne pression partielle de CO en entrée du réacteur, la réaction du gaz à l'eau s'approche de l'équilibre thermodynamique, sa vitesse de réaction effective tend vers 0 ce qui correspond de fait à sa suppression. Cela est possible parce que la réaction du gaz à l'eau atteint l'équilibre avant la réaction de synthèse de méthanol et il semble que le CO s'adsorbe peu sur les sites actifs, sinon il aurait une influence négative sur la production de méthanol. En conséquence, la synthèse de méthanol est favorisée car la pression partielle de CO n'intervient pas dans sa loi de vitesse.

34. A. COTERON, A. N. HAYHURST. *Chemical Engineering Science* **1994**, 49, 209–221.

Troisième partie

Mécanisme

Pour l'étude mécanistique, plusieurs catalyseurs ont été choisis afin de mieux comprendre les effets des propriétés de la surface et des espèces adsorbées qui gouvernent l'activité en test catalytique. Les compositions, surfaces spécifiques et surfaces de Cu^0 après réduction sous flux d'hydrogène à 280 °C des catalyseurs sont résumées dans le tableau 5.10. Le tableau comprend également les supports respectifs des catalyseurs préparés au laboratoire. Tous les catalyseurs contiennent du Cu comme métal actif et du ZnO dans le support. Ils se différencient par leur teneur en Cu et par l'oxyde supplémentaire dans le support. Deux catalyseurs industriels pour la réaction du gaz à l'eau, A et B, font partie de cette comparaison. L'intérêt de leur inclusion deviendra clair au vu de leur résultats catalytiques ci-après. Le catalyseur A, à faible teneur en Cu, possède un support avec oxyde de chrome, tandis que la teneur en Cu du catalyseur B est plus élevée et le support contient de l'alumine. Les surfaces spécifiques des deux catalyseurs sont comparables et les surfaces de Cu^0 corrélient avec leur teneur en Cu. Les trois autres catalyseurs ont été synthétisés au laboratoire par coprécipitation à pH non constant et possèdent la même fraction massique en Cu de 30 %. Le support du CuZA contient de l'alumine, celui du CuZZ de la zircone et celui du CuZC de la cérine. Les surfaces spécifiques diminuent dans l'ordre $\text{CuZA} > \text{CuZZ} > \text{CuZC}$, alors que le CuZZ possède une surface de Cu^0 un peu plus grande que CuZA. La surface de Cu^0 du CuZC est très basse.

Tableau 5.10 Propriétés des catalyseurs étudiés

catalyseur	w_{Cu} (%)	composition	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	S_{Cu^0} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
A	12–16	Cu/ZnO/Cr ₂ O ₃	78	6,6
B	37–47	Cu/ZnO/Al ₂ O ₃	73	19,7
CuZA	30	Cu/ZnO/Al ₂ O ₃	93	10,5
ZA	–	ZnO/Al ₂ O ₃	57	–
CuZZ	30	Cu/ZnO/ZrO ₂	61	12,7
ZZ	30	ZnO/ZrO ₂	91	–
CuZC	30	Cu/ZnO/CeO ₂	24	4,2
ZC	–	ZnO/CeO ₂	44	–

Les catalyseurs ont été testés par rapport à leur activité pour la synthèse de méthanol. Les tests ont été effectués en lit fixe, à VVH 10 000 h⁻¹, à une pression totale de 50 bar et un rapport H₂/CO₂ de 3,9. Les conversions de H₂ et de CO₂, les sélectivités vers le méthanol et le CO, ainsi que la production horaire de méthanol par masse de catalyseur, par surface spécifique et par surface de Cu^0 à une température de 260 °C sont données dans le tableau 5.11. En regardant la production de méthanol des catalyseurs A et B, on s'aperçoit qu'elle est largement inférieure à celle des trois autres catalyseurs. Avec une conversion de CO₂ de 12 %, A est relativement actif, mais pas sélectif pour le méthanol (25 %). En revanche, B est assez sélectif pour le méthanol (87 %), mais la production reste faible en raison d'une faible conversion. Selon le tableau 5.11, la production de méthanol par masse de catalyseur du CuZA et du CuZZ est comparable. L'impression n'est pas

Tableau 5.11 Performances des catalyseurs étudiés en test catalytique à 260 °C

catalyseur	X (%)		S (%)		production de méthanol		
	H ₂	CO ₂	MeOH	CO	par m_{cata} (g kg ⁻¹ h ⁻¹)	par S_{BET} (mg m ⁻² h ⁻¹)	par S_{Cu^0} (mg m ⁻² h ⁻¹)
A	4	12	25	75	63	0,8	10
B	3	3	87	13	66	0,9	3
CuZA	7	16	42	58	277	3,0	27
CuZC	3	7	46	54	143	6,0	34
CuZZ	7	18	35	65	260	4,3	20
équilibre	18	31	64	36	–	–	–

tout à fait juste : afin d'obtenir une activité suffisamment grande, la comparaison est effectuée à la température relativement haute de 260 °C. Or, CuZZ montre une meilleure sélectivité que CuZA vers le méthanol aux basses températures. La production par masse de catalyseur du CuZC n'atteint que la moitié des deux autres. L'ordre s'inverse en regardant la production par surface de Cu⁰ : cette fois, c'est le catalyseur CuZC qui présente la meilleure production, devant CuZA et CuZZ. La comparaison des conversions expérimentales avec les valeurs à l'équilibre thermodynamique dans la dernière ligne du tableau 5.11 montre que les tests catalytiques ont été effectués dans des conditions permettant d'observer les différences entre les catalyseurs sans limitation par l'équilibre thermodynamique.

Spectroscopie infrarouge en réflexion diffuse

Dans l'introduction de ce chapitre (sous-chapitre 6.1), d'abord le principe de la spectroscopie infrarouge appliquée à la catalyse hétérogène est présenté. Puis, les particularités de la réflexion diffuse, utilisée dans cette étude, par rapport à la transmission sont expliquées, y compris la représentation des spectres et les accessoires optiques nécessaires pour l'acquisition du rayonnement diffus. Cette partie est complétée par une revue bibliographique des caractérisations par infrarouge de catalyseurs pour la synthèse de méthanol. La deuxième partie (sous-chapitre 6.2) détaille le développement du montage expérimental utilisé pour des expériences d'adsorption/désorption et sous flux réactionnel à pression élevée et sa mise au point. Le sous-chapitre 6.3 aborde l'étude *in situ* d'un catalyseur pour la réaction du gaz à l'eau en comparaison avec un catalyseur pour la synthèse de méthanol. Ces catalyseurs et des catalyseurs à support modifiés contenant du CeO_2 ou du ZrO_2 sont caractérisés par adsorption de CO_2 , acide formique et méthanol au sous-chapitre 6.4. Le chapitre se termine par une conclusion (sous-chapitre 6.5).

6.1 Introduction

6.1.1 Principe de la spectroscopie infrarouge en catalyse hétérogène

Les techniques de spectroscopie se servent de l'interaction entre la lumière et la matière. La nature exacte de cette interaction dépend de l'énergie du rayonnement. Dans le cas du rayonnement infrarouge, l'énergie des photons est absorbée par la

molécule et excite ses niveaux vibrationnels, si la transition est permise, c'est-à-dire, si le moment dipolaire de la molécule change en résultat de l'excitation.

Par convention, l'énergie des photons est mesurée en nombres d'onde $\tilde{\nu}$, dont l'unité est cm^{-1} . Le nombre d'onde est l'inverse de la longueur d'onde λ et est égal au quotient de la fréquence ν et la vitesse de la lumière c .

$$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \quad (6.1)$$

Comme l'énergie du photon est égale au produit de la constante de Planck h et la fréquence ν , son énergie est également proportionnelle au nombre d'onde.

$$E = h \cdot \nu = h \cdot \tilde{\nu} \cdot c \quad (6.2)$$

Dans la gamme des rayons infrarouges qui s'étend de 14000 à 20 cm^{-1} , celle de l'infrarouge moyen avec des nombres d'ondes comprises entre 4000 et 500 cm^{-1} est la plus informative. Des informations sur la force de liaison entre les atomes et la nature des vibrations moléculaires peuvent en être extraites. Même si ce sont des molécules entières qui vibrent, les contributions des différentes liaisons dans la molécule peuvent être séparées en fréquences de groupes, caractéristiques d'un groupement ou substituant bien défini. Cela permet l'identification qualitative des groupements présents dans une molécule. L'intensité des bandes observées est une fonction de la concentration des espèces et donne donc des informations quantitatives.¹

En phase gaz, comme les molécules peuvent se déplacer librement et l'énergie apportée par le rayonnement infrarouge contient assez d'énergie, les niveaux rotationnels sont également excités et les bandes d'absorption vibrationnelle sont superposées d'une structure fine de l'ordre de 0,1 cm^{-1} . En revanche, en phase condensée, la molécule a moins de degrés de liberté. Les translations et rotations sont supprimées et les bandes observées sont plus larges (de l'ordre de quelques cm^{-1}). L'adsorption d'une molécule sur une surface conduit souvent à une perte de symétrie, activant des modes de vibration auparavant interdits. Enfin, des interactions entre l'espèce adsorbée et son environnement (la surface ou d'autres molécules) influencent les bandes observées.

L'observation du rayonnement infrarouge se fait à l'aide d'un spectromètre infrarouge (figure 6.1). La lumière infrarouge est générée par un globalar, une barre de SiC chauffée, et est dirigée à travers un diaphragme vers un interféromètre de Michelson. Celui-ci possède une lame séparatrice semi-réfléchissante qui divise le faisceau en deux : un faisceau dirigé vers un miroir fixe, un autre vers un miroir mobile et les deux faisceaux sont recombinaés après. La différence de marche entre les deux faisceaux fait en sorte que toutes les fréquences possibles sont contenues dans le rayonnement qui est dirigé vers l'échantillon et enregistré par un détecteur. Comme l'interféromètre est à l'origine des interférences, le

1. P. R. GRIFFITHS, J. A. de HASETH, *Fourier Transform Infrared Spectrometry*, Wiley-Interscience, 2007.

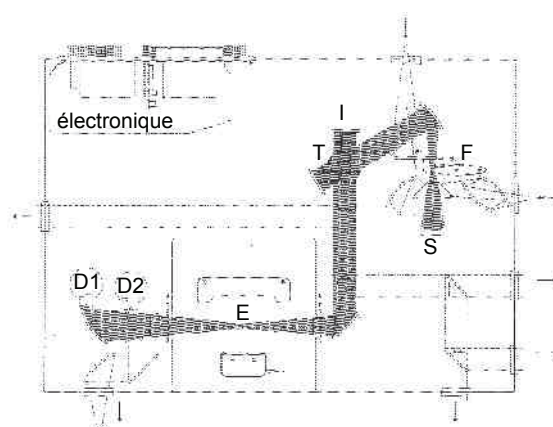


Figure 6.1 Schéma du spectromètre infrarouge Bruker Vertex 70. Symboles : S – source, F – diaphragme, I – interféromètre, T – lame séparatrice, E – échantillon, D – détecteur. Le chemin optique est marqué en gris.

signal enregistré est aussi appelé interférogramme. L'interaction du rayonnement avec l'échantillon donne lieu à des interférences constructives et destructives. À l'aide de la transformée de Fourier, les différences de marche contenues dans l'interférogramme sont converties en nombres d'onde, correspondant au passage du domaine de la distance au domaine de la distance réciproque. À partir de l'interférogramme, le spectre est obtenu, c'est-à-dire le tracé de l'intensité en fonction du nombre d'onde.

6.1.2 La spectroscopie infrarouge en réflexion diffuse

6.1.2.1 Principe

Les techniques de spectroscopie infrarouge les plus communément utilisées en catalyse hétérogène sont la transmission et la réflexion diffuse, connue également sous son nom anglais *Diffuse Reflection Infrared Fourier Transform Spectroscopy* (DRIFTS). Les différences principales des deux techniques seront expliquées par la suite.^{2,3}

Sur son trajet entre la source et le détecteur, le faisceau infrarouge d'intensité initiale I_0 a quatre manières possibles d'interagir avec la matière (6.3). S'il n'interagit pas, il passe, c'est la transmission (T). Son énergie peut être absorbée par l'échantillon et conduire à l'excitation de modes vibrationnels de la molécule (absorption A). Enfin, il peut être réfléchi de deux manières. Soit il repart de l'échantillon sous son angle d'incidence (réflexion spéculaire R_{spec}), soit il pénètre dans l'échantillon, est réfléchi de multiples fois et sort sous des angles divers

2. M. MILOSEVIC, S. L. BERETS. *Applied Spectroscopy Reviews* **2002**, 37, 347–364.

3. T. ARMAROLI, T. BÉCUE, S. GAUTIER. *Oil & Gas Science and Technology* **2004**, 59, 215–237.

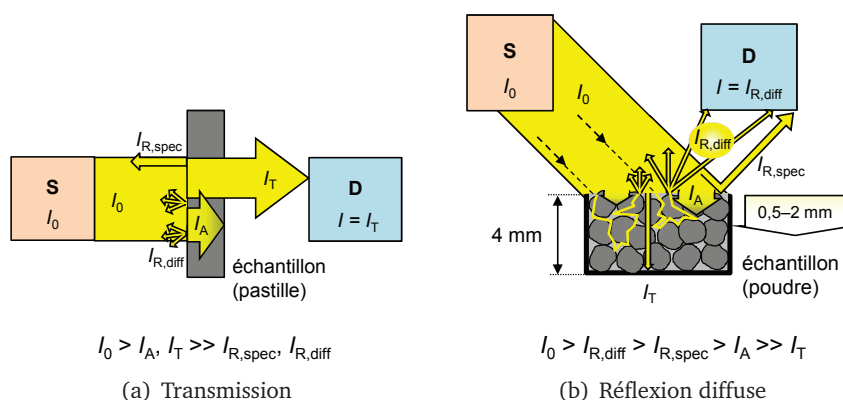


Figure 6.2 Illustration des phénomènes optiques selon la technique expérimentale

(réflexion diffuse R_{diff}).

$$I_0 = I_T + I_A + I_{R,spec} + I_{R,diff} \quad (6.3)$$

L'importance de ces phénomènes est différente selon la configuration expérimentale (figure 6.2). En mode transmission, l'absorption et la transmission sont prédominantes. En mode réflexion, ce sont les phénomènes de réflexion qui sont plus importants. Les deux formes de réflexion ont lieu en même temps, même en réflexion diffuse. Comme la radiation spéculaire perturbe fortement l'aspect d'un spectre donnant lieu à des pseudo-dérivées de bandes, des accessoires optiques sont utilisés qui ne collectent que la radiation diffuse. Cependant le rendement optique est limité. Typiquement, l'accessoire optique ne laisse passer que 40 % de la radiation initiale. Il est donc important d'utiliser un détecteur sensible.

Par les deux techniques, les bandes d'une même espèce apparaissent au même nombre d'onde permettant son identification. Cependant, une comparaison côte à côte montre que les spectres obtenus ne sont pas identiques, car la configuration en transmission privilégie le phénomène d'absorption, la configuration en réflexion diffuse privilégie la diffusion du rayonnement infrarouge. Par conséquent, les intensités relatives des bandes observées utilisant les deux techniques ne sont pas les mêmes.

D'autres caractéristiques de la réflexion diffuse en comparaison avec la transmission sont résumées dans le tableau 6.1. Comme l'échantillon reste sous forme de poudre en réflexion diffuse, sa préparation est généralement plus facile qu'en transmission, où il faut fabriquer une pastille. La quantification est simple en transmission, car l'équation de Lambert-Beer est valable, alors que c'est plus complexe en réflexion diffuse.⁴ Enfin, des cellules « sandwich » avec des volumes très faibles de l'ordre de $0,1 \text{ cm}^3$ existent pour travailler en transmission.⁵ À cause de leur

4. Z. KRIVÁCSY, J. HLAVAY. *Talanta* **1995**, 42, 613–620.

5. S. WUTTKE et al. *Chemistry – A European Journal* **2012**, 18, 11959–11967.

Tableau 6.1 Comparaison entre la spectroscopie en transmission et en réflexion diffuse

	transmission	réflexion diffuse
échantillon	pastille	poudre
préparation	parfois difficile	facile
quantification	facile	possible (semi-quantitatif)
volume de cellule (cm ³)	≥0,1	3–40

géométrie, les cellules DRIFTS possèdent un volume plus important, qui a été réduit au mieux jusqu'à 3 cm³ pour les cellules commerciales.⁶

6.1.2.2 Représentation des spectres

Un spectre infrarouge est habituellement tracé avec le nombre d'ondes sur l'axe des abscisses et une grandeur représentant l'intensité des bandes sur l'axe des ordonnées. Rappelons d'abord les grandeurs utilisées en transmission.

La transmittance T est le rapport entre l'intensité mesurée après passage de l'échantillon I et l'intensité initiale du signal sans échantillon I_0 .

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (6.4)$$

L'absorbance A est le logarithme à la base 10 de l'inverse de la transmittance.

$$A = -\log_{10} T = \log_{10} \frac{I_0}{I} \quad (6.5)$$

En réflexion diffuse, il existe des définitions analogues. La réflectance R est alors le rapport entre l'intensité réfléchie par l'échantillon I et celle réfléchie par une référence non-absorbante I_0 .

$$R = \frac{I}{I_0} \quad (6.6)$$

L'intensité peut également être représentée sous une forme ressemblant à celle de l'absorbance en transmission.

$$A = -\log_{10} R = \log_{10} \frac{I_0}{I} \quad (6.7)$$

Souvent la relation de Kubelka-Munk est utilisée en réflexion diffuse pour des échantillons très absorbants afin de disposer d'une relation linéaire entre concentration et intensité. Par cette fonction, la réflectance d'un échantillon d'épaisseur (théoriquement) infinie est reliée au quotient du coefficient d'absorption k et du coefficient de diffusion s de l'échantillon.

$$f(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{k}{s} \quad (6.8)$$

6. Accessoire DiffusIR de Pike Technologies, <http://www.piketech.com/DR-DiffusIR-TM.html>.

Or, il a été démontré que l'absorbance donne une meilleure représentation linéaire en fonction de la concentration que l'équation de Kubelka-Munk pour des valeurs d'intensité typiquement rencontrées pour des espèces adsorbées sur des catalyseurs hétérogènes.⁷ L'utilisation de l'absorbance facilite en outre les traitements de spectres comme la correction de la ligne de base et la soustraction^{8,9}. C'est pourquoi l'absorbance sera utilisée par la suite pour la représentation des données.

6.1.2.3 Accessoires optiques et cellules de mesure

Plusieurs accessoires DRIFTS avec des chambres d'environnement, permettant de mettre l'échantillon sous flux de gaz et de le chauffer/refroidir, sont disponibles dans le commerce. L'accessoire Spectra-Tech, commercialisé actuellement par Thermo Fisher sous le nom de Collector II, a été utilisé dans beaucoup d'études de la littérature. Dans sa configuration haute température/haute pression, la chambre monte à 900 °C et résiste à une pression de 100 bar.¹⁰ Harrick Scientific offre deux cellules : une pour des expériences à basse température, en-dessous de l'ambiante d'un volume de 40 cm³ et une pour les hautes températures, de l'ambiante jusqu'à 900 °C d'un volume de 14 cm³ qui possède l'option d'un dôme haute pression résistant à 34 bar.¹¹ Pike Technologies propose une cellule d'un volume de seulement 3 cm³ et résistante à une pression de 100 bar.⁶

Pour cette étude, un accessoire DRIFTS Praying Mantis avec une chambre d'environnement haute température/haute pression a été utilisé (figure 6.3).¹² L'accessoire Praying Mantis est inséré dans l'emplacement pour l'échantillon du spectromètre. Il est connecté à la purge du banc optique, mais l'ouverture du front créée par l'installation de la chambre d'environnement baisse l'efficacité de la purge. À l'aide de plusieurs miroirs, le faisceau infrarouge est dévié de son itinéraire droit et focalisé sur la nacelle où l'échantillon est placé. La nacelle est fixée dans la chambre d'environnement au-dessus de la cartouche chauffante. Le thermocouple de régulation est placé dans le bloc chauffant. La chambre d'environnement est fabriquée en acier inoxydable et est rendue étanche à l'aide d'un dôme avec joint torique. En sa version haute pression, elle est équipée de deux fenêtres d'une épaisseur de 4 mm en ZnSe, transparent pour l'infrarouge, et une fenêtre d'observation en SiO₂. La chambre d'environnement possède trois connexions pour les gaz, dont celle du milieu est reliée au fond de la nacelle, tandis

7. J. SIRITA, S. PHANICHPHANT, F. C. MEUNIER. *Analytical chemistry* **2007**, 79, 3912–3918.

8. R. L. WHITE. *Applied Spectroscopy* **1992**, 46, 1508–1513.

9. R. L. WHITE. *Analytical Chemistry* **1992**, 64, 2010–2013.

10. Accessoire Collector II de Thermo Scientific, <http://www.thermoscientific.com/en/product/collector-ii-diffuse-reflectance-accessory.html>.

11. Accessoire Praying Mantis de Harrick Scientific, <http://www.harricksci.com/ftir/accessories/group/Praying-Mantis?-Diffuse-Reflection-Accessory>.

12. Chambre d'environnement haute pression/haute température de Harrick Scientific, <http://www.harricksci.com/ftir/accessories/group/Praying-Mantis?-High-Temperature-Reaction-Chambers>.

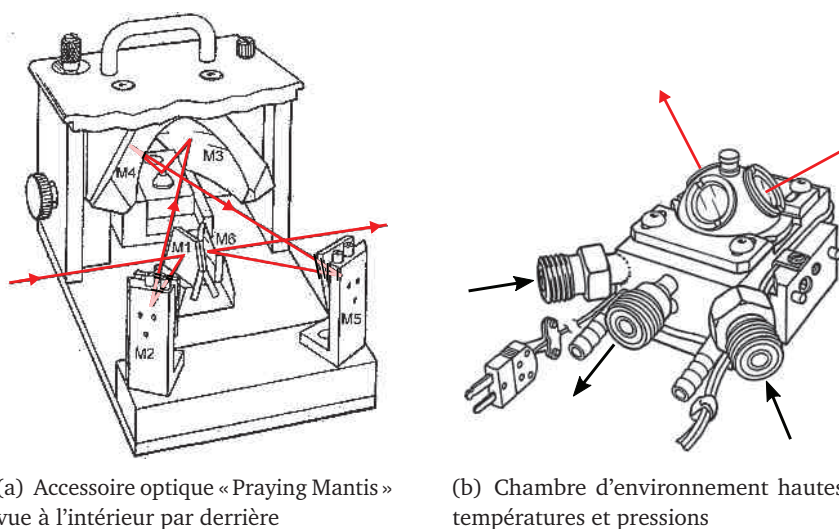


Figure 6.3 Accessoires DRIFTS Harrick. Le passage du faisceau infrarouge est indiqué avec des flèches rouges, celui des gaz avec des flèches noires.

que les deux autres sont reliées au volume intérieur de la chambre. La plaque du bas de la chambre est fixée avec des vis et peut être démontée pour faciliter le nettoyage.

Bien que le volume de la chambre de 14 cm^3 soit inférieur à celui de la chambre basse température (40 cm^3), il reste élevé par rapport au système de Pike et les cellules de mesures « sandwich » pour l'infrarouge en transmission. Par conséquent, l'échange des gaz dans la chambre se fait assez lentement à faible débit et pression élevée. Ceci est à prendre en compte pour les expériences en régime transitoire.

6.1.3 Caractérisation d'espèces de surface par infrarouge

Il existe de vastes données dans la littérature acquises dans des études spectroscopiques de catalyseurs et matériaux utilisés pour la synthèse de méthanol. Ces données proviennent de l'adsorption de molécules sondes donnant lieu à la formation de différents intermédiaires supposés être impliqués dans le mécanisme de la formation du méthanol.

Parmi les premières études infrarouge des catalyseurs pour la synthèse de méthanol se trouve l'adsorption de CO/H_2 , CO_2/H_2 , méthanol, acide formique et formaldéhyde sur Cu/ZnO et $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ par EDWARDS et SCHRADER.^{13,14} L'adsorption de méthanol sur ZnO et $\text{ZnO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ a également été étudiée par RIVA et al.¹⁵ L'activation de CO_2 par des nanoparticules de ZnO a été récemment

13. J. EDWARDS, G. SCHRADER. *The Journal of Physical Chemistry* **1984**, *88*, 5620–5624.

14. J. F. EDWARDS, G. L. SCHRADER. *Journal of Physical Chemistry* **1985**, *89*, 782–788.

15. A. RIVA et al. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions I* **1988**, *84*, 1423–1435.

étudiée.¹⁶

L'adsorption d'acide formique, formiate de méthyle, formaldéhyde, méthanol, CO₂, CO et H₂ a permis de caractériser les systèmes Cu/SiO₂, ZnO/SiO₂ et Cu/ZnO/SiO₂.¹⁷⁻²²

Très approfondies et nombreuses sont les études menées au Laboratoire de Spectrochimie de Caen sur les interactions de CO, CO₂, H₂, méthanol et formaldéhyde avec ZnO, Al₂O₃, ZnAl₂O₄ et Cu/ZnAl₂O₄, CeO₂, ZrO₂ et Ce_xZr_{1-x}O₂.²³⁻³⁶

Les systèmes ZrO₂, ZnO/ZrO₂, CuO/ZrO₂ et CuO/ZnO/ZrO₂ et les espèces de surfaces générées par adsorption de CO, CO₂, H₂ et méthanol ont été étudiés par BIANCHI et al.³⁷⁻⁴²

Le système CuO/CeO₂ a été caractérisé par hydrogénation de ¹²CO et ¹³CO, tandis que le système Cu₂O/Cu et CeO_xCu_yO/Cu a été étudié par adsorption d'acide formique.^{43,44}

-
16. H. NOEI et al. *Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115*, 908–914.
 17. G. J. MILLAR, C. H. ROCHESTER, K. C. WAUGH. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **1991**, *87*, 2785–2793.
 18. G. MILLAR, C. ROCHESTER, K. WAUGH. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **1991**, *87*, 1491–1496.
 19. G. J. MILLAR, C. H. ROCHESTER, K. C. WAUGH. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **1992**, *88*, 1033.
 20. G. J. MILLAR, C. H. ROCHESTER, K. C. WAUGH. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **1992**, *88*, 2257–2261.
 21. G. J. MILLAR, C. H. ROCHESTER, K. C. WAUGH. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **1992**, *88*, 3497–3503.
 22. G. J. MILLAR et al. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **1993**, *89*, 1109–1115.
 23. J. C. LAVALLEY, J. SAUSSEY, T. RAIS. *Journal of Molecular Catalysis* **1982**, *17*, 289–298.
 24. J. SAUSSEY, J.-C. LAVALLEY, C. BOVET. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions I* **1982**, *78*, 1457–1463.
 25. H. IDRISSE et al. *Journal of Molecular Catalysis* **1987**, *42*, 205–213.
 26. G. BUSCA et al. *Journal of the American Chemical Society* **1987**, *109*, 5197–5202.
 27. J. SAUSSEY, J. C. LAVALLEY. *Journal of Molecular Catalysis* **1989**, *50*, 343–353.
 28. C. CHAUVIN et al. *Journal of Catalysis* **1990**, *121*, 56–69.
 29. A. KIENNEMANN et al. *Applied Catalysis* **1990**, *59*, 165–184.
 30. F. LE PELTIER et al. *Journal of Molecular Catalysis A : Chemical* **1997**, *122*, 131–139.
 31. A. BADRI, C. BINET, J. LAVALLEY. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **1997**, *93*, 1159–1168.
 32. F. LE PELTIER et al. *Journal of Molecular Catalysis A : Chemical* **1998**, *132*, 91–100.
 33. C. BINET, M. DATURI, J. LAVALLEY. *Catalysis Today* **1999**, *50*, 207–225.
 34. E. FINOCCHIO et al. *Catalysis Today* **1999**, *52*, 53–63.
 35. M. DATURI et al. *Surface and Interface Analysis* **2000**, *30*, 273–277.
 36. C. BINET, M. DATURI. *Catalysis Today* **2001**, *70*, 155–167.
 37. D. BIANCHI et al. *Applied Catalysis A : General* **1993**, *101*, 297–315.
 38. D. BIANCHI, T. CHAFIK. *Applied Catalysis A : General* **1993**, *105*, 223–249.
 39. D. BIANCHI, T. CHAFIK. *Applied Catalysis A : General* **1994**, *112*, 57–73.
 40. D. BIANCHI, T. CHAFIK. *Applied Catalysis A : General* **1994**, *112*, 219–235.
 41. D. BIANCHI et al. *Applied Catalysis A : General* **1995**, *123*, 89–110.
 42. X. MUGNIERY et al. *Catalysis Today* **1999**, *52*, 15–22.
 43. P. BERA, A. CÁMARA. *Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 10689–10695.
 44. K. MUDIYANSELAGE et al. *Catalysis Today* **2014**, , 40–43.

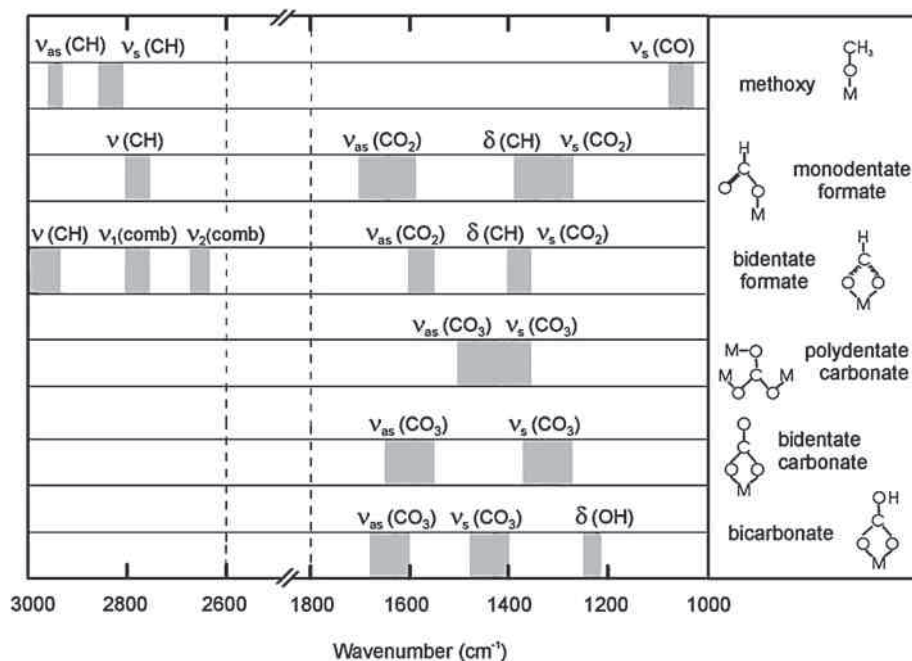


Figure 6.4 Gamme des nombres d'onde pour les bandes caractéristiques d'espèces de surface supposées être impliquées dans le mécanisme de la synthèse de méthanol (figure adaptée de ⁵²)

Une discussion générale des différents types de carbonates observés par infrarouge est donnée par BUSCA et LORENZELLI.⁴⁵ L'adsorption de CO et de CO₂ a conduit à la formation de carbonates sur Al₂O₃ et Al₂O₃-Cr₂O₃.⁴⁶ Les carbonates sur ZrO₂ et CeO₂ ont également été étudiés par adsorption de CO₂.⁴⁷

L'adsorption de méthanol a été utilisée pour caractériser les espèces de surface sur ZnO, ZrO₂, Al₂O₃ et Cr₂O₃/ZrO₂/Al₂O₃.⁴⁸⁻⁵¹

Les résultats de plusieurs décennies de caractérisation par infrarouge des espèces de surface supposées être impliquées dans la synthèse de méthanol sont illustrés dans la figure 6.4. Six espèces y sont représentées avec les gammes de nombres d'onde de leurs bandes caractéristiques.^{45,52}

Les espèces méthoxy sont caractérisées par une vibration d'élongation C–O entre 1100 et 1000 cm⁻¹, une vibration d'élongation C–H symétrique au-dessus de 2800 cm⁻¹ et une vibration d'élongation C–H asymétrique au-dessus de 2900 cm⁻¹.

45. G. BUSCA, V. LORENZELLI. *Materials Chemistry* **1982**, *7*, 89–126.

46. L. H. LITTLE, C. H. AMBERG. *Canadian Journal of Chemistry* **1962**, *40*, 1997–2006.

47. K. YOSHIKAWA et al. *Biochemical Pharmacology* **2014**, *8*, 34–38.

48. G. BUSCA et al. *Journal of Physical Chemistry* **1985**, *2094*, 5433–5439.

49. A. R. MCINROY et al. *Langmuir* **2005**, *21*, 11092–11098.

50. S. T. KORHONEN et al. *Catalysis Today* **2007**, *126*, 235–247.

51. K. KÄHLER et al. *ChemPhysChem* **2010**, *11*, 2521–2529.

52. S. COLLINS, M. BALTANAS, A. BONIVARDI. *Journal of Catalysis* **2004**, *226*, 410–421.

La vibration d'élongation C–H des formiates monodentés est située juste en-dessous de 2800 cm^{-1} . La vibration d'élongation C=O asymétrique est observée entre 1700 et 1600 cm^{-1} , tandis que la vibration de déformation C–H et la vibration d'élongation C=O asymétrique sont proches dans une gamme comprise entre 1400 et 1250 cm^{-1} .

Pour les formiates bidentés, la séparation entre les vibrations d'élongation C=O est plus petite que pour les formiates monodentés. Ainsi, la vibration d'élongation C=O asymétrique est observée entre 1600 et 1550 cm^{-1} , la vibration de déformation C–H et la vibration d'élongation C=O asymétrique entre 1400 et 1350 cm^{-1} . Dans le domaine des nombres d'onde élevés on trouve la vibration d'élongation C–H entre 3000 et 2850 cm^{-1} . Des combinaisons de vibrations peuvent être observées vers 2800 et 2650 cm^{-1} .

Les vibrations d'élongation C=O symétrique et asymétrique des carbonates polydentés sont comprises entre 1500 et 1350 cm^{-1} .

Pour des carbonates bidentés, la séparation entre les vibrations d'élongation C=O symétrique et asymétrique est plus grande que pour les carbonates polydentés. La vibration d'élongation C=O asymétrique est située entre 1650 et 1550 cm^{-1} , la vibration d'élongation C=O symétrique en-dessous de 1400 et au-dessus de 1250 cm^{-1} .

Les carbonates monodentés possèdent une séparation C=O symétrique et asymétrique inférieure aux carbonates bidentés. Pour une identification non-ambiguë la stabilité thermique des espèces est à considérer.

Enfin, les hydrogénocarbonates possèdent, en plus de la vibration d'élongation C=O asymétrique au-dessus de 1600 cm^{-1} et de la vibration d'élongation C=O symétrique au-dessus de 1400 cm^{-1} , une bande étroite entre 1250 et 1200 cm^{-1} , caractéristique de la vibration de déformation O–H.

Notons que selon les conditions expérimentales seule une partie des bandes d'une espèce peut être observable en raison de l'opacité de l'échantillon, la superposition de bandes ou des règles de sélection des transitions permises spécifiques aux surfaces.

6.1.4 Observation de la réaction *in situ*

La plupart des expériences *in situ* où le catalyseur est placé dans les conditions réactionnelles en observant la surface par spectroscopie infrarouge ont été réalisées avec des catalyseurs Cu/ZnO/Al₂O₃ à cause de leur intérêt commercial. Néanmoins, quelques exemples d'études de catalyseurs avec d'autres supports existent dans la littérature. Les deux techniques, transmission et réflexion diffuse, ont été utilisées.

6.1.4.1 Études en transmission

L'adsorption de CO/H₂ et d'acide formique sur Cu/ZnO et Cu/ZnO/Cr₂O₃ à 50 atm et 200 °C et la comparaison avec des expériences à basse pression ont permis de

confirmer la présence de formiates et d'espèces méthoxy sur ces catalyseurs sous conditions réactionnelles.⁵³

L'étude de MILLAR, ROCHESTER et WAUGH de la synthèse de méthanol sur Cu/ZnO/SiO₂ à partir de CO₂/H₂ à 230 °C, 10 bar de CO₂ et 90 bar de H₂ propose les formiates sur Cu comme intermédiaire de la réaction.⁵⁴ Les formiates sont générés à partir de carbonates issus de l'adsorption de CO₂ assistée par un oxygène de surface. Le site actif proposé est un couple de Cu⁺ et Cu⁰. Le fonctionnement du catalyseur Cu/ZnO/SiO₂ est expliqué comme l'effet additif de Cu/SiO₂ et ZnO/SiO₂.

Plusieurs travaux ont été menés par des chercheurs autour de SAUSSEY et LAVALLEY au Laboratoire Catalyse et Spectrochimie de Caen sur la production de méthanol à partir de H₂/CO et H₂/CO₂ sur ZnAl₂O₄ et Cu/ZnAl₂O₄.^{27,30,32} La réaction a été étudiée à 250 °C, utilisant des pressions partielles de CO₂ comprises entre 0,1 et 3 bar et des pressions partielles de H₂ entre 2 et 9 bar. La synthèse de méthanol et la réaction inverse du gaz à l'eau passent par des mécanismes différents. Pour la formation de méthanol, les carbonates issus de l'adsorption de CO₂ sont hydrogénés en formiates localisés sur ZnO et sur Cu, les formiates sur Al₂O₃ étant inactifs. Cette hydrogénation est suggérée comme étant l'étape limitante. Dans le mécanisme, le *spillover* des formiates du support sur le Cu est proposé, car l'hydrogénation des formiates sur le support conduit à des espèces méthoxy stables qui sont des spectateurs. La formation de CO sur ZnAl₂O₄ est liée à la décomposition des formiates sur Al₂O₃, tandis que sur Cu/ZnAl₂O₄ elle est assistée par le Cu avec l'implication des carbonates et formiates.

SUN et al. ont étudié l'hydrogénation de CO₂ en méthanol sur un catalyseur Cu/ZnO/Al₂O₃ à 20 bar.⁵⁵ Leurs résultats indiquent que la réaction de synthèse de méthanol passe par des formiates bidentés.

Pour l'hydrogénation de CO₂ en méthanol sur Cu/ZrO₂/SiO₂, les auteurs de l'étude proposent la localisation des formiates sur ZrO₂ et le Cu comme lieu d'activation de H₂.⁵⁶

6.1.4.2 Études en réflexion diffuse

Dans l'étude DRIFTS d'un catalyseur Cu/ZnO/Al₂O₃, NEOPHYTIDES, MARCHI et FROMENT se servent de l'adsorption de méthanol et de la coadsorption de CO₂ et H₂ sur ZnO et Cu à 1 et 44 bar pour conclure que l'hydrogénation du formiate sur Cu est plus facile que l'hydrogénation du formiate sur ZnO et que c'est le formiate sur Cu qui est alors l'intermédiaire dans la synthèse de méthanol.⁵⁷ La réaction sur Cu est accélérée par la présence de ZnO qui baisse la force de la liaison Cu–O du

53. J. F. EDWARDS, G. L. SCHRADER. *Journal of Catalysis* **1985**, *94*, 175–186.

54. G. J. MILLAR, C. H. ROCHESTER, K. C. WAUGH. *Catalysis Letters* **1992**, *14*, 289–295.

55. Q. SUN et al. *Applied Catalysis A : General* **1998**, *171*, 301–308.

56. I. A. FISHER, A. T. BELL. *Journal of Catalysis* **1997**, *172*, 222–237.

57. S. G. NEOPHYTIDES, A. J. MARCHI, G. F. FROMENT. *Applied Catalysis A : General* **1992**, *86*, 45–64.

formiate. Le formiate sur ZnO est suggéré comme intermédiaire pour la réaction inverse du gaz à l'eau. Les résultats d'une étude complémentaire de ce catalyseur sous flux de CO₂/H₂ à 30 bar, entre 100 et 200 °C sont conformes avec les grandes lignes du mécanisme : formation de carbonates sur Cu, hydrogénation successive en formiate, puis méthoxy et enfin méthanol.⁵⁸

6.1.5 Bilan

La spectroscopie infrarouge est une technique très sensible pour la caractérisation de catalyseurs hétérogènes. La technique de la réflexion diffuse possède des particularités concernant le dispositif expérimental, la préparation de l'échantillon et l'aspect des spectres obtenus par rapport à la transmission. Cependant, sous conditions expérimentales optimisées, les deux techniques de spectroscopie infrarouge donnent des résultats équivalents. Les espèces de surfaces générées par adsorption de CO, CO₂, H₂, méthanol, formiate de méthyle, acide formique et formaldéhyde sur une variété de catalyseurs et supports ont été caractérisées par infrarouge. Des études *in situ* sous conditions réactionnelles ont permis de détecter des formiates de surface pendant la réaction et les résultats pointent dans la direction que le formiate sur Cu est plus actif que le formiate sur Zn.

6.2 Mise au point du dispositif expérimental

6.2.1 Montage

Les bouteilles de gaz d'hydrogène (99,9999 %), d'hélium (99,9999 %) et de dioxyde de carbone (99,998 %) ont été achetées chez Air Liquide. L'acide formique (98 %) provient de Sigma-Aldrich et le méthanol (99,9 %) de Carlo Erba. Le diluant bromure de potassium de pureté spectroscopique FTIR a été acheté chez Sigma-Aldrich.

Les expériences sont réalisées avec un montage dédié utilisant une tubulure en acier inoxydable de diamètre externe 1/8" (figure 6.5). Le montage existe en deux configurations distinctes qui se différencient par l'ajout de dispositifs encadrés A ou B. Dans sa version basse pression, seul le dispositif d'adsorption dans l'encadré A est présent. Dans sa version haute pression, seules les pièces dans l'encadré B sont présentes.

Les débits de gaz sont contrôlés par des régulateurs de débit massiques Brooks SLA 5850S pilotés par un boîtier électronique Brooks 0254. Une vanne 3 voies placée en amont de la cellule infrarouge permet la mesure des débits. Pour les tests d'adsorption, une vanne 4 voies est rajoutée pour permettre de faire buller de l'hélium à travers le liquide à vaporiser. Le flux de gaz entre dans la cellule infrarouge par les deux entrées sur les côtés. La cellule de mesure est une chambre d'environnement Harrick, équipée d'un dôme avec des fenêtres en ZnSe, qui

58. S. BAILEY et al. *Catalysis Letters* 1995, 30, 99–111.

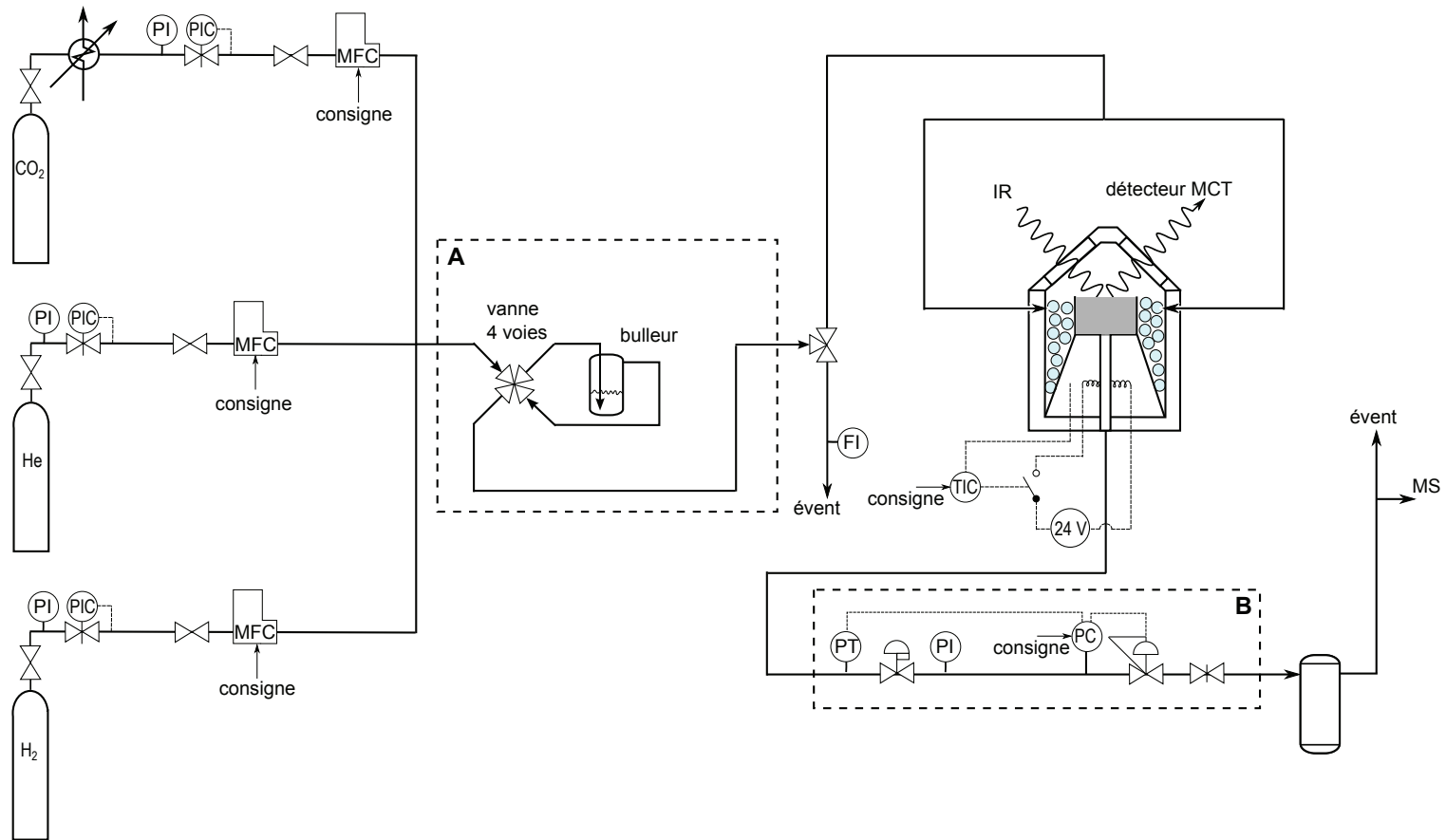


Figure 6.5 Schéma du montage utilisé pour les expériences infrarouge. Pour les tests sous flux réactionnel et sous pression, la partie encadrée B était présente, mais pas la partie encadrée A. Pour les tests d'adsorption, la partie encadrée A était présente, mais pas la partie encadrée B.

résiste à des températures jusqu'à 900 °C et 34 bar. La chambre d'environnement est placée dans l'accessoire optique DRIFTS Harrick Praying Mantis qui se trouve à un emplacement prévu pour l'échantillon dans le chemin optique d'un spectromètre FTIR Bruker Vertex 70. L'effluent gazeux sort de la cellule par la sortie du milieu. Lors des tests sous pression, une sonde et un contrôleur de pression sont placés avant le filtre à gaz afin de pouvoir réguler la pression. Une partie de l'effluent est prélevée pour l'analyse avec un spectromètre de masse Pfeiffer ThermoStar. Les spectres infrarouge sont mesurés avec une résolution optique de 4 cm^{-1} .

6.2.2 Réglages

Pour obtenir des spectres d'une qualité suffisante, plusieurs réglages sont nécessaires.

6.2.2.1 Test sous flux réactionnel à pression atmosphérique

Dans un test préliminaire, le catalyseur CuZA, qui est actif et sélectif pour la synthèse de méthanol en test catalytique en lit fixe à 50 bar a été testé en DRIFTS. Pour cela, le catalyseur pur (49 mg) a été chauffé sous flux de H_2/CO_2 à pression atmosphérique avec un rapport 3/1 et un débit total de 5 mL min^{-1} . Les spectres infrarouge sont présentés dans la figure 6.6. Malgré le protocole expérimental non optimisé, une activité catalytique qui monte avec la température est observée. En chauffant, les bandes correspondant au CO_2 en phase gazeuse diminuent, tandis que les bandes de CO, méthane et eau en phase gazeuse augmentent. Ainsi, il est clair que la réaction de synthèse de méthanol n'a pas lieu à pression atmosphérique et que la réaction inverse du gaz à l'eau ainsi que la méthanation sont observées à la place. Il a été conclu qu'il est indispensable d'effectuer des expériences sous pression afin de pouvoir observer la réaction de synthèse de méthanol. C'est pourquoi un montage infrarouge pouvant monter jusqu'à 34 bar a été développé.

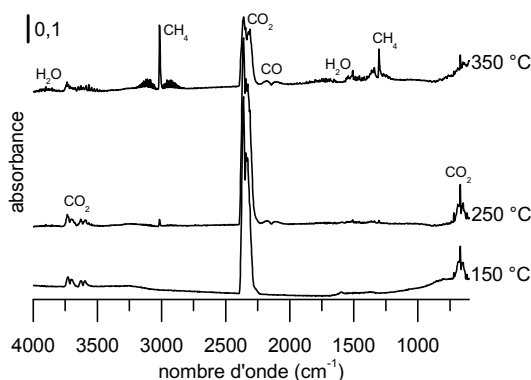


Figure 6.6 Spectres DRIFTS du catalyseur CuZA pur sous flux réactionnel à pression atmosphérique en fonction de la température

6.2.2.2 Dilution de l'échantillon

Les catalyseurs contenant du Cu et du ZnO ont la particularité d'absorber fortement le rayonnement de l'infrarouge moyen.⁵⁹⁻⁶¹ En combinaison avec le faible rendement spectral de la cellule de mesure, le signal qui peut être détecté est fortement réduit. Le fait que c'est bien un effet lié à l'échantillon a été vérifié en plaçant un échantillon sans Cu et sans ZnO où l'intensité du signal ne posait pas problème.

Lorsque l'atténuation du signal par l'absorption dans l'échantillon est trop forte, on a habituellement recours à la dilution de l'échantillon. Le diluant le plus utilisé en infrarouge du solide est le bromure de potassium. En dispersant l'échantillon dans le KBr qui est transparent dans la gamme de l'infrarouge moyen, l'absorption du faisceau est réduite et sa réflexion diffuse est facilitée grâce à une distance plus grande entre les particules. Le KBr est facile à broyer et disponible dans le commerce en qualité spectroscopique. Il y a néanmoins des inconvénients. Le KBr est très hygroscopique. Afin d'éviter des bandes d'eau adsorbée dans le spectre, tous les échantillons contenant du KBr doivent être stockés à des endroits secs. Une autre problématique concerne l'échange d'ions possible en phase solide entre le KBr et l'échantillon lors du broyage. Un moyen de réduire ce risque est de broyer les deux solides séparément et de les mélanger après broyage.

Une dilution de 10 % en masse est habituellement utilisée dans la littérature pour les études DRIFTS des catalyseurs pour la synthèse de méthanol.^{57,58} Cette dilution a également été utilisée dans la présente étude.

6.2.2.3 Mise en place de l'échantillon

L'aspect des spectres DRIFT est dépendant de la pression appliquée pendant la préparation de l'échantillon. Si elle atteint l'ordre de grandeur utilisé pour la préparation de pastilles KBr pour des études en transmission, d'importantes distorsions du spectre en résultent.⁶² Cependant un léger compactage de la poudre pendant la préparation de l'échantillon augmente la répétabilité des spectres.⁶³ Avec les recommandations de la littérature, la procédure de préparation de l'échantillon a été mise au point. Un outil auxiliaire avec un bout sous forme de piston de même diamètre que la nacelle est utilisé. Pendant le remplissage de la nacelle, l'outil est introduit et une légère pression est appliquée afin de compacter des poches d'air qui peuvent se trouver entre les grains. Lorsque la nacelle est remplie, l'outil est appliqué une dernière fois en le tournant afin de rendre la surface plate et lisse. Ainsi, il est possible d'obtenir une masse d'échantillon et une qualité de spectre répétables.

59. D. L. ROBERTS, G. L. GRIFFIN. *Journal of Catalysis* **1985**, *95*, 617–620.

60. T. TAGAWA, G. PLEIZIER, Y. AMENOMIYA. *Applied Catalysis* **1985**, *18*, 285–293.

61. F. BOCCUZZI, G. GHIOTTI, A. CHIORINO. *Surface Science Letters* **1987**, *183*, L285–L289.

62. S. A. YEBOAH, S.-H. WANG, P. R. GRIFFITHS. *Applied Spectroscopy* **1984**, *38*, 259–264.

63. M. L. E. TEVRUCHT, P. R. GRIFFITHS. *Applied Spectroscopy* **1989**, *43*, 1492–1494.

6.2.2.4 Choix du détecteur

Avec un rendement global de rayonnement infrarouge aussi bas il se pose la question de la détection. Il existe deux grandes familles de détecteurs pour l'infrarouge moyen : les détecteurs thermiques et les détecteurs quantiques. Dans les détecteurs thermiques, le matériau photosensible est le sulfate de la triglycine deutérée dopée de L-alanine (DTGS). C'est un matériau pyroélectrique opéré à température ambiante dont la tension est fonction de l'échauffement causé par les photons irradiés. Dans les détecteurs quantiques, le matériau photosensible est le tellure de mercure-cadmium $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ (MCT). Cet alliage semiconducteur détecte chaque photon grâce à l'effet photoélectrique. Le détecteur MCT est environ 100 fois plus sensible qu'un détecteur DTGS et jusqu'à 8 fois plus rapide. En revanche, il nécessite d'être refroidi à l'azote liquide (l'autonomie du détecteur utilisé est d'environ 4 h) et couvre une gamme de nombre d'ondes plus restreinte. Ce dernier point est juste important pour l'observation des nombres d'onde bas. Comme l'opacité des échantillons étudiés augmente fortement en-dessous de 1000 cm^{-1} , l'identification des espèces a été effectuée préférentiellement en se servant des bandes au-dessus de cette limite. La figure 6.7 montre deux spectres du catalyseur CuZA sous flux de H_2/CO_2 , une fois pris avec le détecteur DTGS et une fois avec le détecteur MCT. En comparant les spectres, il apparaît qu'avec le détecteur DTGS, la ligne de base monte entre 4000 et 600 cm^{-1} , le spectre présente du bruit et les bandes d'absorption sont à peine visibles. En revanche, avec le détecteur MCT, la ligne de base est plate, le spectre est sans bruit visible et les bandes d'absorption sont clairement définies. Si la bande de CO vers 2150 cm^{-1} peut être repérée avec difficulté dans le spectre du détecteur DTGS, elle est nettement plus claire avec le détecteur MCT et la présence d'une fine bande à 3000 cm^{-1} , liée au méthane, n'est révélée qu'avec ce détecteur. Au vu de ces résultats, le détecteur DTGS a été utilisé pour suivre la réduction du catalyseur et le détecteur MCT pour suivre l'adsorption-désorption.

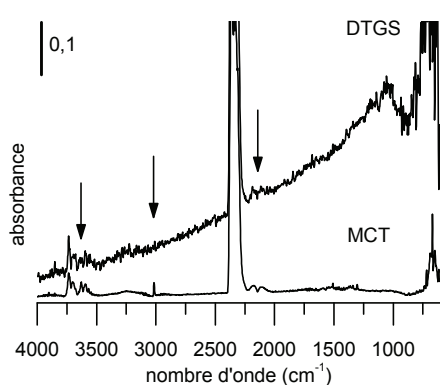


Figure 6.7 Influence du type de détecteur sur la qualité des spectres

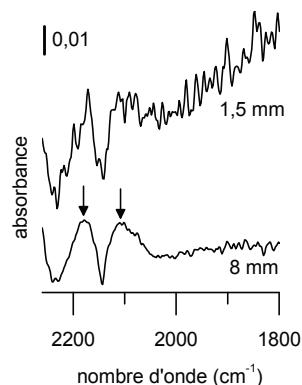


Figure 6.8 Influence de l'ouverture du diaphragme sur la qualité des spectres

6.2.2.5 Ouverture du diaphragme

L'intensité du faisceau infrarouge est atténuée par un diaphragme comparable à celui d'un appareil photo. Plus l'ouverture est grande, plus l'intensité de lumière est grande. Pendant les tests préliminaires avec le catalyseur CuZA sous flux réactionnel, l'ouverture du diaphragme a été changée. Par inspection de la figure 6.8 on se rend compte que la qualité des spectres est optimale lorsque le diaphragme est réglé sur sa plus grande ouverture (ici 8 mm). À cause de la faible intensité du signal, le détecteur ne risque pas d'être saturé et ce réglage est conservé pour la suite.

6.2.2.6 Nombre de scans

Selon la théorie, le rapport signal/bruit d'un spectre s'améliore avec \sqrt{N} , N étant le nombre d'acquisitions répétées, appelées « scans ». ¹ Le nombre de scans utile est un compromis entre la résolution temporelle et spectrale. Plus le temps d'acquisition du spectre est long, moins il présente du bruit et moins la fréquence d'échantillonnage est élevée. Si le temps est trop grand, des changements rapides ne seront pas résolus. L'utilisation d'un détecteur MCT permet le meilleur compromis possible avec un rapport signal/bruit et une vitesse d'acquisition élevées. Les tests préliminaires ont montré qu'un nombre de scans de 64 est optimal, 32 étant trop peu pour donner un bon rapport signal/bruit et 128 n'offrant pas de réduction de bruit supplémentaire (tableau 6.2). De toute façon, le nombre de scans peut être augmenté ultérieurement en additionnant des scans supplémentaires au spectre au détriment de la résolution temporelle.

Tableau 6.2 Bruit mesuré en fonction du nombre de scans dans la région 2200–1900 cm⁻¹

scans	bruit absolu ^a		bruit relatif (%)	
	RMS ^b	PP ^c	RMS ^b	PP ^c
32	0,0028	0,0121	100	100
64	0,0017	0,0076	59	63
128	0,0019	0,0089	66	74

^a absorbance, ^b moyenne quadratique, ^c pointe à pointe

6.2.2.7 Pureté des gaz

Le raisonnement suivant illustre le choix de la pureté des gaz. La nacelle qui contient l'échantillon a un diamètre de 6 mm et une hauteur de 4 mm. Si le faisceau infrarouge pénètre de 2 mm en profondeur dans l'échantillon, il y parcourt une distance totale de 4 mm environ. Le rayon interne du dôme est de 75 mm, le rayon externe de 150 mm. En phase gaz, le faisceau parcourt alors une distance entre 150 et 300 mm, bien supérieure à celle dans l'échantillon. De plus, l'échantillon étant dilué à 10 % en masse dans le KBr, 160 mg de poudre ne correspondent

qu'à 16 mg d'échantillon. C'est pourquoi les gaz doivent être à faible teneur en impuretés qui deviennent encore plus visibles à pression élevée. Dans ce contexte, une attention particulière doit être accordée à l'eau comme impureté. Elle ne peut pas seulement gêner le spectre en phase gaz par ses absorptions fines mais aussi en phase condensée si elle s'adsorbe sur le KBr. Le besoin d'une pureté de gaz élevée se justifie alors à cause de la faible quantité d'échantillon et le parcours important du faisceau infrarouge en phase gaz par rapport à son parcours dans l'échantillon.

6.2.2.8 Purge du banc optique

L'efficacité de la purge du banc optique est un facteur déterminant pour la qualité des spectres. L'air atmosphérique contient du CO₂ et de la vapeur d'eau qui provoquent des bandes caractéristiques dans la gamme de l'infrarouge moyen. Le banc optique du spectromètre doit être purgé avec de l'air séché et exempt de CO₂ (aire grise dans la figure 6.1). Si ce n'est pas fait, la perturbation ne vient pas du fait que ces deux molécules sont présentes dans l'air, car leur contribution peut être enlevée grâce au spectre de référence. Le problème se pose lorsque leur concentration varie sur le temps ce qui est particulièrement gênant pour des expériences de longue durée, car le spectre de référence n'est plus valable. La construction de l'accessoire DRIFTS implique en outre que la purge est peu efficace, à cause de l'ouverture au front de l'accessoire. Pour éviter que l'air ambiant n'entre dans l'accessoire DRIFTS, le débit d'air sec doit être assez élevé. Il est à noter qu'une purge alimentée par un compresseur d'air contient des traces d'huile qui doivent être éliminées et lorsque l'appareil tombe en panne, l'aspect des spectres est fortement dégradé.

6.2.2.9 Température de l'échantillon

La température de l'échantillon est un point délicat. Dans certaines chambres d'environnement, un thermocouple est directement en contact avec l'échantillon. Ce n'est pas le cas de la cellule Harrick haute température. Ici le thermocouple est localisé dans le bloc chauffant. Il y a un décalage systématique entre la température du bloc chauffant et la température de l'échantillon qui est difficile à évaluer s'il n'y a pas de thermocouple de mesure dans le lit catalytique. Ce décalage peut atteindre jusqu'à 20 °C comparé à des cellules « sandwich » utilisées en transmission.⁶⁴ Il doit être accepté que la maîtrise de la température dans les cellules de mesure DRIFTS est moins précise que dans des réacteurs en lit fixe classique.

6.2.2.10 Direction du flux

Le flux de gaz peut traverser le lit catalytique du bas vers le haut (figure 6.9(a)) ou du haut vers le bas (figure 6.9(b)). Des essais préliminaires ont montré qu'en allant du bas vers le haut, la poudre peut s'envoler et les produits de réaction comme l'eau peuvent gêner le spectre. En revanche, dans le sens inverse, la poudre

64. H. Li et al. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2013**, *15*, 7321–7327.

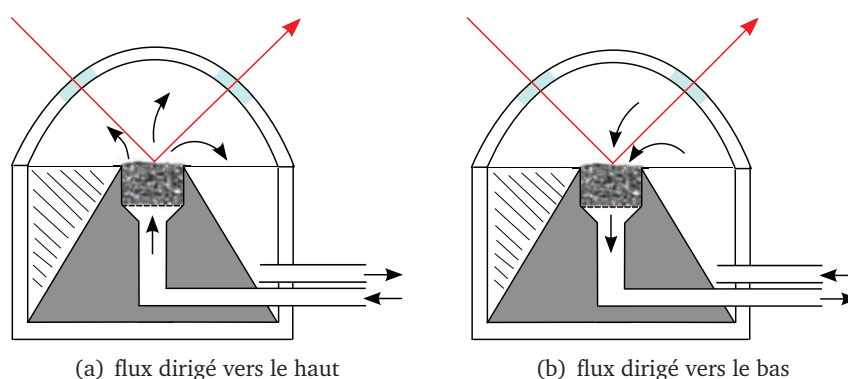


Figure 6.9 Différentes directions des flux de gaz dans la cellule DRIFTS possibles. La zone hachurée correspond à une zone mal mélangée.

est retenue par la grille sur laquelle elle repose et les produits de réaction sont évacués efficacement. C'est pourquoi cette configuration a été retenue.

6.2.2.11 Bilan

Un montage expérimental a été mis au point permettant des études DRIFTS d'adsorption ou sous conditions réactionnelles à des pressions jusqu'à 34 bar. Afin d'obtenir des spectres de bonne qualité, plusieurs prérequis sont nécessaires. L'échantillon doit être dilué dans du KBr et être mis en place dans la cellule de mesure de façon reproductible. Le détecteur MCT est privilégié au détecteur DTGS pour des raisons de sensibilité. Pour la même raison, l'ouverture du diaphragme du spectromètre est agrandie au maximum, tandis que le nombre de scans optimal est de 64. La pureté des gaz doit être élevée et le banc optique mis sous purge pour limiter les artefacts spectraux. Enfin, le passage du flux de gaz du haut vers le bas de la cellule de mesure présente des avantages expérimentaux.

6.3 Observation de la réaction

L'échantillon dilué à 10 % en masse dans du KBr est placé dans la nacelle de la cellule (masse totale environ 160 mg). Il est réduit sous flux d'hydrogène de 9 mL min^{-1} à 280 °C pendant 12 h avec une rampe de 1 °C min^{-1} . Après réduction, l'échantillon est refroidi à température ambiante en 1 h sous flux d'hélium de 3 mL min^{-1} . L'échantillon est placé sous flux réactionnel d'un débit volumique total de 12 mL min^{-1} et d'un rapport stœchiométrique H_2/CO_2 de 3 et la pression est montée à 34 bar. Ensuite, la température est incrémentée avec une rampe de 2 °C min^{-1} jusqu'à 320 °C .

Les spectres ont été traités de la façon suivante : d'abord, le spectre du catalyseur réduit a été soustrait afin de ne montrer que les espèces adsorbées à la surface. Des bandes entre 1000 et 2200 cm^{-1} provenant de CO_2 en phase gaz et trop faibles

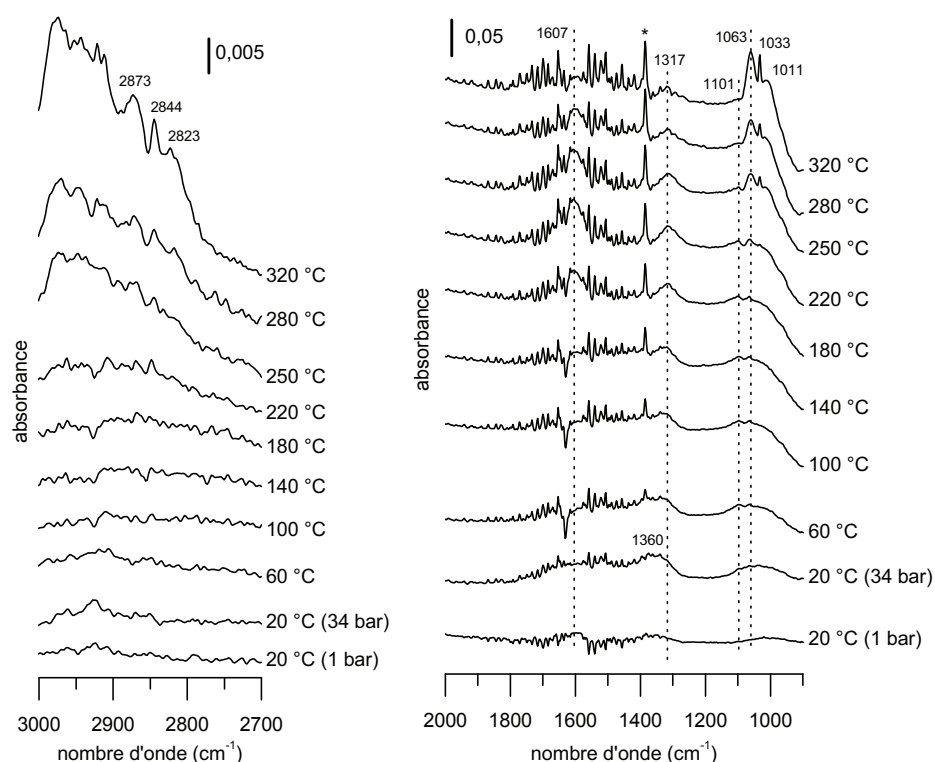


Figure 6.10 Spectres DRIFT du catalyseur CuZA sous flux réactionnel H_2/CO_2 en fonction de la pression et de la température. La bande marquée par un astérisque correspond à une impureté de nitrate à 1383 cm^{-1} .

pour être observées à pression atmosphérique deviennent visibles à une pression de 34 bar.⁶⁵ Comme la contribution de la phase gaz à cette pression est importante, elle a été éliminée par soustraction des spectres de KBr pris sous flux réactionnel H_2/CO_2 aux températures correspondantes. Ceci est justifié par la configuration en flux descendant où la composition en phase gaz du blanc correspond à celle au-dessus de l'échantillon.

Les spectres obtenus avec le catalyseur CuZA, sélectif et actif pour la synthèse de méthanol, en fonction de la pression et de la température sont représentés sur la figure 6.10. Le catalyseur réduit est placé sous flux réactionnel à température ambiante et la pression est augmentée jusqu'à 34 bar. Regardons d'abord le domaine spectral entre 2000 et 900 cm^{-1} . Avec l'augmentation de la pression, une bosse dont le maximum se situe vers $1360\text{--}1350\text{ cm}^{-1}$ apparaît. En augmentant la température, elle se décale et une bande à 1317 cm^{-1} devient clairement visible au-dessus de 140°C . Parallèlement, une bande à 1607 cm^{-1} se développe. Les deux bandes atteignent leur maximum d'intensité à 220°C avant de diminuer à température plus élevée. À partir de 60°C , une bande à 1101 cm^{-1} commence à

65. I. GAUSEMEL, O. ELLESTAD, C. NIELSEN. *Catalysis Letters* **1997**, 45, 129–133.

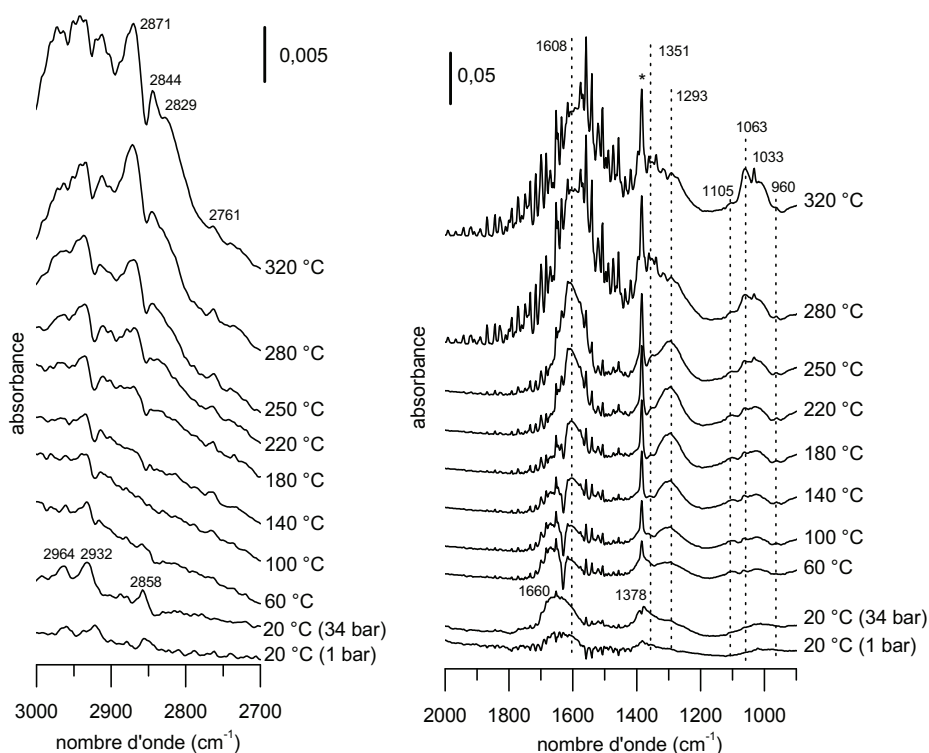


Figure 6.11 Spectres DRIFT du catalyseur A sous flux réactionnel H_2/CO_2 en fonction de la pression et de la température. La bande marquée par un astérisque correspond à une impureté de nitrate à 1383 cm^{-1} .

croître, atteignant son maximum à 220 °C et diminue en intensité aux températures plus élevées. Dès 60 °C , une bande à 1066 cm^{-1} devient à peine visible. À partir de 220 °C , elle fait partie d'un triplet de bandes à 1066 , 1033 et 1011 cm^{-1} , attribué au méthanol en phase gaz.⁶⁶ Pendant la rampe de température, les absorptions fines entre 1900 et 1300 cm^{-1} dues à la formation de vapeur d'eau deviennent plus importantes. La bande fine à 1383 cm^{-1} est causée par la présence d'une impureté de nitrates dans le KBr qui devient visible à cause de la double soustraction de spectres et la faible intensité des autres bandes. Dans la région spectrale des elongations C–H, le bruit est important, limitant les informations qui peuvent en être tirées. C'est pourquoi seules trois bandes à 2873 , 2844 et 2823 cm^{-1} peuvent être identifiées dès 280 °C . Ces bandes et le massif entre 3000 et 2900 cm^{-1} appartiennent au méthanol en phase gaz.⁶⁶

La même étude a été réalisée avec le catalyseur A, présentant une bonne activité pour la réaction inverse du gaz à l'eau mais une mauvaise sélectivité pour le méthanol (figure 6.11). À température ambiante, en augmentant la pression à 34 bar , deux bandes larges autour de 1660 et 1378 cm^{-1} apparaissent. Parallèle-

66. NIST Chemistry Webbook, <http://webbook.nist.gov/chemistry/>.

ment, trois bandes à 2964, 2932 et 2858 cm^{-1} apparaissent. En chauffant, toutes ces bandes diminuent en intensité tandis que de nouvelles bandes commencent à apparaître à 1608, 1293 cm^{-1} et des bandes très faibles à 1105, 1063 et 962 cm^{-1} . Une bande à 1351 cm^{-1} peut être observée dès 140 °C. L'intensité des bandes à 1105 et 962 cm^{-1} ne change pas avec la température, tandis que les bandes à 1608 et 1293 cm^{-1} atteignent leur maximum d'intensité vers 280 °C. Dès 220 °C, des bandes à 1033 et 1011 cm^{-1} apparaissent et augmentent en intensité avec la température ainsi que la bande à 1063 cm^{-1} . Ce triplet, accompagné de bandes à 2871, 2844 et 2829 cm^{-1} , indique avec le massif entre 3000 cm^{-1} et 2900 cm^{-1} la formation de méthanol comme sur CuZA.

Les bandes larges entre 1600 et 1290 cm^{-1} ont été attribuées à des espèces formiates dans des études précédentes *in situ* de la synthèse de méthanol.^{57,58} L'absence des vibrations d'élongation C–H caractéristiques des formiates laisse un doute sur l'attribution de ces bandes aux formiates dans la présente étude. La région spectrale entre 3000 et 2700 cm^{-1} permet l'observation des vibrations du méthanol mais elle peut être opaque pour les vibrations des espèces adsorbées. En même temps, dans le domaine 3400–3000 cm^{-1} (non représenté ici) une large bande dans le domaine des vibrations O–H est observée. Les bandes entre 1600 et 1290 cm^{-1} pourraient alors être dues à des carbonates ou de l'eau adsorbée.

En résumé, par rapport à l'effort technique et de traitement de spectre, les conclusions qui peuvent être tirées de ces expériences sont limitées. La double soustraction de spectres nécessite des spectres de correction pris dans des conditions identiques à celle de la réaction afin d'éviter l'introduction d'artéfacts supplémentaires par les actions correctives. L'utilisation d'une purge efficace et constante dans le temps et de spectres de référence de bonne qualité sont encore une fois soulignés.

Le fait que la production de méthanol a lieu à température élevée est confirmé par l'observation de méthanol en phase gaz. Néanmoins, si les espèces adsorbées peuvent être considérées comme formiates basé sur les résultats de la littérature, le catalyseur CuZA actif et sélectif pour la synthèse de méthanol présente des bandes d'espèces adsorbées moins intenses que le catalyseur non sélectif pour la synthèse de méthanol. En supposant que la sélectivité pour la synthèse de méthanol est corrélée aux espèces de surface observées, il en découle que leur nombre est plus petit sur le catalyseur sélectif car elles sont consommées pendant la réaction de production de méthanol. Afin de vérifier si cette hypothèse peut être soutenue, des tests d'adsorption à pression atmosphérique ont été effectués.

6.4 Tests d'adsorption

L'échantillon dilué à 10 % en masse dans du KBr est placé dans la nacelle de la cellule (masse totale environ 160 mg). Il est réduit sous flux d'hydrogène de 6 mL min^{-1} à 280 °C pendant 12 h avec une rampe de 1 °C min^{-1} . Après réduction, l'échantillon est refroidi à 100 °C min^{-1} avec une rampe de 10 °C min^{-1} sous flux

d'hélium de 3 mL min^{-1} . À 100°C , l'adsorption de la molécule sonde est effectuée en admettant le flux de gaz (10 % de CO_2 dans He) ou en faisant buller de l'hélium à travers un saturateur à température ambiante (dans le cas du méthanol et de l'acide formique). L'adsorption est terminée lorsqu'aucun changement dans les spectres infrarouge n'est observé (après 20 min). Puis, l'échantillon est purgé sous flux d'hélium pendant au moins une heure. Enfin, la désorption est initiée en démarrant la rampe de température de 5°C min^{-1} jusqu'à 400°C .

6.4.1 Échantillons réduits

Les spectres des échantillons réduits sous flux d'He à 100°C sont présentés dans la figure 6.12. Des bandes larges de groupements hydroxyl perturbés sont présentes sur A, ZA, ZZ et ZC. On note la présence de carbonates de volume résiduels qui n'ont pas été décomposés lors de la réduction. Ils se manifestent en tant que bandes faibles et larges autour de $1530\text{--}1540 \text{ cm}^{-1}$, 1420 cm^{-1} et 1330 cm^{-1} sur les catalyseurs classiques et le support ZA.²⁷ Sur le support ZZ et le catalyseur CuZZ, des carbonates sont mis en évidence par les bandes autour de $1540\text{--}1550 \text{ cm}^{-1}$ et

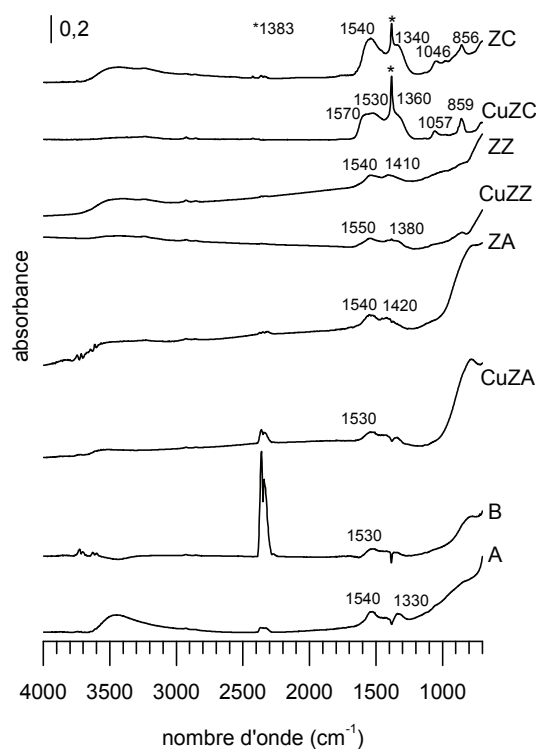


Figure 6.12 Spectres DRIFT des catalyseurs et supports réduits sous flux d'He à 100°C . La bande à 1383 cm^{-1} marquée par un astérisque correspond à l'ion nitrate. La bande intense de CO_2 dans le spectre de B est due à un changement de l'atmosphère dans le chemin optique du spectromètre pendant l'expérience.

1380–1410 cm^{-1} . Sur le support ZC et le catalyseur CuZC, les bandes autour de 1530–1540/1570 cm^{-1} , 1340–1360 cm^{-1} et 856–859 cm^{-1} sont identifiées comme carbonates.⁶⁷ En outre, la bande étroite de l'ion nitrate, marquée par un astérisque dans la figure 6.12, est observée à 1383 cm^{-1} sur les échantillons contenant de la cérine.⁶⁸ Les nitrates résiduels peuvent subsister de la synthèse par coprécipitation à partir d'une solution de nitrates métalliques.⁶⁹

6.4.2 Dioxyde de carbone

Les spectres obtenus après adsorption de CO_2 sur les catalyseurs et supports classiques sont représentés sur la figure 6.13. Sur les spectres de tous les échantillons, deux bandes larges entre 1250 et 1700 cm^{-1} sont visibles. La largeur des bandes et l'application d'une auto-déconvolution de Fourier laissent supposer qu'elles se composent de bandes superposées autour de 1530 et 1350–1340 cm^{-1} avec épaulements autour de 1580 et 1330 cm^{-1} . Comme le signal ne retourne pas à la ligne de base entre les deux bandes, une absorption vers 1468 cm^{-1} doit être présente également. Des bandes très faibles à 1060 et 850 cm^{-1} ne sont pas visibles sur tous les échantillons. Des carbonates bidentés sur ZnO ont été identifiés à 1580 et 1348 cm^{-1} et des carbonates polydentés à 1522 et 1327 cm^{-1} .²⁴ Les bandes vers 1060 et 850 cm^{-1} correspondent également à des vibrations de carbonates. Soumis à une rampe de température, un pic de désorption de dioxyde de carbone est observé entre 155 et 175 °C (courbes représentées dans la figure 7.4, page 157). Prenant en compte la stabilité thermique relativement faible des espèces de surface, il est conclu que principalement des carbonates monodentés et bidentés sont présents sur les échantillons.⁴⁵

Les spectres du catalyseur CuZZ et du support ZZ sont très complexes. Ils sont dominés par des bandes entre 1650–1450 cm^{-1} et 1400–1300 cm^{-1} . Dans le domaine 1650–1450 cm^{-1} , le spectre du CuZZ ne possède pas de maximum net. C'est pourquoi la présence de plusieurs bandes à 1583, 1559 et 1532 cm^{-1} est suggérée. Elles sont épaulées par des bandes à 1632 et 1474 cm^{-1} et une faible absorption à 1690 cm^{-1} . Dans le cas du ZZ, le maximum dans cette zone est à 1595 cm^{-1} , tandis que les autres bandes sont légèrement décalées et la bande à 1559 cm^{-1} faible ou absente. Entre 1400–1300 cm^{-1} , la plus forte absorption est composée de deux bandes proches superposées à 1324 cm^{-1} et 1305 cm^{-1} , épaulées d'une bande à 1400 cm^{-1} dans le cas du CuZZ et à 1400 et 1392 cm^{-1} dans le cas du ZZ.

Deux bandes intenses à 1619/1612 cm^{-1} et à 1290/1274 cm^{-1} sont présentes sur CuZC et ZC. Au milieu entre ces deux bandes se trouve une bande à 1427 cm^{-1} sur CuZC respectivement à 1415 cm^{-1} sur ZC. Des bandes à 1477 et 1353 cm^{-1} sont également présentes sur ZC.

67. F. MEUNIER et al. *Journal of Catalysis* **2007**, 247, 277–287.

68. M. DATURI, C. BINET, J. LAVALLEY. *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique* **1998**, 95, 2048–2060.

69. B. BEMS et al. *Chemistry – A European Journal* **2003**, 9, 2039–2052.

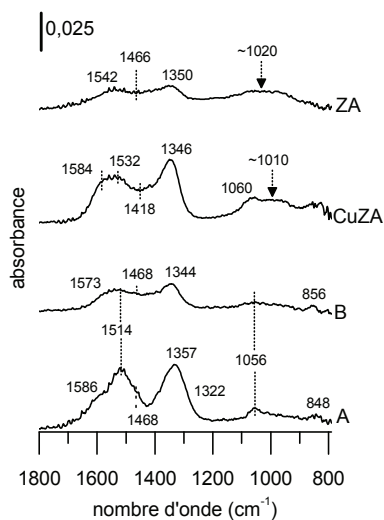


Figure 6.13 Spectres DRIFT après adsorption de CO_2 à 100°C sur les catalyseurs et supports classiques

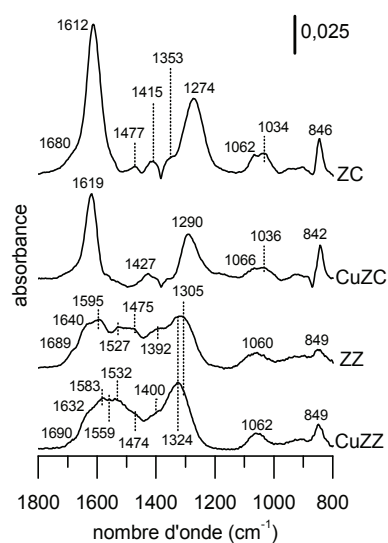


Figure 6.14 Spectres DRIFT après adsorption de CO_2 à 100°C sur les catalyseurs et supports modifiés

Mieux visibles que sur les échantillons de composition classique sont les bandes autour de 1060 et 850 cm^{-1} . Dans le cas de CuZC et ZC, la bande à 1060 cm^{-1} possède un épaulement vers 1035 cm^{-1} .

Prenant en compte leur stabilité thermique (courbes de désorption représentées dans la figure 7.4, page 157), les bandes à $1595\text{--}1532\text{ cm}^{-1}$ et $1305\text{--}1324\text{ cm}^{-1}$ sur CuZZ/ZZ sont attribuées à des carbonates bidentés.^{35,38,40} Ils peuvent être localisés sur ZnO et sur ZrO_2 . Les bandes à 1477 et 1353 cm^{-1} sont attribuées à des carbonates polydentés sur cérine. Elles ne sont pas visibles sur CuZC. Des bandes à 1576 et 1290 cm^{-1} ont été attribuées à des carbonates bidentés sur cérine.³⁵ Une bande à 1290 cm^{-1} est observée sur CuZC, tandis qu'une absorption à 1274 cm^{-1} est présente sur ZC. Les couples de bandes $1619/1290\text{ cm}^{-1}$ sur CuZC et $1612/1274\text{ cm}^{-1}$ sur ZC sont attribués à des carbonates bidentés.

En résumé, des carbonates monodentés et bidentés sont observés après adsorption de CO_2 , avec la présence de carbonates thermiquement plus stables sur cérine. L'intensité des bandes est plus élevée sur les catalyseurs et supports modifiés contenant de la cérine ou de la zirconie que sur les catalyseurs et supports classiques contenant de l'alumine ou de l'oxyde de chrome. Tenant compte du fait que la surface spécifique des échantillons à support modifié est plus faible que celle des catalyseurs classiques, cela suggère que la quantité de CO_2 adsorbé sur les échantillons contenant de la zirconie ou de la cérine est plus importante que sur les autres échantillons. De plus, pour les échantillons contenant de la zirconie ou de la cérine, l'adsorption sur zirconie respectivement cérine est dominante par rapport à l'adsorption sur ZnO.

6.4.3 Acide formique

Une température d'adsorption de 100 °C a été choisie parce qu'elle est supérieure à la température de désorption de l'acide formique faiblement adsorbé et inférieure à la température de décomposition d'espèces formiates chimisorbées.⁷⁰ La surface de l'échantillon a été saturée avec l'acide formique à une pression partielle de 40 mbar, puis une purge à l'hélium pendant au moins 1 h a permis d'éliminer l'acide formique de la phase gaz et la mise à l'équilibre des espèces de surface. La détermination précise de la position des bandes est délicate à cause de la largeur de bandes et de leur superposition dans le domaine de l'empreinte spectrale des carbonates et formiates. Les positions des bandes ont été déterminées par lecture directe aux maxima et en utilisant la dérivée seconde dans le cas d'épaulements.

6.4.3.1 Essai à blanc avec KBr

Un essai à blanc utilisant du KBr à la place de l'échantillon a été effectué afin de vérifier qu'aucune bande d'intensité significative ne soit causée par la dilution des poudres avec le KBr (figure 6.15). Le spectre obtenu après adsorption d'acide formique et purge suivant le même protocole expérimental que pour les échantillons « réels » est tracé dans la figure 6.15b. Il est à comparer avec le spectre observé pendant l'adsorption d'acide formique en présence d'acide formique en phase

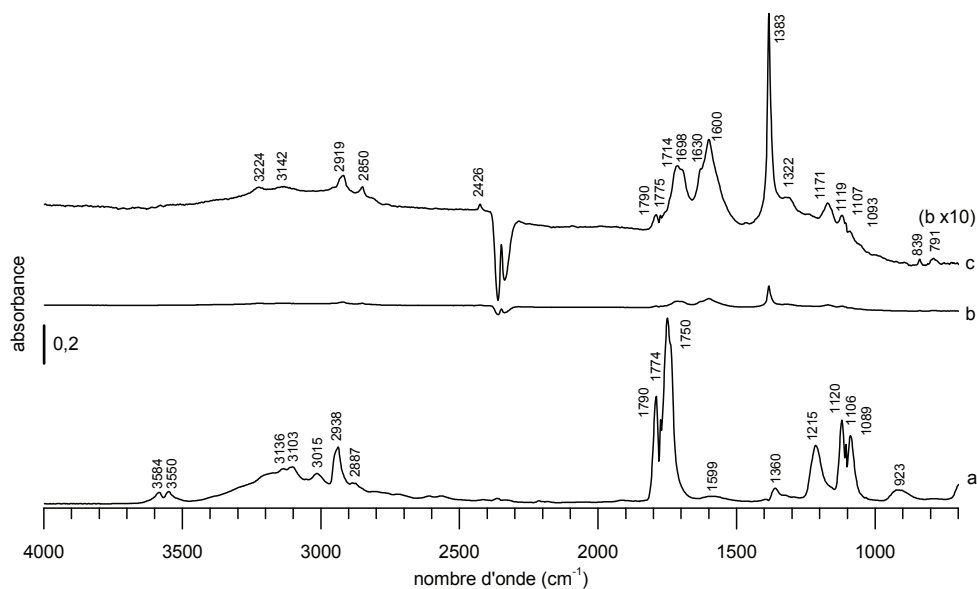


Figure 6.15 Spectres DRIFT à 100 °C d'un blanc avec KBr (a) pendant l'admission d'acide formique, (b) 1 h après admission d'acide formique et purge sous flux d'He, (c) spectre b dont l'échelle d'absorbance a été multipliée par 10.

70. D. E. FEIN, I. E. WACHS. *Journal of Catalysis* **2002**, *210*, 241–254.

gaz qui est présenté dans la figure 6.15a. Comparées à ce spectre, les intensités observées dans la figure 6.15b après la purge sont basses avec une ligne de base presque plate. Il faut multiplier l'échelle de l'absorbance par 10 afin de pouvoir différencier des bandes (figure 6.15c). De la vapeur d'acide formique résiduelle est détectée à 1790, 1775, 1119, 1107, 1093 cm^{-1} . De l'eau adsorbée est indiquée par la bande autour de 1630 cm^{-1} .^{71,72} Les bandes à 1714, 1698, 1600, 1322 cm^{-1} ne correspondent à aucune bande usuellement observée en présence de vapeur d'acide formique (figure 6.15a) ni au formiate de potassium qui pourrait être généré par la réaction d'acide formique avec KBr.^{73,74} Elles pourraient venir de la condensation d'une partie de l'acide sur KBr. Une impureté d'hydrocarbures (2919, 2850 cm^{-1}), présente en absence d'acide formique, et une impureté de nitrate (bande étroite à 1383 cm^{-1}) sont observées.^{75,76} En résumé, une certaine contribution au spectre liée à la dilution par KBr ne peut pas être évitée. En revanche, cette contribution est largement dépassée par l'intensité des bandes liées à l'échantillon, ce qui est mis en évidence par les figures 6.16 et 6.17.

6.4.3.2 Adsorption

Catalyseurs et supports classiques Le premier groupe d'échantillons est composé des catalyseurs pour la réaction du gaz à l'eau, A et B, et du catalyseur de synthèse de méthanol CuZA et son support ZA (figure 6.16). Même indépendamment de leur activité catalytique, les échantillons peuvent être divisés en deux groupes : catalyseurs pour la réaction du gaz à l'eau A et B d'une part (figure 6.16 a et b) et catalyseur de synthèse de méthanol CuZA et support ZA d'autre part (figure 6.16 c et d). Pour les catalyseurs pour la réaction du gaz à l'eau des bandes sont observées dont l'intensité est plus faible et distribuée différemment de celle du catalyseur CuZA et du support ZA (tableau 6.3).

La plupart des bandes sont localisées dans le domaine spectral des élongations C–H (3000–2800 cm^{-1}) et C=O (1700–1200 cm^{-1}). Les bandes C=O sont très intenses. Sur les catalyseurs pour la réaction du gaz à l'eau, les bandes les plus intenses sont à 1617 et 1314 cm^{-1} . Pour les deux catalyseurs, des bandes à 1636 et 1590 cm^{-1} ainsi qu'à 1382 et 1330 cm^{-1} sont détectées. Sur B, on note la présence de bandes étroites supplémentaires à 1394 et 1371 cm^{-1} . Dans le cas des catalyseurs pour la réaction du gaz à l'eau, les bandes dans le domaine des élongations C–H sont moins intenses que pour CuZA et ZA. La bande la plus importante dans ce domaine des catalyseurs pour la réaction du gaz à l'eau est une double bande à 2878 et 2866 cm^{-1} , accompagnée d'absorptions moins intenses autour de 2745 et

71. W. THOMPSON. *Journal of the Chemical Society* **1964**, , 3658–3663.

72. S. H. GORDON et al. *Applied Spectroscopy* **2010**, *64*, 448–457.

73. K. ITO, H. J. BERNSTEIN. *Canadian Journal of Chemistry* **1956**, *34*, 170–178.

74. J. E. CROWELL, J. G. CHEN, J. T. YATES. *The Journal of Chemical Physics* **1986**, *85*, 3111–3122.

75. V. M. MALHOTRA, S. JASTY, R. MU. *Applied Spectroscopy* **1989**, *43*, 638–645.

76. J. M. CHALMERS in *Handbook of Vibrational Spectroscopy*, John Wiley & Sons, **2006**.

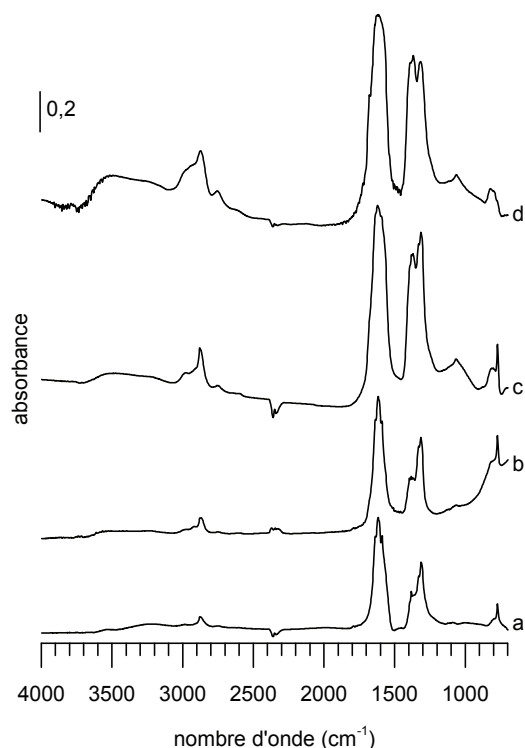


Figure 6.16 Spectres DRIFT après adsorption d'acide formique à 100 °C sur (a) catalyseur A, (b) catalyseur B, (c) catalyseur CuZA, (d) support ZA.

2980 cm^{-1} . Les deux catalyseurs montrent une bande à 772 cm^{-1} , alors que pour B seule une bande à 1068 cm^{-1} est détectée.

Les bandes du catalyseur CuZA et du support ZA sont moins bien définies que celles des catalyseurs pour la réaction du gaz à l'eau et les bandes du support ZA sont généralement plus larges que celles du catalyseur CuZA. Certaines des bandes décrites précédemment sur les catalyseurs de la réaction du gaz à l'eau sont retrouvées ici, c'est pourquoi l'accent sera mis sur les différences entre les deux familles d'échantillons.

Le support ZA et le catalyseur CuZA présentent des bandes d'élongation autour de 3000 et 2755 cm^{-1} en complément des bandes mentionnées auparavant. Dans le domaine de l'élongation C=O on trouve un épaulement large supplémentaire à 1680 cm^{-1} , tandis que la bande à 1590 cm^{-1} est absente dans le cas du support ZA. Le massif de bandes entre 1400 et 1300 cm^{-1} du catalyseur CuZA est caractérisé par des sommets à 1380, 1370, 1330 et 1314 cm^{-1} qui sont entourés d'épaulements à 1398 et 1303 cm^{-1} , tandis que sur le support ZA seulement trois bandes peuvent être différenciées (1390, 1368, 1316 cm^{-1}). Une élongation C—O est présente à 1063 cm^{-1} sur le support ZA et à 1066 cm^{-1} sur le catalyseur CuZA. La bande à 772 cm^{-1} n'est pas détectée sur le support ZA.

Les bandes autour de 2875 cm^{-1} peuvent être attribuées aux vibrations d'élon-

Tableau 6.3 Bandes observées après adsorption d'acide formique à 100 °C sur les catalyseurs et supports classiques

éch.	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{C-H})$	$\nu(\text{C=O}), \nu(\text{C-O})$	$\nu(\text{C=O}), \nu(\text{C-O}), \delta(\text{C-H})$	$\nu(\text{C-O})$	$\delta(\text{OCO})$	
A		2980 vw	1636 vs	1382 s	n.d.	≈800 vw	772 ms
		2916 sh	1617 vs	1330 vs			
		2878 w	1588 vs	1312 vs			
		2866 w	1565 sh				
		2745 vw					
B		2967 vw	1636 vs	1394 s	1068 vw	≈821 vw	772 ms
		2918 sh	1617 vs	1382 s		≈800 vw	
		2877 w	1590 vs	1371 s			
		2868 w		1330 vs			
		2748 vw		1314 vs			
CuZA		(3000) br	1680 br	1398 sh	1066	≈811 w	772 ms
		2980 w	1641 sh	1380 vs		≈803 w	
		(2940) br	1621 vs	1370 vs			
		2916 sh	1590 vs	1330 vs			
		2879 ms	1564 sh	1314 vs			
		2866 sh		1303 sh			
		2755 w					
	2744 w						
ZA		2994 br	1682 sh	1390 vs	1063 w	≈823 w	n.d.
		2944 br	1640 vs	1368 vs		≈800 w	
		2874 w	(1621) vs	1316 vs			
		2754 vw	(1613) vs				
			1566 sh				

vs : très intense, s : intense, ms : moyennement intense, w : faible, vw : très faible, sh : épaulement, br : large, n.d. : non détecté

gation C–H, celles à 2980 et 2740 cm^{-1} à des combinaisons de bandes de l'élongation asymétrique et symétrique O–C–O et la déformation C–H du formiate.²⁶ Les bandes autour de 1570, 1380 et 1370 cm^{-1} sont attribuées respectivement à l'élongation asymétrique O–C–O, la déformation C–H et l'élongation symétrique O–C–O de formiates localisés sur le support (ZnO).^{14,51,53} Un autre type de formiate est associé aux bandes autour de 1640 et 1320–1314 cm^{-1} .²⁷ La bande à 772 cm^{-1} correspond à la déformation O–C–O de l'ion formiate.^{73,74}

La bande autour de 1066–1062 cm^{-1} est proche de l'élongation C–O des espèces méthoxy qui ont été identifiées sur ZnO pour un catalyseur Au/ZnO.⁵¹ L'attribution des bandes aux espèces méthoxy n'est pas sans ambiguïté, car d'autres valeurs données pour ces espèces sont 1080 cm^{-1} ou dans une autre étude 1076 cm^{-1} , avec des épaulements à 1058 et 1040 cm^{-1} correspondant à des espèces méthoxy liées différemment à la surface.²⁷ Les espèces méthoxy sur ZnAl_2O_4 ont été observées à 1095 cm^{-1} .²⁸ Des indices supplémentaires peuvent être obtenus d'une bande large autour de 2600 cm^{-1} , présente sur ZA et CuZA. Elle a été identifiée comme bande de combinaison entre les modes de balancement et de déformation d'espèces méthoxy adsorbées sur alumine⁴⁹. L'élongation C–H asymétrique est difficile à observer, mais elle est visible en tant qu'épaulement sur ZA et CuZA. L'élongation symétrique à 2820 cm^{-1} n'est pas directement observée et est probablement masquée par l'absorption C–H forte des formiates. Des espèces méthoxy sur Cu, par contre, devraient exposer des bandes C–H à 2901, 2861, 2787 cm^{-1} et une bande C–H à 990 cm^{-1} . Ces bandes ne sont pas observées sur les échantillons après l'adsorption.²⁷ Par conséquent, à cause de la ressemblance entre le spectre de CuZA et de ZA, il est conclu que l'adsorption d'acide formique se fait sur le support.

La présence de bandes carbonates dans le massif de bandes ne peut pas être exclue, mais à cause du nombre d'autres bandes présentes, une attribution semble douteuse. En revanche, des hydrogénocarbonates ne sont pas observés : absence de la bande étroite caractéristique $\delta(\text{O–H})$ autour de 1200 cm^{-1} .⁴⁵

Catalyseurs et supports modifiés Les échantillons contenant ZrO_2 ou CeO_2 présentent plus de bandes, d'une intensité plus élevée et d'une forme mieux définie que les échantillons de composition classique (figure 6.17). Surtout, les bandes dans le domaine de l'élongation C–H sont plus prononcées que les bandes dans le domaine de l'empreinte spectrale du C=O comparées aux catalyseurs classiques. Bien que l'information quantitative des spectres DRIFT soit limitée, cette intensité élevée peut signifier une meilleure adsorption de la molécule sonde, tandis que la forme mieux définie des bandes suggère des sites d'adsorption moins hétérogènes que sur les échantillons classiques.

Dans le groupe des échantillons à support modifié, les supports ZZ (figure 6.17b) et ZC (figure 6.17d) présentent des bandes plus nombreuses et plus intenses que les catalyseurs correspondants au cuivre, CuZZ (figure 6.17a) et CuZC (figure 6.17c). Ceci indique une meilleure réactivité grâce à la présence du

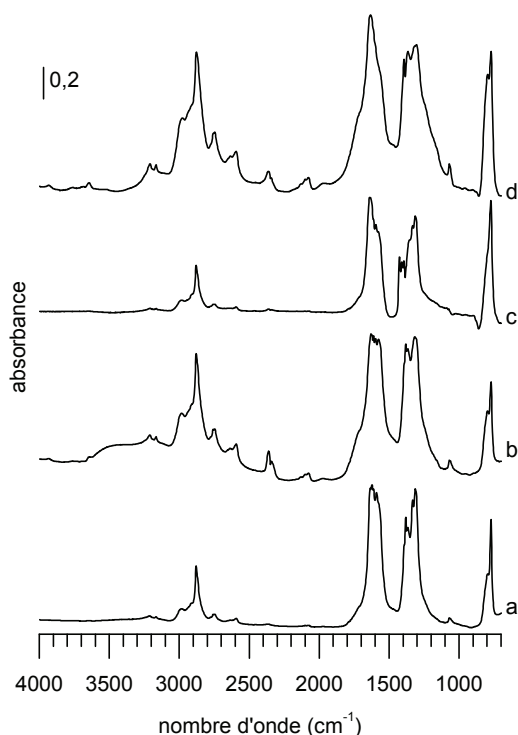


Figure 6.17 Spectres DRIFT après adsorption d'acide formique à 100 °C sur (a) catalyseur CuZZ, (b) support ZZ, (c) catalyseur CuZC, (d) support ZC.

cuivre qui favorise la transformation des espèces adsorbées. Bien que les spectres paraissent globalement similaires, ils sont différents en intensité et en détails.

Deux faibles bandes au-dessus de 3000 cm^{-1} sont communes à tous les supports et catalyseurs modifiés. Localisées à 3210 et 3166 cm^{-1} , elles sont plus ou moins visibles en fonction de l'échantillon. Dans le domaine des elongations C–H, les bandes rencontrées sur les quatre premiers échantillons sont également présentes. Des bandes supplémentaires apparaissent à 2779 et 2757 cm^{-1} comme à 2656 , 2634 et 2592 cm^{-1} . Une différence notable par rapport aux supports et catalyseurs classiques est un groupe de bandes autour de 2100 cm^{-1} à 2130 , 2100 et 2076 cm^{-1} qui est encore une fois plus ou moins visible en fonction de l'échantillon. Une bande d'absorption large autour de 1970 cm^{-1} n'est détectée que sur CuZZ et CuZC. La plupart des bandes dans le massif entre 1700 et 1200 cm^{-1} détectées sur les échantillons classiques sont également présentes sur les catalyseurs modifiés. Par contre, il existe des différences en ce qui concerne la forme des bandes, leur intensité relative et la position. Une bande supplémentaire à 1575 cm^{-1} est présente sur ZZ et CuZC, tandis que des bandes étroites supplémentaires à 1426 et 1575 cm^{-1} ne sont présentes que sur CuZC. Comme c'était le cas avant, les bandes à 1590 , 1381 et 1332 cm^{-1} ne sont présentes que sur les échantillons contenant du cuivre. Sur tous les échantillons sauf CuZC une bande faible à 1070 cm^{-1} est

présente avec un léger épaulement à 1063 cm^{-1} pour ZC. Une absorption forte et étroite à 772 cm^{-1} est présente sur tous les échantillons et accompagnée d'un épaulement large autour de 800 cm^{-1} .

Dans les spectres des quatre échantillons représentés sur la figure 6.17, la bande étroite à 772 cm^{-1} , attribuée précédemment à la déformation O—C—O des formiates est retrouvée avec un épaulement à 797 cm^{-1} . Un élément commun est également la bande à 1070 cm^{-1} , sauf pour CuZC (figure 6.17). Dans le cas des échantillons contenant de la zircone, cette bande a été attribuée à l'élongation C—O des espèces méthoxy sur Zr^{4+} .³⁴ Un épaulement à 1063 cm^{-1} correspond à un méthoxy sur ZnO, comme avant. Du CO_2 adsorbé est à l'origine de la bande à 2359 cm^{-1} . Dans le domaine au-dessus de 3000 cm^{-1} , deux bandes étroites à 3209 et 3166 cm^{-1} sont remarquables. EDWARDS et al. ont observé une bande à 3250 cm^{-1} sur des catalyseurs CuO/ZnO et l'ont attribuée à l'élongation O—H.¹³ Comme les échantillons ici ont été préparés à partir de solutions de nitrates, ces bandes sont mieux attribuées à des élongations N—H. En effet, des nitrates résiduels ont pu être réduits par l'acide formique en N—H de surface.^{77,78}

Les pieds de bandes dans le massif entre 1800 et 1200 cm^{-1} sont élargis par des épaulements, mais il est difficile de leur attribuer des nombres d'onde précis. Les épaulements se trouvent autour de 1720 et 1230 cm^{-1} sur le support ZZ, autour de 1710 et 1240 cm^{-1} sur le support ZC et pourraient être expliqués par la formation de carbonates de type organique.⁷⁹

Les bandes à 2879 , 1577 , 1394 , 1366 cm^{-1} sont attribuées, comme avant, aux bandes correspondant à des formiates sur ZnO. Les autres bandes sont plus difficiles à attribuer. Basé sur la forme aiguë des bandes et la position des nombres d'onde, il peut être raisonné qu'il s'agit de formiates présents sur différents sites d'adsorption qui donnent lieu à des bandes décalées. Les bandes à 1555 et 1300 cm^{-1} sont attribuées à des carbonates bidentés sur ZrO_2 et peuvent donner une contribution à la bande à 1063 cm^{-1} .⁷⁹ D'autres bandes de carbonates sont susceptibles d'être superposées aux bandes des formiates.

L'origine des bandes entre 2170 et 2070 cm^{-1} n'est pas claire. Dans le domaine des nombres d'onde autour de 2100 cm^{-1} , du CO adsorbé sur des surfaces métalliques réduites est habituellement détecté. Comme ces bandes sont également présentes en absence de Cu, elles ne peuvent pas correspondre à du CO adsorbé sur Cu qui produit des bandes entre 2115 et 2060 cm^{-1} s'il s'agit de monocarbonyles.^{80,81} Les bandes pourraient correspondre à une harmonique d'une élongation C—O d'espèces méthoxy.⁸²

77. K. I. HADJIIVANOV. *Catalysis Reviews – Science and Engineering* **2000**, 42, 71–144.

78. J. C. FANNING. *Coordination Chemistry Reviews* **2000**, 199, 159–179.

79. J. KONDO et al. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1* **1988**, 84, 511–519.

80. Z. LIU et al. *Langmuir* **2011**, 27, 4728–4733.

81. N.-Y. TOPSØE, H. TOPSØE. *Journal of Molecular Catalysis* **1999**, 141, 95–105.

82. B. SEXTON, A. HUGHES, N. AVERY. *Surface Science* **1985**, 155, 366–386.

Tableau 6.4 Bandes observées après adsorption d'acide formique à 100 °C sur les catalyseurs et supports modifiés

éch.	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{C-H})$	$\nu(\text{C=O}), \nu(\text{C-O})$	$\nu(\text{C=O}), \nu(\text{C-O}), \delta(\text{C-H})$	$\nu(\text{C-O})$	$\delta(\text{C-O})$		
ZZ	3209 w	2983 ms	2130 w	1644) sh	(1395) sh	1070 w	797 ms	772 s
	3166 w	(2940) sh	2100 w	1630 vs	1381 vs			
		(2915) sh	2076 w	1611 vs	1366 vs			
		2879 s	≈1970 br	1597 vs	1318 vs			
		(2778) sh		1575 vs	(1300) sh			
		2757 w		(1560) sh				
		2746 w						
		(2656) sh						
		2635 w						
		2592 w						
		CuZZ	3210 vw	2981 w	(2129) vw			
3167 vw	2938) sh		2100 vw	1623 vs	1381 s			
	2914) sh		2075 vw	1610 vs	1366 s			
	2879 ms			1590 vs	1332 vs			
	(2779) sh			(1560) sh	1313 vs			
	2758 w				1303 sh			
	2746 w							
	(2656) sh							
	2635 w							
	2592 w							
	ZC		3209 w	2977 ms	2129 w			
3166 w		(2937) sh	2100 w	1626 sh	1366 vs	1063 sh		
		(2914) sh	2076 w	1611 sh	1321 sh			
		2878 s	≈1969 w	1596 sh	1304 vs			
		2747 w		1555 sh				
		(2656) sh		1534 sh				
		2634 w						
		2593 w						
CuZC	3208 vw	2980 w	2102 vw	1643 vs	1426 s	n.d.	≈800 sh	773 vs
	3165 vw	(2945) sh	2075 vw	1625 sh	1409 s			
		(2914) sh		1610 vs	1394 s			
		2879 ms		1595 vs	(1377) sh			
		2778 vw		1575 vs	1365–55 sh			
		2757 w		1559 sh	1334 vs			
		2747 w			1314 vs			
		2592 w			1304 sh			

vs : très intense, s : intense, ms : moyennement intense, w : faible, vw : très faible, sh : épaulement, br : large, n.d. : non détecté

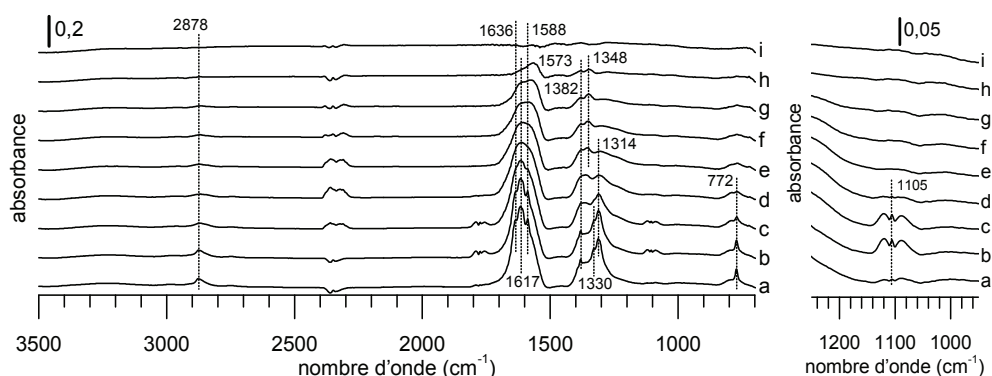


Figure 6.18 TPD d'acide formique du catalyseur A sous flux d'He suivie par DRIFTS (a) 100 °C, (b) 150 °C, (c) 200 °C, (d) 225 °C, (e) 250 °C, (f) 275 °C, (g) 300 °C, (h) 350 °C, (i) 400 °C.

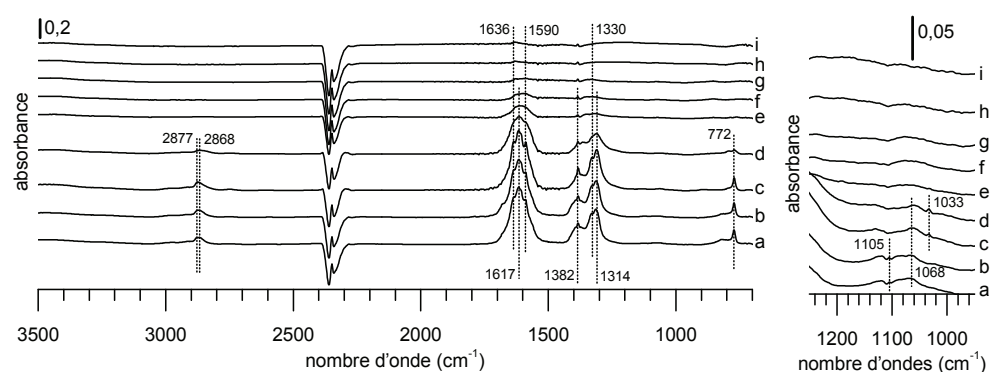


Figure 6.19 TPD d'acide formique du catalyseur B sous flux d'He suivie par DRIFTS (a) 100 °C, (b) 150 °C, (c) 200 °C, (d) 225 °C, (e) 250 °C, (f) 275 °C, (g) 300 °C, (h) 350 °C, (i) 400 °C.

6.4.3.3 Désorption

Après l'adsorption d'acide formique, les échantillons ont été purgés sous flux d'He jusqu'à la disparition des bandes d'acide formique en phase gaz. Ensuite, ils ont été chauffés sous flux d'He de 100 à 400 °C avec une rampe de 5 °C min⁻¹. Les spectres infrarouge des TPD sont représentés sur les figures 6.18 à 6.25.

Les produits de désorption gazeux ont été identifiés, même en quantité minimale, par infrarouge en utilisant les nombres d'onde caractéristiques de leur bandes les plus intenses : méthanol (1059, 1033, 1009 cm⁻¹), monoxyde de carbone (branches P et R autour de la fréquence centrale de 2145 cm⁻¹), dioxyde de carbone (2360, 2345 cm⁻¹), acide formique (1790, 1775, 1752, 1119, 1105, 1089 cm⁻¹) et formiate de méthyle (1768, 1753, 1742, 1221, 1209, 1193, 1184, 1171, 1156 cm⁻¹).^{17,50,83} Du formaldéhyde n'a pas été détecté. Les températures de désorption obtenues à partir des spectres infrarouge pour différents produits sont listées dans le tableau 6.5.

83. M. BOWKER et al. *Surface Science* **1996**, 349, 97–110.

6.4. Tests d'adsorption

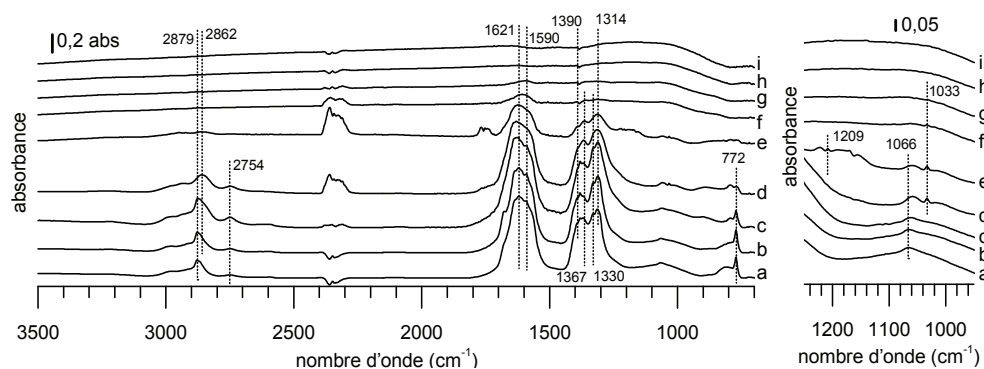


Figure 6.20 TPD d'acide formique du catalyseur CuZA sous flux d'He suivie par DRIFTS (a) 100 °C, (b) 150 °C, (c) 200 °C, (d) 225 °C, (e) 250 °C, (f) 275 °C, (g) 300 °C, (h) 350 °C, (i) 400 °C.

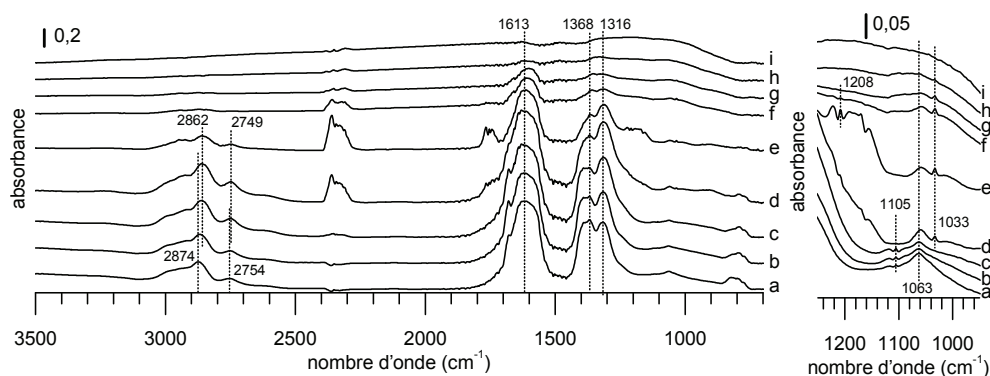


Figure 6.21 TPD d'acide formique du support ZA sous flux d'He suivie par DRIFTS (a) 100 °C, (b) 150 °C, (c) 200 °C, (d) 225 °C, (e) 250 °C, (f) 275 °C, (g) 300 °C, (h) 350 °C, (i) 400 °C.

Alors qu'il y a des différences dans les détails, les séries de spectres infrarouge pendant la rampe de température se ressemblent, avec une exception notable : le comportement du catalyseur A est différent de celui des autres catalyseurs. Pour le catalyseur A, la désorption commence à une température peu au-dessus de 100 °C, mais les intensités de bande des espèces adsorbées ne baissent que lentement (figure 6.18). Pour les autres échantillons, les intensités de bande des espèces adsorbées restent stables jusqu'à une température limite, puis disparaissent dans une gamme de température étroite (figures 6.19 à 6.25).

Sur le catalyseur A pour la réaction du gaz à l'eau, les seuls produits de désorption thermique observés par infrarouge sont l'acide formique en premier, puis du CO₂ et du CO. Pendant la rampe de température, les intensités de bande des formiates initialement formés diminuent et les bandes sont déplacées (1566, 1380, 1352 cm⁻¹) ce qui indique la formation intermédiaire d'un formiate sur Cu. Sur le catalyseur B pour la réaction du gaz à l'eau, les signaux des produits de désorption sont faibles. D'abord, de l'acide formique désorbe, suivi plus tard par la désorption de CO₂, CO et méthanol. Sur le support ZA et le catalyseur CuZA,

6. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE EN RÉFLEXION DIFFUSE

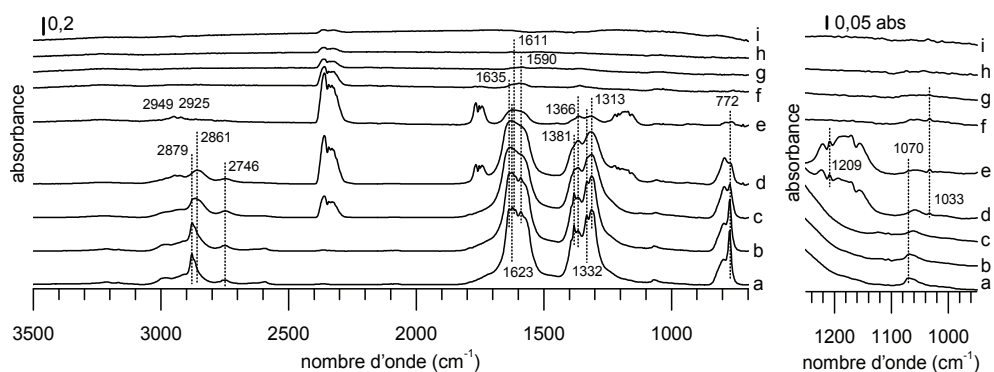


Figure 6.22 TPD d'acide formique du catalyseur CuZZ sous flux d'He suivie par DRIFTS (a) 100 °C, (b) 150 °C, (c) 200 °C, (d) 225 °C, (e) 250 °C, (f) 275 °C, (g) 300 °C, (h) 350 °C, (i) 400 °C.

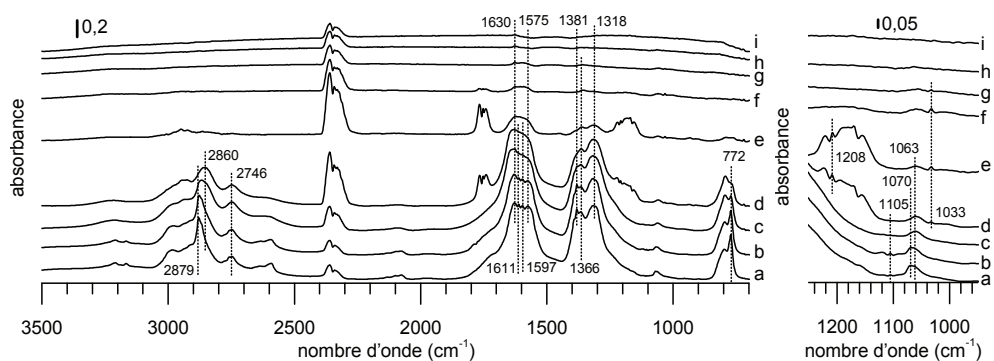


Figure 6.23 TPD d'acide formique du support ZZ sous flux d'He suivie par DRIFTS (a) 100 °C, (b) 150 °C, (c) 200 °C, (d) 225 °C, (e) 250 °C, (f) 275 °C, (g) 300 °C, (h) 350 °C, (i) 400 °C.

les espèces formiates restent inchangées pendant l'apparition d'acide formique. Ensuite, il y a dégagement de CO_2 , de formiate de méthyle et de méthanol. Le dégagement de CO_2 atteint son maximum lorsque la vitesse de disparition des formiates est maximale et cela coïncide avec le dégagement simultané de méthanol, formiate de méthyle et de CO. Finalement, toutes les bandes de surface et de la phase gaz diminuent en intensité jusqu'à la ligne de base. Il est à noter qu'aucun dégagement de formiate de méthyle n'a été observé sur les catalyseurs A et B pour la réaction du gaz à l'eau.

Sur les supports ZZ et ZC, la décomposition des formiates conduit au dégagement simultané de CO_2 et de formiate de méthyle, tandis que le méthanol désorbe à une température légèrement plus élevée. Les observations sont similaires pour les catalyseurs CuZZ et CuZC, avec dégagement de CO jusqu'à des températures plus élevées. Aucun dégagement d'acide formique n'est observé sur ZC et CuZC. Dans le cas du CuZC, le méthanol et le monoxyde de carbone sont à peine détectés à cause du rapport signal/bruit défavorable et le changement important de la ligne de base pendant la rampe de température. Les bandes négatives de carbonates

6.4. Tests d'adsorption

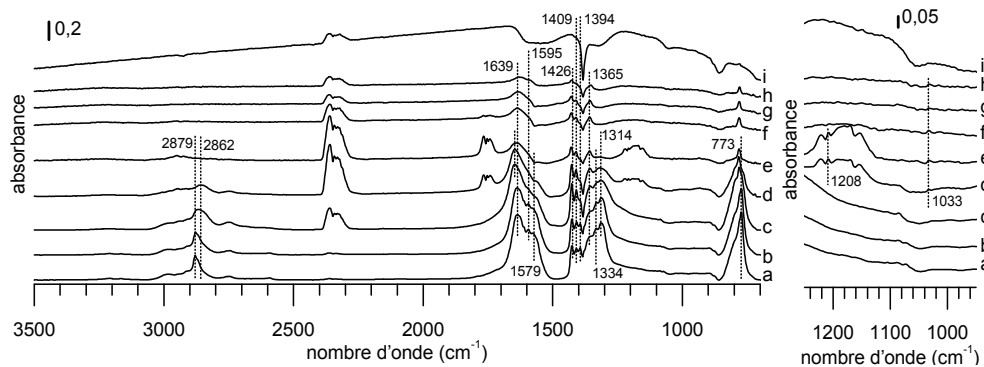


Figure 6.24 TPD d'acide formique du catalyseur CuZC sous flux d'He suivie par DRIFTS (a) 100 °C, (b) 150 °C, (c) 200 °C, (d) 225 °C, (e) 250 °C, (f) 275 °C, (g) 300 °C, (h) 350 °C, (i) 400 °C.

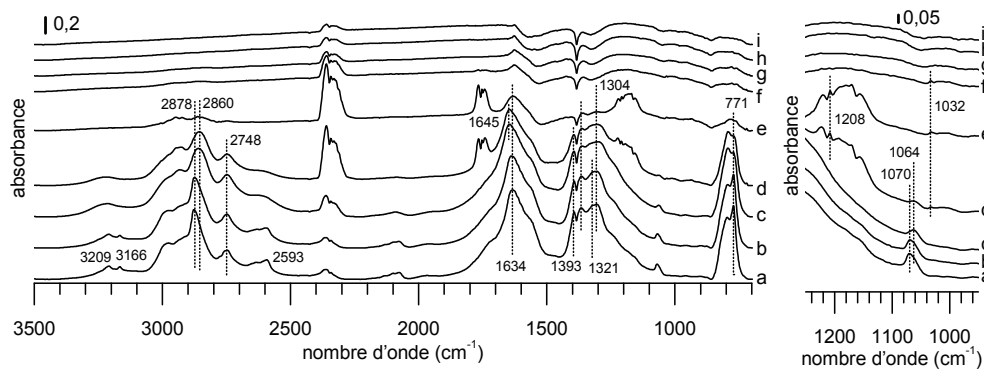


Figure 6.25 TPD d'acide formique du support ZC sous flux d'He suivie par DRIFTS (a) 100 °C, (b) 150 °C, (c) 200 °C, (d) 225 °C, (e) 250 °C, (f) 275 °C, (g) 300 °C, (h) 350 °C, (i) 400 °C.

qui apparaissent à la fin de la rampe vers 400 °C sont plus prononcées pour les échantillons contenant de la cérine que ceux contenant de la zircone. Ceci indique la décomposition de carbonates de cœur qui n'ont pas été éliminés pendant le prétraitement réducteur à 280 °C. Les températures du maximum de désorption à partir des spectres infrarouge se situent dans une gamme étroite autour de 240 °C pour le formiate de méthyle et le CO₂, tandis que le maximum pour le méthanol est décalé de 220 °C vers des températures plus élevées en passant de B, ZA et CuZA aux échantillons contenant de la cérine ou de la zircone.

L'évolution de la phase gaz suivie par spectrométrie de masse (MS) est présentée dans les figures 6.26 à 6.29. La spectrométrie de masse a permis de détecter les gaz CO₂ (m/z 44) et CO (m/z 28) ainsi que H₂ (m/z 2) qui ne peut pas être détecté par infrarouge. Les températures correspondant au maximum de concentration d'espèces gazeuses observées par MS ne sont pas identiques à celles observées par infrarouge. Cette différence s'explique par le fait que le faisceau infrarouge détecte au début du lit catalytique alors que le spectromètre de masse voit l'effluent de la cellule de mesure et est connecté par du tube supplémentaire. Les profils de

6. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE EN RÉFLEXION DIFFUSE

Tableau 6.5 Températures de désorption de différents produits observés par DRIFTS

éch.	température de désorption (°C)											
	acide formique			méthanol			formiate de méthyle			CO ₂		
	début	max.	fin	début	max.	fin	début	max.	fin	début	max.	fin
A	100	180	210		n.d.			n.d.		140	230	320
B	100	130	190	190	220	240		n.d.		150	240	300
ZA	100	125/200	210	210	240	320	220	240	280	190	240	300
CuZA	150	200	220	210	230	280	220	240	270	170	250	300
ZZ	120	170	200	210	270	310	200	240	280	170	245	300
CuZZ	100	160–200	205	210	260	290	205	240	280	160	240	330
ZC		n.d.		220	250–270	280	200	240	280	160	240	310
CuZC		n.d.		220	(large)	280	215	240	280	160	240	300

n.d. : produit non détecté

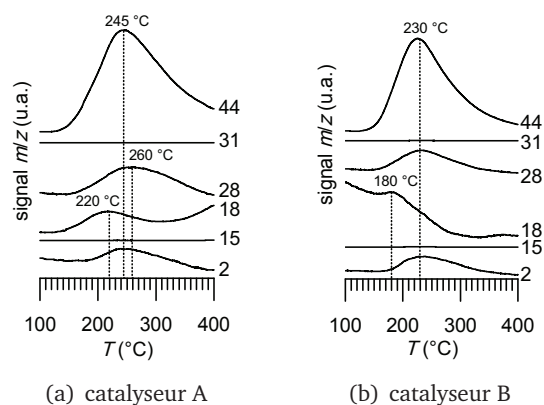


Figure 6.26 Tracés MS de la désorption d'acide formique

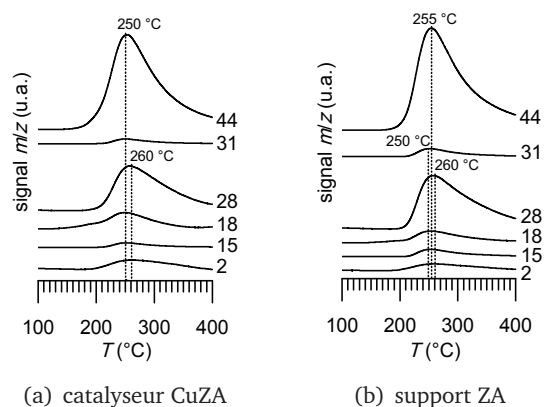


Figure 6.27 Tracés MS de la désorption d'acide formique

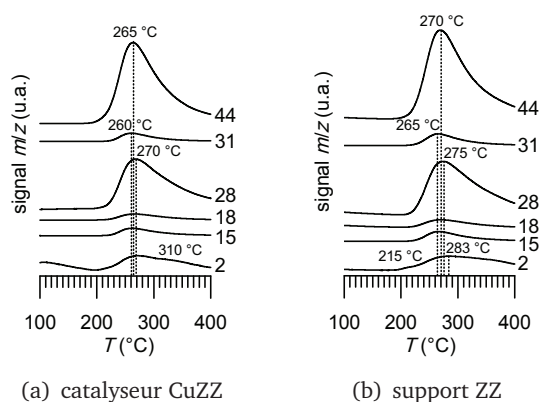


Figure 6.28 Tracés MS de la désorption d'acide formique

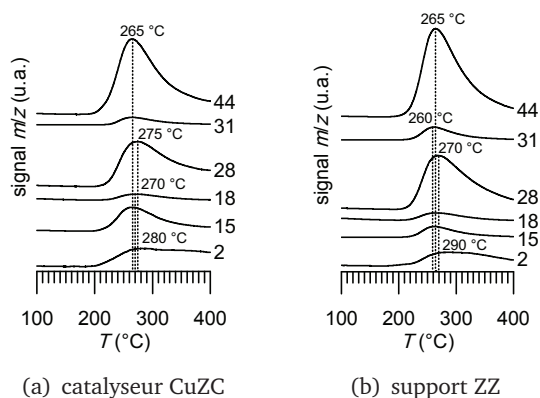


Figure 6.29 Tracés MS de la désorption d'acide formique

TPD confirment la différence entre le catalyseur A (figure 6.26(a)) et les autres échantillons (figure 6.26(b) et figures 6.27 à 6.29). Pour le catalyseur A, les profils des différentes masses montrent un pic qui indique la décomposition des formiates de surface par le dégagement simultané de CO_2 (m/z 44 et 28) et de H_2 (m/z 2). La température du maximum du signal m/z 28 ne coïncide pas exactement avec le maximum du m/z 44, il est légèrement décalé à une température plus élevée, ce qui montre une contribution de CO au signal m/z 28. La température du maximum de décomposition la moins élevée de 230 °C est observée sur le catalyseur B (figure 6.26(b)), tandis que sur A la température du maximum de décomposition est de 245 °C, mais avec une largeur de pic plus élevée (figure 6.26(a)). Les températures du maximum de décomposition sont plus élevées sur CuZA (250 °C, figure 6.27(a)) et ZA (255 °C, figure 6.27) où la présence de Cu baisse légèrement la température de décomposition. La plus grande stabilité thermique des formiates est observée avec les échantillons contenant de la zircone ou de la cérine. La

température du maximum de décomposition est autour de 265–270 °C pour tous les échantillons (Figures 6.28 et 6.29). Les températures de décomposition de formiates de surface données par la littérature sont 230 °C pour Al_2O_3 , 246 °C pour ZrO_2 , 261 °C pour ZnO et 280 °C pour CeO_2 .⁷⁰ En comparaison, les échantillons de cette étude ne suivent pas la même tendance si l'on essaie de relier les températures de décomposition à la composition de l'échantillon.

6.4.3.4 Discussion

Un débat récurrent de la littérature tourne autour de la question si des expériences d'adsorption sont pertinentes par rapport au mécanisme de la réaction sous les conditions réactionnelles et si les espèces observées sont réellement des intermédiaires impliqués dans la réaction ou seulement des espèces spectatrices. D'un côté, les vrais intermédiaires sont difficiles à détecter parce qu'ils sont consommés pendant la réaction et le nombre des sites actifs peut être faible.⁸⁴ D'un autre côté, des espèces qui sont présentes sur une variété de sites de surface peuvent être localisées dans des domaines de réactivité différente selon leur distance par rapport aux sites actifs. Les espèces proches de ces sites peuvent être transformées en espèces actives.^{67,85} Les formiates ont été suggérés par plusieurs auteurs comme espèces de surface importantes pour la réaction de synthèse de méthanol. Pour la synthèse de méthanol sous conditions industrielles à une pression totale de 50 bar, un taux de couverture de 7 % pour les formiates a été calculé à partir d'un modèle microcinétique.⁸⁶ Il a été observé que les formiates de surfaces sont convertis en méthanol et réagissent avec des espèces méthoxy en formiate de méthyle sur ZnO et ZrO_2 en présence d'hydrogène après adsorption de CO_2 .^{85,87} Il est connu que ZnO seul est actif pour la synthèse de méthanol, car les premiers catalyseurs commerciaux étaient basés sur du ZnO sur un support Cr_2O_3 sans ajout de cuivre.⁸⁸

Il ne peut pas être prouvé par les présentes expériences d'adsorption que les espèces de surface observées ici sont les vrais intermédiaires de la réaction de synthèse de méthanol. Il s'agit plutôt de trouver une corrélation entre les observations en adsorption/désorption et la performance des catalyseurs en test catalytique. Basée sur les résultats de la littérature, l'hypothèse que les formiates sont des espèces intermédiaires dans la réaction est acceptée. Le but de ces expériences est alors de servir d'outil de caractérisation afin de pouvoir révéler les différences qui existent entre les échantillons après adsorption d'acide formique et la rampe de désorption et qui pourraient expliquer leur activité catalytique différente.

Sur la base des expériences d'adsorption/désorption, une explication des observations est proposée. Par adsorption d'acide formique à 100 °C, des formiates

84. A. VIMONT, F. THIBAUT-STARZYK, M. DATURI. *Chemical Society Reviews* **2010**, *39*, 4928–4950.

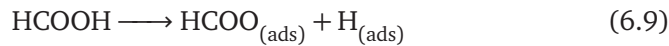
85. R. BURCH, S. GOLUNSKI, M. SPENCER. *Catalysis Letters* **1990**, *5*, 55–60.

86. T. S. ASKGAARD et al. *Journal of Catalysis* **1995**, *156*, 229–242.

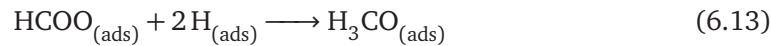
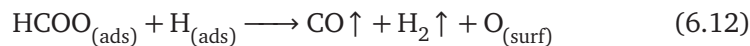
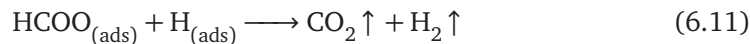
87. M.-Y. HE, J. M. WHITE, J. G. EKERDT. *Journal of Molecular Catalysis* **1985**, *30*, 415–430.

88. H. DREYFUS, « Manufacture of methyl alcohol », US 1868096, **1932**.

de surface sont formés, comme cela est attendu à partir de (6.9) pour des surfaces métalliques ou de (6.10) pour des oxydes métalliques.



Or, en fonction de la nature de l'échantillon, d'autres réactions ont lieu pendant la mise en équilibre de la surface sous purge d'He. Une partie des formiates se recombine avec de l'hydrogène adsorbé et forment du CO_2 et H_2 (6.11). Ils peuvent également se décomposer selon une deuxième voie en dégageant du CO et en laissant un oxygène à la surface (6.12). En fonction de la composition de l'échantillon, les formiates sont transformés en espèces méthoxy à des températures différentes (6.13) qui sont finalement transformées en méthanol (6.14). Comme les échantillons sont chauffés sous flux d'He, l'hydrogène consommé pour l'hydrogénation provient de l'adsorption d'acide formique. Il n'y a donc pas assez d'hydrogène disponible pour transformer tous les formiates en espèces méthoxy. Puisque les espèces formiates et méthoxy sont présentes à la surface en même temps, le produit mixte formiate de méthyle est obtenu (6.15).



Sur les catalyseurs pour la réaction du gaz à l'eau, peu d'espèces méthoxy sont observées à 100 °C et la majorité de la production de méthanol a lieu en-dessous de 200 °C. Cette température est inférieure à la température typique de la synthèse de méthanol (200 à plus de 260 °C). La stabilité des espèces méthoxy sur ces catalyseurs comme précurseur immédiat du méthanol semble trop faible pour produire des quantités significatives de méthanol à la température typique de réaction, à laquelle la cinétique serait assez rapide. Par conséquent, les formiates se décomposent avant qu'ils ne puissent être convertis en espèces méthoxy.

La meilleure performance du catalyseur de synthèse de méthanol CuZA par rapport aux catalyseurs pour la réaction du gaz à l'eau peut être expliquée par une meilleure stabilité des espèces méthoxy générées à partir des formiates sur ce type de catalyseur. Cela conduit à la présence simultanée de formiates et de méthoxy dans le domaine de température intéressant et à la formation du produit mixte formiate de méthyle. Les formiates sur Cu se décomposent autour de 170 °C. Les formiates ici sont formés sur le support. Comme leur stabilité est plus élevée que celle des formiates sur Cu, alors à la température à laquelle la transformation a lieu, si les formiates sur Cu sont formés, ils sont supposés réagir rapidement. En

conséquence, leur concentration de surface est faible et ils ne peuvent pas être détectés.

Sur les supports modifiés, en plus de formiates, des carbonates sont présents en-dessous des bandes de formiates et responsables de l'élargissement de bandes. Ils peuvent être générés par une réaction en sens inverse, la réaction effective étant le remplacement d'un atome d'hydrogène dans le formiate pour un atome d'oxygène (6.16).⁴¹ L'équation n'est pas une proposition de mécanisme, elle sert à illustrer l'idée.



En résumé, il a été montré que certains des intermédiaires postulés pour la synthèse de méthanol peuvent être observés après adsorption d'acide formique et qu'il est possible de générer tant les produits que les réactifs de la réaction de synthèse de méthanol à partir des formiates adsorbés. Prenant en compte que, sous les conditions de la rampe de température, presque aucune désorption d'acide formique n'a lieu, mais à la place la formation du produit mixte formiate de méthyle et du produit souhaité méthanol est observée, la performance supérieure des catalyseurs de méthanol est mise en évidence.

6.4.4 Méthanol

Comme pour l'acide formique, l'adsorption de méthanol a été effectuée à 100 °C et une pression partielle de 100 mbar sur les différents échantillons suivie d'une purge sous flux d'He pendant au moins 1 h. Les spectres enregistrés après la purge sont représentés sur la figure 6.30 pour les catalyseurs et supports classiques et sur la figure 6.31 pour les catalyseurs et supports modifiés. Une liste des bandes est établie dans le tableau 6.6. Par rapport aux spectres obtenus avec l'acide formique, les bandes d'absorption des espèces adsorbées après l'adsorption de méthanol sont moins intenses et moins larges, à l'exception du support ZC.

Sur tous les catalyseurs et supports classiques, des bandes autour de 2880 et 2745 cm⁻¹ et deux couples de bandes autour de 1640 et 1320 cm⁻¹ ainsi qu'à 1590 et 1370 cm⁻¹ sont observées. Ces bandes sont attribuées à deux types de formiates sur support (ZnO), tandis que la bande à 1390 cm⁻¹ sur B, CuZA et ZA est indicative d'un troisième type de formiates.^{27,89} Sur le catalyseur A, les bandes à 2923, 2847 et 1347 cm⁻¹ peuvent en outre être attribuées à des formiates sur Cu. La bande à 772 cm⁻¹ correspond à la vibration de déformation $\delta(\text{O-C-O})$ du formiate. Les bandes autour de 1060, 1030 et 1007 cm⁻¹ sont très faibles et probablement dues à du méthanol résiduel. Sur CuZA et ZA, les bandes faibles vers 1097 cm⁻¹ peuvent être alternativement attribuées à des espèces méthoxy sur support ou à la formation d'acide formique. La faible intensité des bandes ne permet pas de conclusion définitive.

Sur les catalyseurs et supports modifiés, les bandes vers 2880, 2750–2740, 1650–1630, 1580–1574, 1367 et 1318 cm⁻¹ sont attribuées comme avant aux

89. G. BUSCA et al. *Catalysis Today* **2009**, 143, 2–8.

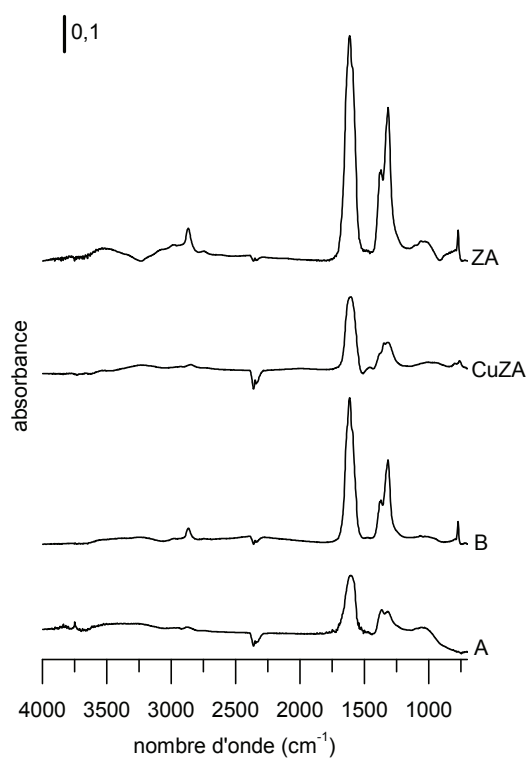


Figure 6.30 Spectres DRIFT après adsorption de méthanol sur les catalyseurs et supports classiques à 100°C et purge sous He

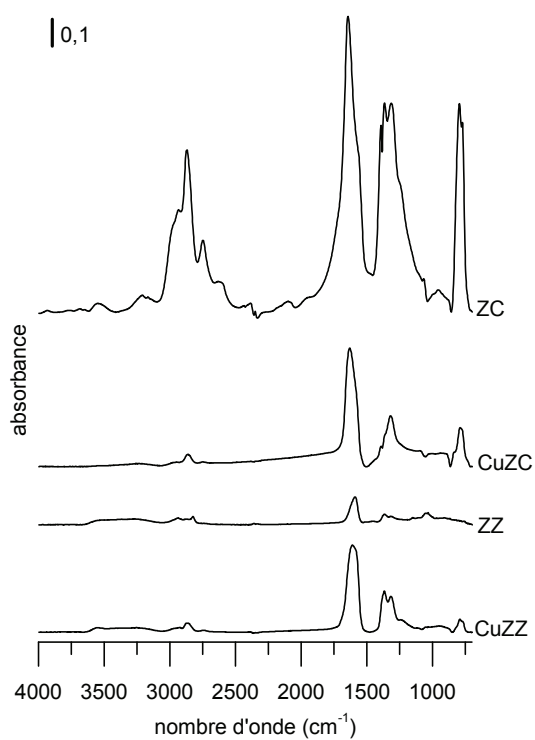


Figure 6.31 Spectres DRIFT après adsorption de méthanol sur les catalyseurs et supports modifiés à 100°C et purge sous He

6. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE EN RÉFLEXION DIFFUSE

Tableau 6.6 Bandes observées après adsorption de méthanol à 100 °C

éch.	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{C-H})$	$\nu(\text{C=O})$	$\nu(\text{C=O}), \delta(\text{C-H})$	$\nu(\text{C-O})$	$\delta(\text{C-O})$	
A		2923 vw	1634 s	1387 sh		799 w	
		2848 vw	1585 s	1347 sh		761 w	
		2741 vw		1316 ms			
B		2895 vw	1641 sh	1395 ms	1065 vw	772 w	
		2878 sh	1614 s	1381 ms	1029 vw		
		2866 w	1590 sh	1371 ms	1007 vw		
		2748 vw	1564 sh	1332 sh			
			1316 s				
CuZA		2894 vw	1643 sh	1394 ms	1097 vw	772 w	
		2973 vw	1614 s	1381 ms	1059 vw		
		2878 sh	1588 sh	1370 ms	1029 vw		
		2865 w	1568 sh	1332 sh			
		2745 vw		1316 sh			
			(1304) sh				
ZA		2949 vw	1641 s	1390 sh	1095 vw		
		2877 vw	1623 s	1366 ms	1055 vw		
		2749 vw	1616 s	1319 ms	1033 vw		
			1596 s				
			1575 s				
CuZZ		2979 sh	1634 s	1387 sh	1055 vw	792 w	
		2924 vw	1618	1367 ms	1033 vw	767 w	
		2879 w	1574	1317 ms			
		2853 w		1241 w			
		2831 sh					
		2739 vw					
ZZ		2979 sh	1630 s	1378 sh	1151 vw		
		2936 ms	1616 s	1365 ms	1049 ms		
		2920 sh	1582 s	1352 sh	1033 ms		
		2873 ms		1318 ms			
		2825 ms					
CuZC		2988 sh	1650 vs	1393 sh	1087 vw	795 s	
		2952 sh	1574 sh	1368 sh		774 s	
		2916 vw		1321 s			
		2862 w					
		2849 sh					
		2754 vw					
		2730 sh					
ZC	3531 br	2997 sh	2434 vw	1716 sh	1395 vs	1065 vw	796 s
	3210 vw	2973 sh	2386 vw	1650 vs	1367 vs		773 s
	3167 vw	2933 s	2100 br	1557 sh	1318 vs		
		2880 sh			1246 sh		
		2870 s					
		2848 sh					
		2749 ms					
		2634 w					
		2590 sh					

vs : très intense, s : intense, ms : moyennement intense, w : faible, vw : très faible, sh : épaulement, br : large

formiates sur ZnO. En revanche, BIANCHI et al. ont attribué des bandes à 1570, 1380 et 1370 cm^{-1} à des formiates et des bandes à 2930, 2825 et 1144 cm^{-1} à des espèces méthoxy sur ZrO_2 .⁴¹ Des espèces méthoxy sur ZrO_2 ont été caractérisées par BINET et DATURI à 2923, 2812 et 1163/1071 cm^{-1} .^{34,36} Au vu de ces résultats contrastés, les espèces adsorbées pourraient alors être localisées sur ZnO ou ZrO_2 , mais certainement sur le support. L'intensité des bandes sur ZC est bien plus importante que sur les autres échantillons. Le spectre ressemble à celui obtenu après adsorption d'acide formique. Clairement, des bandes de formiates sur ZnO sont présentes. La bande à 1557 cm^{-1} peut être associée à des formiates sur cérine. Le domaine des vibrations C=O est entouré par des épaulements larges vers 1716 et 1246 cm^{-1} .

En résumé, l'adsorption de méthanol à 100 °C sur les échantillons testés conduit à la formation de formiates comme avec l'acide formique. Prenant en compte l'intensité des bandes, moins de formiates sont générés par l'adsorption de méthanol.

6.4.5 Bilan

L'adsorption des différentes molécules conduit à la formation d'espèces de surface localisées sur le support, notamment le ZnO. L'adsorption de CO_2 génère des carbonates monodentés et bidentés, avec la présence d'espèces thermiquement plus stables sur cérine. Après l'adsorption d'acide formique, des formiates sont générés. En soumettant les échantillons à une rampe de température, des différences entre les échantillons se font remarquer. Sur les catalyseurs pour la réaction du gaz à l'eau, de l'acide formique se désorbe, les formiates se décomposent en CO_2 et CO et du méthanol est généré à basse température. La stabilité des formiates générés par l'adsorption d'acide formique est inférieure à celle des formiates sur les catalyseurs pour la synthèse de méthanol. Sur les catalyseurs pour la synthèse de méthanol, la quantité d'acide formique désorbée est moins élevée tandis que la sélectivité pour le méthanol et le formiate de méthyle est plus élevée. L'observation du produit mixte formiate de méthyle suggère la présence simultanée d'espèces formiate et méthoxy et cela dans la gamme de température usuelle de la synthèse de méthanol. La formation du formiate de méthyle peut s'expliquer par les conditions expérimentales non optimales pour la synthèse de méthanol (basse pression). Enfin, l'adsorption de méthanol conduit également à la formation de formiates, mettant en évidence que ce sont les espèces de surface les plus stables.

6.5 Conclusion

Prenant en compte les particularités de la spectroscopie infrarouge en réflexion diffuse par rapport à la transmission, un montage expérimental a été mis au point qui permet des études d'adsorption à pression atmosphérique et des études de la réaction sous flux réactionnel et pression élevée. Même si la préparation d'une poudre pour le DRIFTS est plus facile qu'une pastille pour la transmission, quelques précautions améliorent considérablement la qualité des spectres, dont la dilution

de l'échantillon et sa mise en place soigneuse, l'utilisation d'un détecteur MCT, une grande ouverture du diaphragme, une pureté de gaz élevée, la purge du banc optique et la direction du flux de gaz vers le bas.

L'observation de la surface du catalyseur CuZA pour la synthèse de méthanol et du catalyseur A pour la réaction du gaz à l'eau sous conditions réactionnelles ne permet pas de conclusion définitive sur la nature des espèces observées. À cause de l'intensité faible des bandes et leur obstruction par l'eau en phase gaz, il peut s'agir de formiates ou d'eau adsorbée.

C'est pourquoi des tests d'adsorption à pression atmosphérique ont été effectués afin de caractériser les échantillons. L'adsorption de CO_2 conduit à la formation de carbonates bidentés et polydentés. L'adsorption d'acide formique génère des formiates sur support qui sont moins stables sur les catalyseurs pour la réaction du gaz à l'eau que sur les catalyseurs de méthanol. Sur ces derniers, la formation de formiate de méthyle en plus de méthanol suggère la présence simultanée des espèces de surface formiate et méthoxy et la réaction des formiates a lieu dans la gamme de températures utilisée pour la synthèse de méthanol. En cohérence avec la suggestion des formiates comme intermédiaire dans la synthèse de méthanol, les formiates sur les catalyseurs pour la réaction du gaz à l'eau ne sont pas assez stables par rapport aux catalyseurs pour la synthèse de méthanol pour pouvoir contribuer à la production de méthanol. L'adsorption de méthanol conduit à la formation de formiates confirmant leur caractère d'espèce de surface la plus stable.

L'étude infrarouge est complétée par des expériences de désorption thermoprogrammée en lit fixe suivies par spectrométrie de masse qui sont présentées dans le chapitre suivant.

Désorption thermoprogrammée

Par la désorption thermoprogrammée en lit fixe, ce chapitre a comme but de donner des informations complémentaires aux espèces de surface observées par infrarouge et discutées dans le chapitre précédent. Dans l'introduction (sous-chapitre 7.1), la technique est présentée et la revue bibliographique aidera à mieux comprendre les profils de désorption présentés ultérieurement. Après la partie expérimentale (sous-chapitre 7.2), les résultats des tests d'adsorption sont présentés (sous-chapitre 7.3). L'adsorption du dioxyde de carbone est utilisée pour caractériser la basicité des catalyseurs. L'acidité n'a pas été testée, car des produits de sites acides comme le diméthyléther ou le formaldéhyde n'ont pas été observés en tests catalytiques. L'étude des espèces de surface formiate et méthoxy par l'adsorption d'acide formique et de méthanol permet la différenciation des catalyseurs par leur réactivité de surface. Les réactions de surface sont discutées dans le sous-chapitre 7.4. Faisant le lien avec l'étude infrarouge, des conclusions par rapport au mécanisme réactionnel de la synthèse de méthanol sont tirées à la fin de ce chapitre.

7.1 Introduction

7.1.1 Principe

La désorption thermoprogrammée (TPD) est une technique de caractérisation de surface qui sert à étudier les sites d'adsorption à l'aide d'une molécule sonde.¹ Après adsorption, l'échantillon est soumis à une rampe de température et les produits gazeux sont observés. Mise en œuvre en physicochimie des surfaces dans une

1. M. FADONI, L. LUCARELLI. *Studies in Surface Science and Catalysis* **1999**, 123, 1–45.

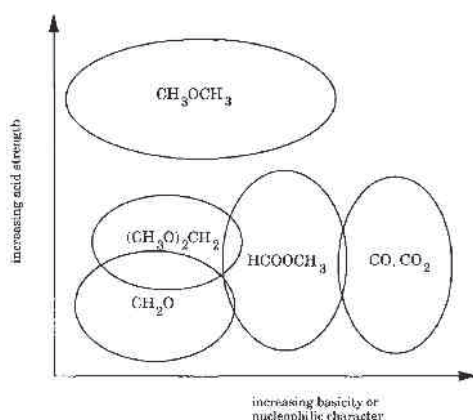


Figure 7.1 Schéma simplifié des produits observés pour l'oxydation du méthanol en fonction des propriétés acido-basiques du catalyseur³

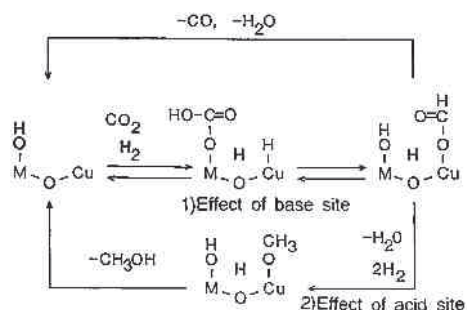


Figure 7.2 Le concept des sites acido-basiques dans une proposition de mécanisme réactionnel pour la synthèse de méthanol⁴

chambre à vide, cette technique est communément utilisée sous flux en catalyse hétérogène.² L'application de la rampe de température peut conduire simplement à la désorption de la molécule. La température à laquelle un maximum de désorption (pic) est observé permet de conclure sur la force de la liaison entre l'adsorbat et la surface. L'apport d'énergie par la température peut en outre déclencher des réactions de surface qui transforment l'espèce de surface préalablement générée en une autre ou faisant intervenir des produits de décomposition. Les produits de désorption issus de cette transformation permettent de conclure sur les mécanismes gouvernant la réactivité de la surface par rapport à la molécule étudiée.

Le choix de la molécule se fait en fonction des propriétés que l'on souhaite étudier. Une molécule acide par exemple permet ainsi de doser les sites basiques de la surface, une molécule basique les sites acides, une molécule oxydante/réductrice respectivement les propriétés réductrices/oxydantes du matériau etc.⁵⁻⁷ Comme les processus d'adsorption et de désorption font partie du cycle catalytique à la surface d'un catalyseur hétérogène, il est particulièrement astucieux d'utiliser une molécule qui fait partie de la réaction catalysée (réactif, produit) ou qui générera des espèces de surface susceptibles d'intervenir dans le mécanisme réactionnel.⁸

La distribution observée des produits désorbés du matériau est fonction de ses propriétés de surface qui en peuvent être déduites. Par exemple, les produits d'oxydation du méthanol seront CO et CO₂ sur un catalyseur basique, tandis que

2. V. J. GARCÍA, J. M. BRICEÑO-VALERO, A. E. MORA. *Surface Science* **1995**, *341*, 196–201.
3. J. M. TATIBOUET. *Applied Catalysis A* **1997**, *148*, 213–252.
4. T. TAGAWA et al. *Research on Chemical Intermediates* **1995**, *21*, 193–202.
5. J. LAVALLEY. *Catalysis Today* **1996**, *27*, 377–401.
6. A. ZECCHINA, C. LAMBERTI, S. BORDIGA. *Catalysis Today* **1998**, *41*, 169–177.
7. G. BUSCA. *Physical Chemistry Chemical Physics* **1999**, *1*, 723–736.
8. A. VIMONT, F. THIBAUT-STARZYK, M. DATURI. *Chemical Society Reviews* **2010**, *39*, 4928–4950.

ce sera le diméthyléther sur un catalyseur acide (figure 7.1).^{3,9,10} L'activité et la sélectivité du catalyseur seraient alors optimisées avec un catalyseur possédant les sites adaptés au déroulement de la réaction au niveau mécanistique (figure 7.2).⁴

À cause de la variété des produits qui peuvent désorber lors d'une TPD, leur détection se fait de préférence par spectrométrie de masse afin de permettre leur différenciation, contrairement à une détection par conductivité thermique.

En appliquant une calibration à l'aire intégrée du pic de désorption on peut quantifier la quantité de molécules désorbées n . La prise en compte de la masse d'échantillon m et des données de surface comme la surface BET (S_{BET}) permet d'accéder à des grandeurs surfaciques comme le nombre de moles désorbées par unité de surface n_s (7.1).

$$n_s [\text{mol m}^{-2}] = \frac{n}{m \cdot S_{\text{BET}}} \quad (7.1)$$

Ces données peuvent ultérieurement être mises en relation avec l'activité catalytique du matériau étudié. Ainsi la TPD sert d'interface entre la physicochimie des surfaces et la catalyse hétérogène.

7.1.2 Travaux antérieurs

Cette revue bibliographique se focalise sur les TPD de CO_2 , de H_2 , de méthanol et des espèces de surface méthoxy ainsi que de l'acide formique et les espèces de surface formiate comme molécules les plus importantes dans la synthèse de méthanol à partir de CO_2/H_2 . Elle est délimitée par les matériaux présents dans les catalyseurs habituels de synthèse de méthanol et utilisés pour cette étude. Le plus grand nombre d'études et les études les plus complètes ont été publiées pour les catalyseurs du type $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, utilisés industriellement depuis des décennies ; pour les autres matériaux des études approfondies en rapport avec la synthèse de méthanol sont plus rares.

7.1.2.1 Hydrogène, dioxyde de carbone et monoxyde de carbone

SŁOCZYŃSKI et al. ont mené une étude approfondie de l'adsorption des réactifs et produits impliqués dans la synthèse de méthanol (H_2 , CO , CO_2 , CH_3OH , H_2O) sur un catalyseur $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$. L'adsorption de H_2 , CO et CO_2 est décrite comme activée, car elle est favorisée par des températures plus élevées. La surface posséderait trois types de sites d'adsorption :¹¹

1. Des sites qui adsorbent irréversiblement tous les réactifs.
2. Des sites où H_2 , CO et CO_2 s'adsorbent réversiblement et CH_3OH et H_2O irréversiblement.

9. N. NOMURA, T. TAGAWA, S. GOTO. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* **1998**, *63*, 21–25.

10. I. E. WACHS. *Catalysis Today* **2005**, *100*, 79–94.

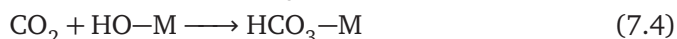
11. J. SŁOCZYŃSKI et al. *Chemical Engineering Science* **1991**, *46*, 2599–2610.

3. Des sites d'adsorption où CH_3OH et H_2O s'adsorbent spécifiquement et de façon réversible.

Les interdépendances entre les différents constituants du catalyseur sont complexes. L'oxydation du Cu métallique par CO_2 et H_2O et la décomposition de méthanol sont atténuées dans le catalyseur par rapport au Cu seul.¹² Les sites du type 2 occuperaient $\frac{1}{4}$ de la surface. CO et CO_2 ainsi que H_2O et CH_3OH s'adsorbent de façon compétitive. CO et CO_2 réagissent à la surface avec de l'hydrogène adsorbé ou des groupements hydroxyle. En bloquant/libérant des sites, la vapeur d'eau régule le degré d'hydroxylation de la surface et ainsi l'activité du catalyseur.¹³

Une étude de BOWKER, HOUGHTON et WAUGH confirme que l'adsorption de H_2 et de CO_2 sur ZnO dépend de la température d'adsorption. En l'augmentant de 130°C à 380°C , des états d'énergie sont activés à température élevée, en plus de ceux à température plus basse.¹⁴ L'adsorption de H_2 dépend d'ailleurs du degré d'oxydation de la surface : H_2 adsorbé sur des catalyseurs Cu/ZnO réduits désorbe à 30°C , sur les catalyseurs oxydés CuO/ZnO il désorbe à $114\text{--}130^\circ\text{C}$.¹⁵

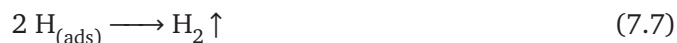
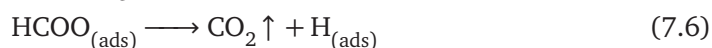
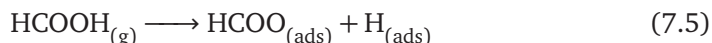
Le CO_2 peut interagir avec une surface de différentes manières.



Après adsorption de CO_2 sur des sites métalliques, on s'attend à la formation d'espèces de type carboxylate (7.2), tandis que l'adsorption sur des sites oxygénées engendre la formation de carbonates (7.3). En présence de groupements hydroxyle, on observe aussi la formation d'hydrogénocarbonates (7.4).^{16,17}

7.1.2.2 Acide formique et espèces formiates

L'adsorption d'acide formique conduit à la formation de formiates de surface (7.5). Soumis à une rampe de température, ces formiates se décomposent en CO_2 (7.6) et H_2 (7.7).¹⁸



12. J. SLOCZYNSKI, R. GRABOWSKI, J. JANAS. *Chemical Engineering Science* **1991**, *46*, 2611–2623.

13. J. SLOCZYNSKI et al. *Chemical Engineering Science* **1991**, *46*, 2625–2631.

14. M. BOWKER, H. HOUGHTON, K. C. WAUGH. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions I* **1981**, *77*, 3023–3036.

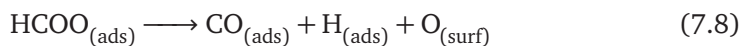
15. D. L. ROBERTS, G. L. GRIFFIN. *Journal of Catalysis* **1988**, *110*, 117–126.

16. G. BUSCA, V. LORENZELLI. *Materials Chemistry* **1982**, *7*, 89–126.

17. G. J. MILLAR et al. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **1993**, *89*, 1109–1115.

18. D. H. S. YING, R. J. MADIX. *Journal of Catalysis* **1980**, *61*, 48–56.

Selon un autre mécanisme de décomposition, un oxygène du formiate reste adsorbé à la surface (7.8) et du CO est généré (7.9).¹⁴



FEIN et WACHS ont mené une étude comparative des températures d'oxydation des formiates sur les surfaces de différents oxydes massifs (tableau 7.1).¹⁹ Même si l'étude ne traite pas directement la synthèse de méthanol en allant dans le sens inverse, l'oxydation des formiates, elle est d'intérêt global pour caractériser les propriétés de surface d'une grande partie d'oxydes du tableau périodique. Comme la synthèse de méthanol est une réaction d'équilibre, on peut soumettre l'hypothèse que les sites actifs sont les mêmes dans les deux sens de la réaction. La température de décomposition des formiates est particulièrement basse lorsqu'il s'agit de l'oxyde de cuivre (160 °C), les températures sont situées entre 200 et 300 °C pour les autres oxydes.

Tableau 7.1 Températures d'oxydation¹⁹ de formiates sur oxydes massifs

oxyde	$T_{\text{déc}}^{\text{a}}$ (°C)
CuO	160
Cr ₂ O ₃	217
Al ₂ O ₃	230
ZrO ₂	246
ZnO	261
CeO ₂	280

^a après adsorption d'acide formique à 100 °C, rampe de température de 10 °C min⁻¹

Cuivre Plusieurs publications ont attribué le dégagement simultané de CO₂ et H₂ à 200 °C (désorption flash) à la décomposition de formiates sur Cu.^{18,20} Des travaux plus récents l'ont située plus bas vers 170 °C en utilisant une rampe de 5 °C min⁻¹.^{21,22} De plus, selon POULSTON et al., la température de désorption est dépendante du degré d'oxydation du Cu. Sur Cu₂O les formiates se décomposent à 210 °C, avec un deuxième pic plus faible à 100 °C. Sur une couche épaisse de Cu₂O sur CuO, par contre, la décomposition n'a lieu qu'à 270 °C, après un pic plus faible vers 160 °C. À cause de l'observation de deux pics les auteurs suggèrent la présence de deux type de formiates différents, mono- et bidentés.²³ La différence entre ces

19. D. E. FEIN, I. E. WACHS. *Journal of Catalysis* **2002**, *210*, 241–254.

20. T. TAGAWA, G. PLEIZIER, Y. AMENOMIYA. *Applied Catalysis* **1985**, *18*, 285–293.

21. K. WAUGH. *Catalysis Today* **1992**, *15*, 51–75.

22. S.-i. FUJITA, H. ITO, N. TAKEZAWA. *Catalysis Letters* **1995**, *33*, 67–74.

23. S. POULSTON et al. *Catalysis Letters* **1998**, *52*, 63–67.

résultats et ceux de Fein *et al.* s'explique par les conditions expérimentales : l'étude de Fein *et al.* a été réalisée sous flux d'oxygène.

Oxyde de zinc La décomposition de formiates sur ZnO se fait à température plus élevée. L'apparition simultanée de CO, CO₂ et H₂ vers 290–310 °C est attribuée à la décomposition de formiates sur ZnO.^{21,24–26} FUJITA, ITO et TAKEZAWA par contre, ont attribué le pic de CO à des espèces méthoxy.^{22,27}

JOO *et al.* ont observé la migration du formiate sur Cu vers le ZnO. Ils expliquent la plus grande stabilité des formiates sur ZnO par la faible réductibilité de Zn par rapport au Cu. Pour des mélanges de formiate de Cu et de ZnO l'augmentation de la pression d'hydrogène augmente la proportion de CO par rapport à CO₂ comme produits de décomposition, mais surtout la sélectivité vers le méthanol par rapport à d'autres produits d'hydrogénation.²⁸

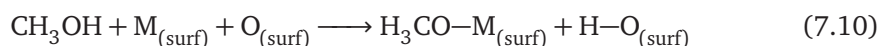
Zircone Deux sites pour les formiates sur ZrO₂ ont été identifiés : sur les sites cationiques à côté d'un défaut d'oxygène un pic de décomposition majeur de CO est observé à 207 °C ainsi que du CO₂ en plus petite quantité. Sur les sites stœchiométriques, la désorption de CO, accompagnée de formaldéhyde, a lieu à 262 °C. Le produit principal CO provient de la déshydratation des formiates de surface.²⁹

Cérine La décomposition des formiates sur cérine change selon le degré de réduction de la surface. Pour CeO₂, la désorption de H₂ et CO₂ est observée à 80 °C, puis la désorption de CO à 170 °C et 260 °C. Si la cérine est partiellement réduite (CeO_{2-x}), du CO est seulement observé à 280 °C.³⁰ La décomposition des formiates en CO est rendue plus difficile en présence de H₂O.³¹

La densité d'espèces formiate à la surface augmente dans l'ordre ZrO₂ < CuO < CeO₂ < Al₂O₃, Cr₂O₃ ≪ ZnO et va de 2 μmol m⁻² à 22,5 μmol m⁻².¹⁹

7.1.2.3 Méthanol et espèces méthoxy

L'adsorption de méthanol génère des espèces méthoxy à la surface (7.10).^{24,32}



24. D. ROBERTS. *Journal of Catalysis* **1986**, *101*, 201–211.

25. J. C. J. BART, R. P. A. SNEEDEN. *Catalysis Today* **1987**, *2*, 1–124.

26. K. KÄHLER *et al.* *ChemPhysChem* **2010**, *11*, 2521–2529.

27. S.-i. FUJITA *et al.* *Journal of Catalysis* **1995**, *157*, 403–413.

28. O. JOO *et al.* *Applied Catalysis A* **1996**, *135*, 273–286.

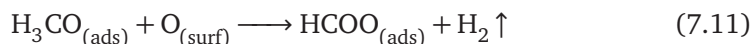
29. P. A. DILARA, J. M. VOHS. *The Journal of Physical Chemistry* **1993**, *97*, 12919–12923.

30. S. D. SENANAYAKE, D. R. MULLINS. *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 9744–9752.

31. T. SHIDO, Y. IWASAWA. *Journal of Catalysis* **1992**, *136*, 493–503.

32. T. H. ELLIS, H. WANG. *Langmuir* **1994**, *10*, 4083–4088.

La désorption de H₂ seul avant un pic de décomposition de formiates indique l'oxydation des espèces méthoxy en formiates (7.11).^{26,33}



L'étude de BADLANI et WACHS de l'oxydation d'espèces méthoxy adsorbées à 100 °C sur des oxydes massifs montre que leur stabilité varie considérablement en fonction du matériau. Si les températures de décomposition se situent principalement entre 180 °C pour Al₂O₃ et 230 °C pour ZnO, elles sont nettement plus élevées dans le cas de CeO₂ et ZrO₂ et atteignent des valeurs supérieures à 300 °C (tableau 7.2).³⁴ On peut en déduire des tendances par rapport au type de sites également pour la réaction inverse, la synthèse de méthanol, même si les valeurs absolues doivent être regardées avec précaution, car l'étape limitante de l'oxydation du méthanol est la rupture d'une liaison C–H du groupement méthoxy avec une énergie d'activation d'environ 80 kJ mol⁻¹. Ainsi, les sites de CuO et CeO₂ possèdent des propriétés purement redox. Les sites sur Al₂O₃ sont acides, tandis que Cr₂O₃, ZnO et ZrO₂ possèdent des propriétés mixtes basiques-redox.

Tableau 7.2 Températures d'oxydation³⁴ de méthoxys sur oxydes massifs

oxyde	T _{déc} ^a (°C)
Al ₂ O ₃	180
Cr ₂ O ₃ ^b	216
CuO	225
ZnO ^b	232
CeO ₂	300
ZrO ₂	326

^a après adsorption de méthanol à 100 °C, rampe de 10 °C min⁻¹

^b valeur moyenne de plusieurs pics

Sur Cu⁰ pur, les espèces méthoxy sont assez instables : elles se décomposent déjà à 25 °C.³⁵ La situation est différente sur une surface plus oxydée. Sur Cu₂O/CuO, une partie des méthoxy désorbe sous forme de méthanol et formaldéhyde entre 110 et 230 °C, tandis que l'autre partie désorbe à 280 °C après avoir été transformée en formiates. Sur une surface CuO complètement oxydée, très peu de méthanol et formaldéhyde sont observés et le pic de décomposition des formiates est décalé à 300 °C.²³ De plus, les résultats dépendent de la température d'adsorption : après adsorption à -90 °C, seul H₂ est observé, après adsorption à température ambiante du formaldéhyde ainsi qu'un pic de décomposition des formiates sont observés. Enfin, l'adsorption à 100 °C fait pencher la sélectivité encore plus pour les formiates.³⁶

33. D. L. ROBERTS, G. L. GRIFFIN. *Journal of Catalysis* **1985**, *95*, 617–620.

34. M. BADLANI, I. WACHS. *Catalysis Letters* **2001**, *75*, 137–149.

35. K. R. HARIKUMAR, C. N. R. RAO. *Catalysis Letters* **1997**, *47*, 265–271.

36. P. R. DAVIES, G. G. MARIOTTI. *Journal of Physical Chemistry* **1996**, *100*, 19975–19980.

Un pic de désorption de H₂, HCHO et CH₃OH à 110 °C après adsorption de méthanol sur ZnO à température ambiante a été attribué à des espèces méthoxy.²¹ Des pics de H₂ seul et l'observation de H₂, de CO et de CO₂ entre 280 et 330 °C sont indicatifs de l'oxydation des méthoxy en formiates et leur décomposition.²⁶

Pour des supports mixtes ZnO/Cr₂O₃, la décomposition des formiates à 320 °C a été observée après adsorption de méthanol à 160 °C, mais seulement dans les cas des échantillons possédant du ZnO en excès par rapport au spinelle stœchiométrique ZnCr₂O₄. Cela impliquerait la formation des formiates sur ZnO.³⁷

La décomposition d'espèces méthoxy sur cérine a été observée entre 300 et 330 °C.³⁸ Sur cérine réduite (CeO_{1,8}) cette décomposition a lieu vers 370 °C.³⁹

Après adsorption de méthanol sur ZrO₂, la décomposition de formiates est observée à 430 °C sous flux d'hélium. La présence d'oxygène dans le flux baisse la température du pic à 360 °C.⁴⁰

La densité d'espèces méthoxy à la surface augmente dans l'ordre ZnO < ZrO₂, CeO₂ < Al₂O₃, CuO < Cr₂O₃ et va de 1,3 μmol m⁻² à 4 μmol m⁻².^{34,41}

7.2 Partie expérimentale

Le montage expérimental utilisé pour toutes les expériences de TPD est le même, à l'exception de l'ajout d'un bulleur refroidi à 0–4 °C permettant l'introduction de la vapeur des produits liquides méthanol ou acide formique par bullage avec l'hélium. Les gaz hélium, 10 % de dioxyde de carbone dans l'hélium et argon sont utilisés. Les débits de gaz sont contrôlés par des régulateurs de débit massique Brooks 5850 pilotés par un boîtier de contrôle électronique Brooks 0254.

Les différents flux de gaz sont homogénéisés dans un mélangeur avant d'être dirigés vers l'échantillon ou le bulleur. Le bulleur peut être bypassé à l'aide d'une vanne 4 voies, tandis que le réacteur peut être bypassé à l'aide d'une vanne 6 voies. Le lit fixe de l'échantillon en poudre (200 mg) est placé dans un réacteur en quartz en forme d'U entre deux morceaux de laine de quartz à une distance de 8,3 cm du bas du réacteur. La pointe du thermocouple pour la mesure de température est placée à l'extérieur du réacteur en contact avec le tube en quartz à la hauteur du lit fixe. Le volume du réacteur non occupé par l'échantillon est rempli de chips de quartz. Une partie de l'effluent est prélevé à l'aide d'un capillaire en acier inoxydable de diamètre externe 1/16'' qui fait le transfert à la station de pompage du spectromètre de masse. Toutes les lignes sont en acier inoxydable de diamètre externe 1/8'' et chauffées entre la sortie du réacteur jusqu'à l'entrée du spectromètre pour éviter la condensation d'eau, d'acide formique ou de méthanol.

La détection des produits en sortie du réacteur se fait avec un spectromètre de masse à quadrupole Pfeiffer QMA 200 avec électromultiplicateur (Channel-

37. A. RIVA et al. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions I* **1988**, *84*, 1423–1435.

38. Z. WU et al. *ACS Catalysis* **2012**, *2*, 2224–2234.

39. D. MULLINS, M. ROBBINS, J. ZHOU. *Surface Science* **2006**, *600*, 1547–1558.

40. J. L. BRONKEMA, A. T. BELL. *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 6404–6412.

41. L. J. BURCHAM, L. E. BRIAND, I. E. WACHS. *Langmuir* **2001**, *17*, 6175–6184.

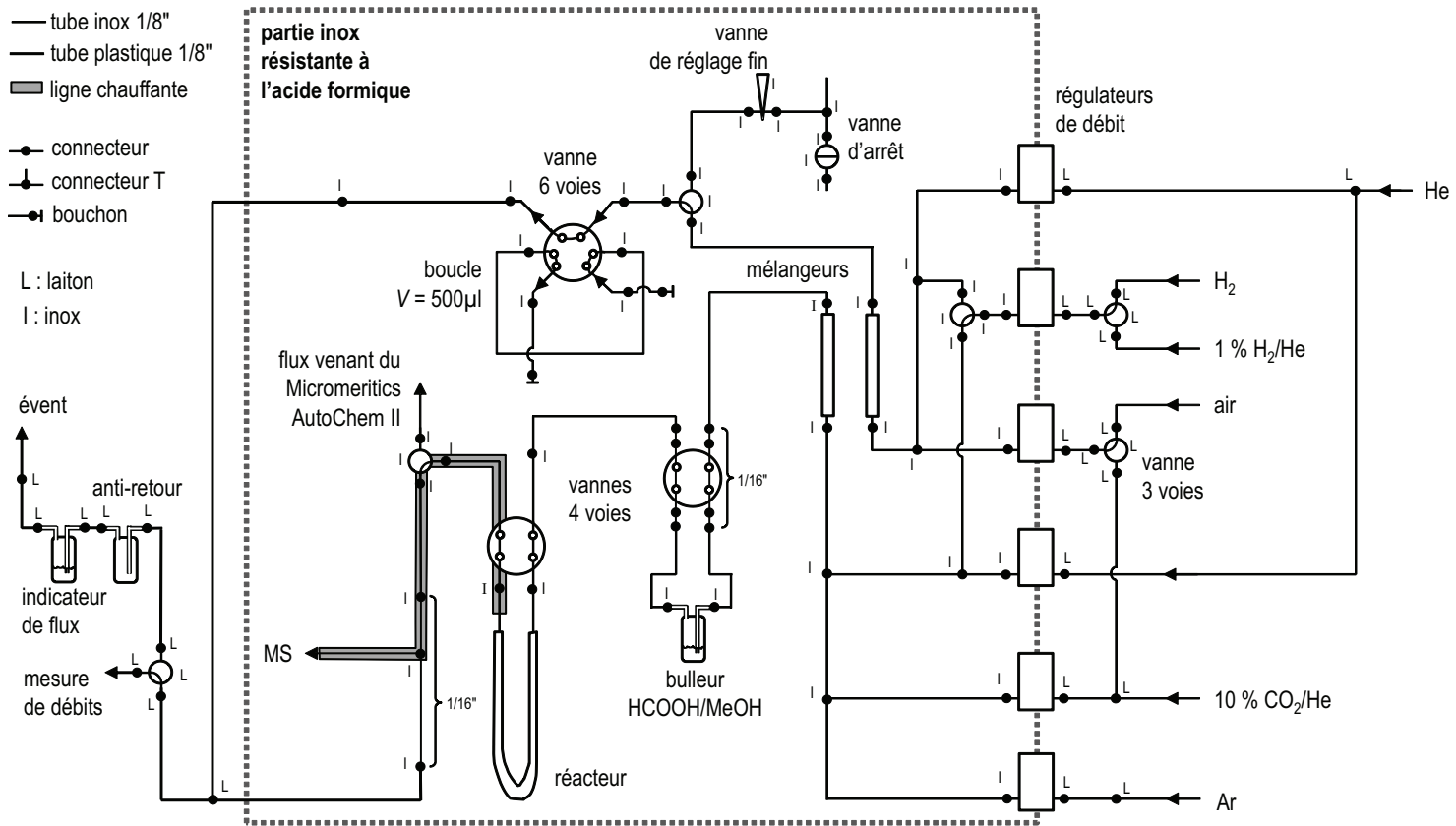


Figure 7.3 Schéma du montage TPD

tron). Les fragments de masse suivants sont détectés : m/z 2 hydrogène (H_2^+), m/z 4 hélium (He^+), m/z 12 carbone (C^+), m/z 14 azote (N^+), m/z 15 méthane/méthyl (CH_3^+), m/z 28 monoxyde de carbone/azote (CO^+ , N_2^+), m/z 31 méthanol/méthoxy (CH_3OH^+), m/z 32 oxygène (O_2^+), m/z 40 argon (Ar^+), m/z 44 dioxyde de carbone (CO_2^+), m/z 46 acide formique (HCOOH^+).

Toutes les expériences ont été réalisées avec un débit total de 50 mL min^{-1} . L'échantillon a été réduit sous 10 % H_2 dans He à 280°C pendant 12 h avec une rampe de 1°C min^{-1} . C'est le même traitement thermique qu'avant les test catalytiques. Après la réduction, l'échantillon a été balayé sous flux de 10 % Ar dans He et dégazé à l'aide d'une rampe de température de 1°C min^{-1} jusqu'à 400°C . L'échantillon a été refroidi à 100°C . L'adsorption des réactifs a été effectuée à cette température avec un mélange de 9 % CO_2 , 81 % He, 10 % Ar ou en faisant buller un mélange de 90 % He et 10 % Ar à travers le liquide à adsorber refroidi à $0-4^\circ\text{C}$. La durée d'adsorption était de 10 min pour le CO_2 et le méthanol, et généralement de 20 min pour l'acide formique. L'adsorption a été suivie par spectrométrie de masse pour s'assurer du retour de la courbe de percée à la valeur initiale en bypass du réacteur. Pour cette raison, l'adsorption a été prolongée à 30 min dans un cas (support ZC). Par la suite, l'échantillon a été purgé sous flux de 10 % Ar dans He pendant au moins 1 h et la désorption a été initiée par une rampe de température de 5°C min^{-1} jusqu'à 400°C .

Les signaux ont été rapportés au signal de l'argon pour compenser des effets de pompage pouvant déformer les intensités à cause de la variation de la pression de fond de l'hélium dans la chambre à ionisation.⁴² Afin de clarifier la présentation et enlever le bruit, les courbes ont été lissées en calculant une moyenne mobile sur 50 points.

La démonstration suivante détaillera la correction appliquée. L'intensité i_m mesurée de l'ion m est proportionnelle à sa pression partielle p_m (7.12).⁴³ Le facteur f_m est la sensibilité du détecteur par rapport à l'ion m .

$$i_m = f_m \cdot p_m \quad (7.12)$$

Pour un gaz idéal, sa pression partielle p_m est égale au produit de la fraction molaire y_m et la pression totale p .

$$p_m = y_m \cdot p \quad (7.13)$$

Pareillement, le flux molaire F_m est obtenu à partir du flux molaire total F .

$$F_m = y_m \cdot F \quad (7.14)$$

Le rapport de l'intensité i_m de l'ion m et de l'intensité i_{Ar} de l'argon est alors proportionnel au rapport des flux molaires.

$$\frac{i_m}{i_{\text{Ar}}} = \frac{f_m}{f_{\text{Ar}}} \cdot \frac{y_m \cdot p}{y_{\text{Ar}} \cdot p} = \frac{f_m}{f_{\text{Ar}}} \cdot \frac{y_m}{y_{\text{Ar}}} = \frac{f_m}{f_{\text{Ar}}} \cdot \frac{y_m \cdot F}{y_{\text{Ar}} \cdot F} = \frac{f_m}{f_{\text{Ar}}} \cdot \frac{F_m}{F_{\text{Ar}}} \quad (7.15)$$

42. *Fundamentals of Vacuum Technology*, Oerlikon Leybold Vacuum GmbH, 2007.

43. *The Vacuum Technology Book Volume II*, Pfeiffer Vacuum GmbH, 2013.

L'intégration de (7.15) sur le temps entre les instants t_1 et t_2

$$\int_{t_1}^{t_2} \frac{i_m(t)}{i_{Ar}(t)} dt = \int_{t_1}^{t_2} \frac{f_m}{f_{Ar}} \cdot \frac{F_m(t)}{F_{Ar}(t)} dt = \frac{f_m}{f_{Ar}F_{Ar}} \cdot \int_{t_1}^{t_2} F_m(t) dt = \frac{f_m}{f_{Ar}F_{Ar}} \cdot n_m \quad (7.16)$$

montre que l'aire A_m du signal de m est proportionnelle au nombre de moles n_m de m .

$$n_m = \frac{f_{Ar}F_{Ar}}{f_m} \cdot \int_{t_1}^{t_2} \frac{i_m(t)}{i_{Ar}(t)} dt = C_m \cdot A_m \quad (7.17)$$

Cette réflexion est à la base de la représentation des signaux et des aires de pic dans le sous-chapitre 7.3.

Pour quantifier le CO_2 , une calibration a été établie pour chaque expérience pour s'affranchir de la variation de l'intensité des signaux d'un jour à l'autre et pendant l'expérience. Un facteur de réponse f_{CO_2} a été déterminé en utilisant le flux de 9 % CO_2 , 81 % He, 10 % Ar stabilisé avant adsorption en calculant la pente f_{CO_2} de l'équation

$$y = \frac{Q_{\text{CO}_2}}{Q_{\text{Ar}}} \cdot i_{\text{Ar}} = f_{\text{CO}_2} \cdot i_{\text{CO}_2} \quad (7.18)$$

par régression linéaire, avec Q_{CO_2} débit volumique de CO_2 (mL min^{-1}), Q_{Ar} débit volumique d'Ar (mL min^{-1}), i_{CO_2} signal de CO_2 (unité arbitraire), i_{Ar} signal d'Ar (unité arbitraire). Le signal obtenu pendant la désorption de CO_2 a été converti en débit volumique selon l'équation

$$Q_{\text{CO}_2} = \frac{i_{\text{CO}_2}}{i_{\text{Ar}}} \cdot f_{\text{CO}_2} \cdot Q_{\text{Ar}} \quad (7.19)$$

après soustraction de la ligne de base et lissage de la courbe en calculant la moyenne mobile sur 50 points. L'exploitation se base sur l'hypothèse que la fraction molaire d'Ar est constante. Elle est justifiée car les quantités désorbées de CO_2 sont faibles par rapport à la concentration d'argon ce qui change peu la concentration de la phase gaz.

7.3 Tests d'adsorption

Pour rappel, les échantillons étudiés peuvent être divisés en plusieurs groupes. Un catalyseur de synthèse de méthanol de composition classique Cu/ZnO/Al₂O₃ (CuZA) avec une bonne activité et sélectivité pour le méthanol, et le support ZnO/Al₂O₃ (ZA) servent de référence. Pour mettre en évidence l'influence du support, des catalyseurs où le rapport des constituants a été gardé identique et où seule la nature du support a été modifiée ont été inclus dans la comparaison : un catalyseur Cu/ZnO/ZrO₂ contenant de la zircone (CuZZ) et un catalyseur Cu/ZnO/CeO₂ contenant de la cérine (CuZC), ainsi que les supports ZnO/ZrO₂ (ZZ) et ZnO/CeO₂ (ZC). Deux catalyseurs industriels optimisés pour la réaction

concurrente de la synthèse de méthanol, la réaction du gaz à l'eau, y ont été ajoutés afin de mieux comprendre les propriétés différenciant les « bons » des « mauvais » catalyseurs de synthèse de méthanol : le catalyseur A, actif mais peu sélectif pour le méthanol et le catalyseur B, peu actif mais sélectif pour le méthanol.

7.3.1 Dioxyde de carbone

Les courbes de désorption de CO₂ avec les maxima des pics sont présentées dans la figure 7.4. Comme aucun autre produit de désorption n'a été détecté, seul le signal correspondant au CO₂ y est représenté. Le maximum de la désorption se situe entre 160 et 175 °C, avec deux exceptions : le pic du support ZC est très large, décalant le maximum du pic vers 200 °C. Avec le catalyseur A, deux pics sont observés : un premier à 160 °C et un deuxième, de moindre intensité, à 275 °C. Les températures des pics de désorption montent dans l'ordre CuZA < A (premier pic) < ZA, ZZ < CuZZ < B, CuZC < ZC < A (deuxième pic).

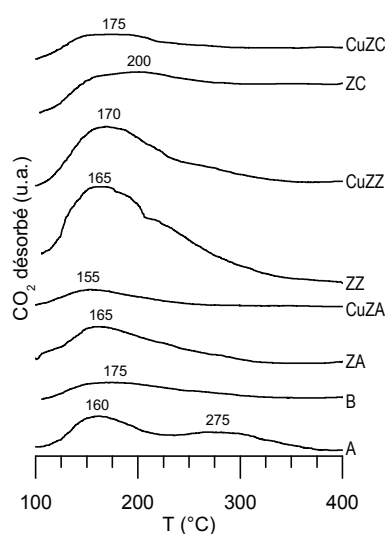
Les deux échantillons contenant de la cérine sont d'ailleurs différents des autres par le fait que la désorption continue jusqu'à 400 °C, alors que pour les autres échantillons le signal retourne à la ligne de base dès 300 °C. Il se peut que seulement une partie de la quantité de CO₂ adsorbé ait été détectée durant la rampe de température entre 100 et 400 °C et que des températures plus élevées soient nécessaires pour tout désorber des échantillons contenant de la cérine. Or, ces températures élevées n'ont pas d'importance pour la synthèse de méthanol. C'est pourquoi les TPD s'arrêtent à 400 °C.

La quantité de CO₂ désorbé a été calculée et est représentée sous différentes formes dans le tableau 7.3 : nombre de moles par masse d'échantillon, nombre de moles par surface BET et nombre de moles par surface de Cu⁰ pour les catalyseurs au cuivre.

Les catalyseurs et supports classiques possèdent la plus faible capacité d'adsorption de CO₂, avec environ 20 μmol g⁻¹ pour B et CuZA et le double pour A et ZA. Le support ZZ et le catalyseur CuZZ permettent une adsorption de CO₂ nettement augmentée (73 μmol g⁻¹). Bien que le support ZC montre la plus grande adsorption spécifique avec presque 100 μmol g⁻¹, cette capacité est divisée par deux (52 μmol g⁻¹) quand ce support est utilisé dans un catalyseur à 30 % en masse de Cu⁰.

Les tendances observées par masse d'échantillon sont globalement conservées pour les capacités d'adsorption ramenées à la surface spécifique. Les catalyseurs B et CuZA adsorbent le moins de CO₂. Le catalyseur A et le support ZA ont la double capacité avec environ 0,5 μmol m⁻². Deux fois plus élevée est l'adsorption sur ZZ et CuZZ (≈1 μmol m⁻²), tandis que ZC et CuZC doublent encore cette valeur avec 2,2 μmol m⁻².

Pour les catalyseurs au cuivre, les valeurs rapportées à la surface de Cu reprennent la même tendance. Les plus faibles valeurs de 1 à 2 μmol m⁻²_{Cu⁰} sont trouvées pour B et CuZA. A et CuZZ se placent au milieu avec 6 μmol m⁻²_{Cu⁰}. À

Figure 7.4 TPD de CO₂

cause de sa faible surface de Cu, le catalyseur CuZC présente la plus grande adsorption de CO₂ avec $12 \mu\text{mol m}^{-2}_{\text{Cu}^0}$.

Les valeurs quantitatives semblent cohérentes avec la littérature. Si l'on compare l'adsorption irréversible de CO₂ de $0,3 \mu\text{mol m}^{-2}$ mesurée sur un échantillon de ZnO avec une surface spécifique de $16 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ à celle du support ZA, elle correspond à la moitié de cette dernière.¹² Il faut cependant prendre en compte que le support ZA contient également de l'alumine et que les conditions de mesure ne sont pas les mêmes. Comparant la valeur de $1,2 \mu\text{mol m}^{-2}$ pour un catalyseur Cu/ZnO/Al₂O₃ d'une surface spécifique de $20 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ à celle du catalyseur CuZA, on s'aperçoit cette fois que c'est le catalyseur de la littérature qui adsorbe 4 fois plus de CO₂ que ce CuZA.¹¹ Cette différence peut s'expliquer par les modes de préparation et compositions différentes des échantillons.

Tableau 7.3 Résultats quantitatifs des TPD de CO₂

échantillon	m_{cata} (mg)	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	S_{Cu^0} ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	n_{CO_2}		
				par m_{cata} ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	par S_{BET} ($\mu\text{mol m}^{-2}$)	par S_{Cu^0} ($\mu\text{mol m}^{-2}$)
A	199,4	78	6,6	41	0,5	6
B	199,5	73	19,7	19	0,3	1
ZA	199,9	57	–	36	0,6	–
CuZA	201,0	93	10,5	20	0,2	2
ZZ	200,5	91	–	73	0,8	–
CuZZ	200,3	61	12,7	73	1,2	6
ZC	199,1	44	–	97	2,2	–
CuZC	199,6	24	4,2	52	2,2	12

Les catalyseurs à support modifié atteignent, quant à eux, des valeurs du même ordre que la littérature ($1,2 \mu\text{mol m}^{-2}$ pour CuZZ), voire le double ($2,2 \mu\text{mol m}^{-2}$ pour CuZC). Pour des échantillons de ZrO_2 et 5 % ZnO/ZrO_2 de haute surface spécifique de $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, les valeurs de $1,6$ et $1,8 \mu\text{mol m}^{-2}$ respectivement représentent à peu près le double de celles du support ZZ. Un catalyseur CuO/ZnO/ZrO_2 , par contre, ne permet que l'adsorption de $0,7 \mu\text{mol m}^{-2}$, la moitié du CuZZ.⁴⁴ Dans une autre étude, la valeur de $0,9 \mu\text{mol m}^{-2}$ pour un support ZnO/ZrO_2 est proche du ZZ, tandis que celle d'un catalyseur de type Cu/ZnO/ZrO_2 est inférieure avec $0,5 \mu\text{mol m}^{-2}$; la différence devient encore plus évidente en rapportant à la surface de Cu : les $6 \mu\text{mol m}_{\text{Cu}}^{-2}$ du CuZZ sont 4 fois plus que les $1,4 \mu\text{mol m}_{\text{Cu}}^{-2}$ de la littérature.⁴⁵ Les valeurs de la littérature pour un support CeO_2 et un catalyseur Cu/ZnO/CeO_2 sont de l'ordre de $6 \mu\text{mol m}^{-2}$ ce qui est le triple des valeurs du ZC et CuZZ.^{46,47}

En résumé, les résultats permettent de relever les tendances suivantes : à partir des températures de désorption ainsi qu'à partir des quantités de CO_2 désorbé, les catalyseurs et supports à composition classique $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ et $\text{ZnO/Al}_2\text{O}_3$ montrent la basicité la plus faible, le catalyseur CuZZ et son support ZZ une basicité plus élevée et le catalyseur CuZC et son support ZC la plus grande basicité. Le catalyseur A avec un support $\text{ZnO/Cr}_2\text{O}_3$ est un cas à part, car un premier pic à basse et un deuxième à haute température sont observés. Les quantités désorbées sont globalement du même ordre de grandeur que dans la littérature en admettant une certaine variation à cause des conditions de mesure et de préparation des échantillons différentes.

7.3.2 Acide formique

Les TPD d'acide formique sont présentées dans les figures 7.5 à 7.12. Pour une meilleure visibilité des pics, certains signaux ont été amplifiés par un facteur 10 (CH_4 , H_2O , CH_3OH) ou 100 (HCOOH). Le facteur d'amplification de chaque signal est indiqué à proximité de la courbe.

Le profil du catalyseur A présente un seul pic de désorption de CO_2 et H_2 à 165°C , précédé par la désorption d'une très faible quantité d'acide formique à 155°C (figure 7.5). Une large bosse peut être remarquée dans les tracés de CO et H_2 vers 255°C . Aucun autre produit de désorption n'est observé.

Les pics de désorption de H_2 et de CO_2 à 165°C sont attribués à la décomposition de formiates sur Cu.^{21,22} Le faible épaulement dans le signal de H_2 et de CO_2 à 255°C et la bosse dans le signal de CO laissent supposer qu'une deuxième espèce est présente en faible concentration, probablement sur ZnO. Particulièrement remarquable est le fait qu'aucune trace de méthanol n'est détectée.

44. D. BIANCHI, T. CHAFIK. *Applied Catalysis A : General* **1994**, *112*, 219–235.

45. F. ARENA et al. *Applied Catalysis A : General* **2008**, *350*, 16–23.

46. F. ARENA et al. *Journal of Catalysis* **2013**, *300*, 141–151.

47. A. DI BENEDETTO et al. *Applied Catalysis B : Environmental* **2013**, *142-143*, 169–177.

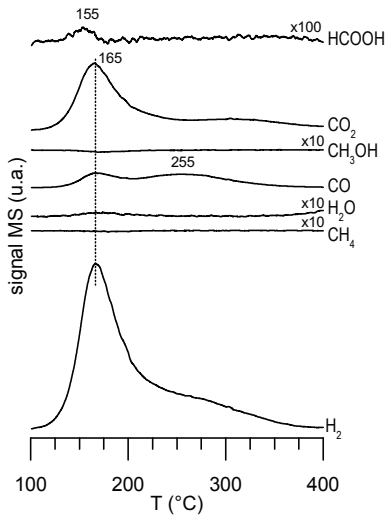


Figure 7.5 Profils de la TPD d'acide formique du catalyseur A

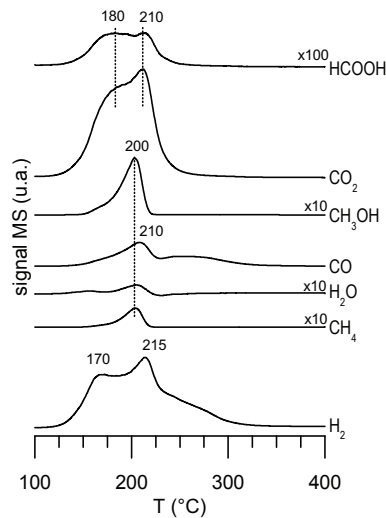


Figure 7.6 Profils de la TPD d'acide formique du catalyseur B

Le pic principal de désorption du catalyseur B est aux alentours de 210 °C (figure 7.6). Il est précédé de la désorption de H₂ à 170 °C ainsi que de la désorption de CO₂ et HCOOH à 180 °C. À 200 °C, CH₃OH et CH₄ désorbent, puis à 210 °C H₂O, CO, CO₂ et HCOOH, et finalement H₂. Le pic de désorption d'H₂ possède un large épaulement au-dessus de 220 °C qui correspond à une bosse dans le signal du CO.

Les pics de H₂ et de CO₂ à 170–180 °C sont attribués aux formiates sur Cu, comme précédemment. Les pics de désorption de H₂, de CO₂ et de CO à 210–215 °C correspondent à la décomposition des formiates sur le support. Celle-ci est précédée de la désorption de méthanol, maximale vers 200 °C, mais commençant dès 150 °C parallèlement à la décomposition des formiates sur Cu.

Le profil de désorption du support ZA est simple avec un pic à 270 °C, température à laquelle toutes les espèces observées désorbent (figure 7.7). La désorption de H₂O commence dès 165 °C.

Le pic de désorption à 270 °C correspond à la décomposition de formiates sur ZnO. Il faut noter que la production de méthanol a lieu sur ce support ZA exempt de Cu, comme sur le premier catalyseur ZnO/Cr₂O₃ de BASF, la réactivité de l'hydrogène étant à cette température assez élevée pour hydrogéner une partie des formiates en méthanol.⁴⁸

Les espèces adsorbées sur CuZA se décomposent majoritairement à 240 °C, température inférieure à celle observée pour le support seul ZA (figure 7.8). Vers 160 °C, on observe la désorption d'une faible quantité de HCOOH, accompagnée

48. S. LEDAKOWICZ et al. *Chemical and Process Engineering* **2013**, 34, 497–506.

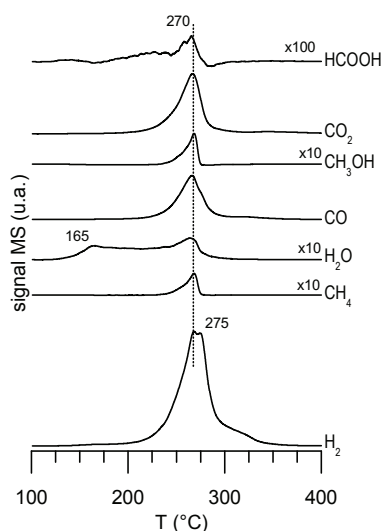


Figure 7.7 Profils de la TPD d'acide formique du support ZA

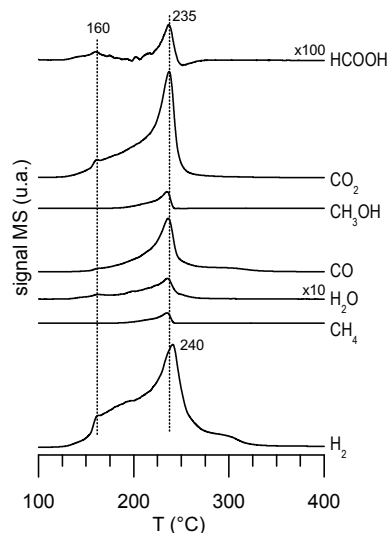


Figure 7.8 Profils de la TPD d'acide formique du catalyseur CuZA

d'une désorption large croissante de CO_2 , CO et H_2 . Il est à noter que les signaux de CH_3OH et CH_4 n'ont pas été amplifiés dans la figure et font dans ce cas une contribution importante au profil de désorption.

La présence de Cu dans le catalyseur CuZA diminue la température de décomposition des formiates sur ZnO de 35°C . La désorption de méthanol par rapport au support ZA est élevée. Elle commence dès le premier pic de décomposition faible à 160°C qui est associé à la décomposition des formiates sur Cu . À partir de ce moment, deux réactions ont lieu en parallèle : la décomposition des formiates et leur hydrogénation en méthanol.

La désorption principale du support ZZ se situe, comme c'est le cas pour ZA , autour de 275°C (figure 7.9). Cette fois, elle est précédée de la désorption de HCOOH à 260°C . Les signaux de CO et H_2 montrent un large épaulement vers 320°C .

Comme la position du pic de décomposition des formiates est identique à celle observée pour le support ZA , ces formiates sont attribués à des formiates sur ZnO . Le support ZrO_2 n'aurait alors pas d'influence directe sur la réaction de surface. Néanmoins, l'apparition anticipée d'acide formique est indicative d'une bonne mobilité d'hydrogène. L'épaulement vers 320°C peut indiquer la présence d'une espèce supplémentaire plus stable sur ZrO_2 qui laisse un oxygène à la surface et se décompose en CO et H_2 seuls.

Avec le catalyseur CuZZ , la décomposition principale est observée à la température très basse, de 215°C , par rapport aux autres échantillons (figure 7.10). Le maximum de la désorption de H_2 , H_2O , CO et CO_2 est situé à cette température, tandis qu'il est localisé à 205°C pour CH_3OH et CH_4 . La désorption de H_2 , CO ,

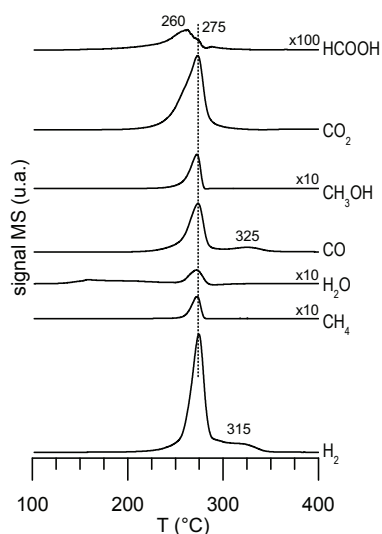


Figure 7.9 Profils de la TPD d'acide formique du support ZZ

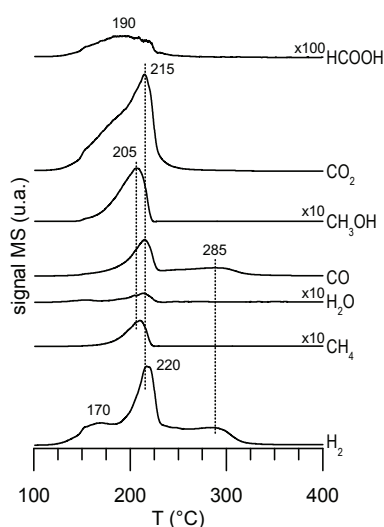


Figure 7.10 Profils de la TPD d'acide formique du catalyseur CuZZ

CH_3OH , CO_2 et HCOOH commence dès 150°C . Une désorption large est observée pour H_2 et CO vers 285°C .

L'influence de ZrO_2 ne devient ainsi évidente qu'en présence de Cu . Alors que la température de décomposition des formiates sur Cu est légèrement augmentée par rapport à CuZA ($+10^\circ\text{C}$), celle des formiates sur le support est abaissée de 20°C par rapport à CuZA et de 60°C par rapport à ZZ . L'apparition de HCOOH et CH_3OH dès 150°C et le pic de CH_3OH étant situé à une température plus basse de 10°C que celle de la décomposition des formiates montre dans ce cas que l'hydrogénation est plus rapide que la décomposition.

Le support ZC présente une température de désorption plus basse que les autres supports (figure 7.11). Toutes les espèces ont leur maximum de désorption à 250°C , sauf CH_3OH et CH_4 qui désorbent légèrement plus tard à 255°C . Le pic principal de H_2 possède un épaulement à 260°C . Une désorption faible de H_2 , CO et CO_2 a lieu vers 310°C .

Par analogie avec les autres profils de désorption, les pics de désorption à 250°C sont attribués à la décomposition des formiates sur ZnO . La désorption à température plus élevée, suggère la présence d'une deuxième espèce formiate plus stable mais moins abondante sur cérine.

Le profil de désorption du catalyseur CuZC est très complexe (figure 7.12). D'abord, CO_2 et HCOOH désorbent à 190°C , puis H_2 , CO , CH_4 et CH_3OH à 200°C . Après désorption de HCOOH à 220°C , un autre pic de décomposition important suit à 230°C comprenant toutes les autres espèces. Ce pic est épaulé d'une désorption à 255°C de H_2 , H_2O , CO , CH_3OH et CO_2 . Finalement, vers 340°C , H_2 et CO ainsi

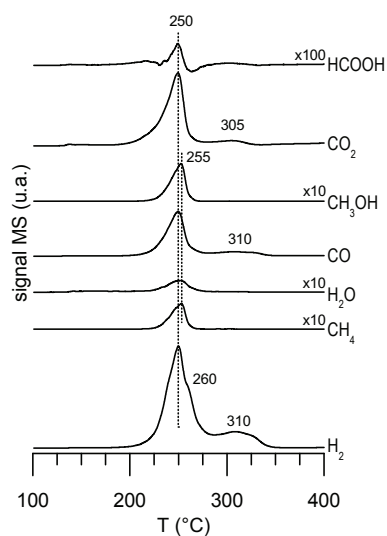


Figure 7.11 Profils de la TPD d'acide formique du support ZC

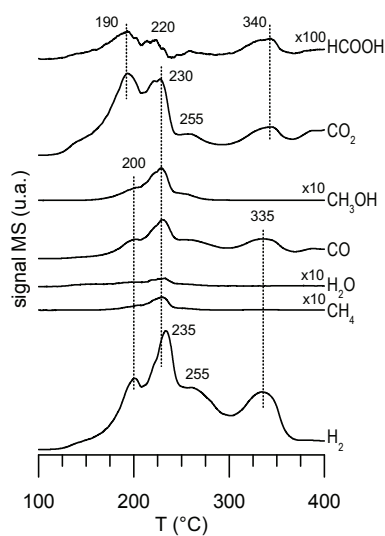


Figure 7.12 Profils de la TPD d'acide formique du catalyseur CuZC

que CO_2 et HCOOH désorbent.

La plus grande séparation des pics par rapport au ZC facilite l'analyse du profil de désorption du CuZC. La décomposition des formiates sur Cu commence dès 130°C , illustrée par la désorption simultanée de H_2 , CO , CO_2 et acide formique. Elle atteint son maximum à $190\text{--}200^\circ\text{C}$. Puis, la décomposition des formiates sur support a lieu, à 230 et 255°C , deux espèces de stabilité un peu différente. Tous ces pics de décomposition sont accompagnés de pics de désorption d'acide formique et de pics témoignant de la formation de méthanol et de méthane. Un pic à la température élevée de 340°C atteste l'existence d'une espèce formiate très stable, indiquée par la désorption de H_2 , CO , CO_2 et HCOOH . Contrairement à l'ensemble des pics à basse température, aucune formation de méthanol ou de méthane n'est observée.

Le fait que les températures de décomposition des formiates observées ici sont dans certains cas éloignées des valeurs de la littérature peut s'expliquer par plusieurs facteurs : les échantillons dans la littérature sont des substances pures ou de composition différente des échantillons présentés ici. Or, les expériences présentées ici montrent que la composition de l'échantillon a une forte influence sur son profil TPD. Avec un support composé majoritairement de ZnO et en absence de pics de désorption caractéristiques de l'autre oxyde dans le support, on est amené à conclure que la localisation préférentielle des formiates est sur ZnO . Néanmoins, malgré l'influence dominante du ZnO , l'autre oxyde modifie les propriétés de surface du matériau dans l'ensemble en décalant la stabilité des formiates sur ZnO .

Les aires de pic totales des produits de désorption par surface BET pour CO , CO_2 , méthanol et acide formique sont représentées dans les figures 7.13 à 7.16. Les catalyseurs industriels désorbent les plus faibles quantités de CO (figure 7.13)

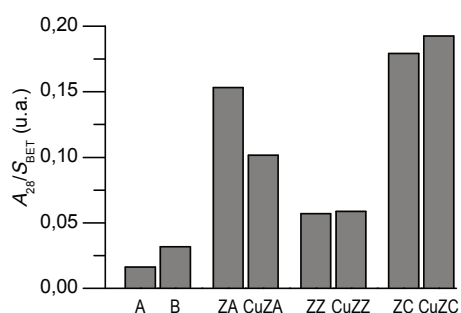


Figure 7.13 Aires des pics de désorption de CO par surface spécifique après adsorption d'acide formique

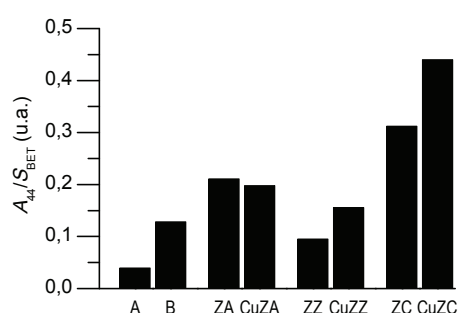


Figure 7.14 Aires des pics de désorption de CO_2 par surface spécifique après adsorption d'acide formique

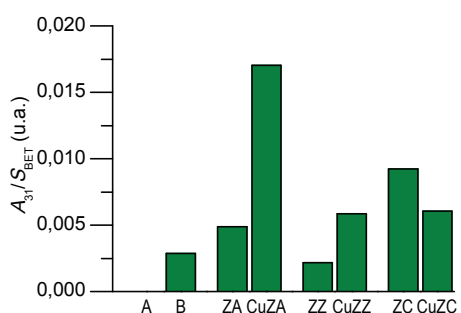


Figure 7.15 Aires des pics de désorption de méthanol par surface spécifique après adsorption d'acide formique

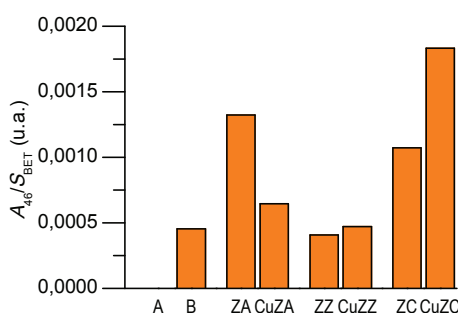


Figure 7.16 Aires des pics de désorption d'acide formique par surface spécifique après adsorption d'acide formique

et de CO_2 (figure 7.14). Les quantités désorbées de ZZ, CuZZ et ZA, CuZA sont intermédiaires, tandis qu'elles sont les plus élevées pour ZC et CuZZ. Le rapport de CO/CO_2 est plus élevé pour ZA, CuZA et ZC, CuZC comparé aux autres échantillons.

En ce qui concerne le méthanol désorbé, deux échantillons se différencient beaucoup des autres : pas de méthanol ne désorbe du catalyseur A, alors que la plus grande quantité est observée sur CuZA (7.15). Les autres catalyseurs se situent entre ces deux extrêmes.

La distribution des quantités d'acide formique désorbées suit approximativement celle du CO_2 (figure 7.16). Encore une fois, aucune désorption du catalyseur A n'est détectée.

Pour résumer, la stabilité des formiates sur Cu augmente dans l'ordre $CuZA < A < CuZZ < B < CuZC$. Celle des formiates sur support augmente dans l'ordre $B < CuZZ < CuZC < CuZA < ZC, A < ZA < ZZ$. Dans la distribution des molécules désorbées, le rapport méthanol/ CO des catalyseurs CuZA, CuZZ et B est plus favorable que celui des autres échantillons, tandis qu'aucun méthanol ne désorbe du catalyseur A. En mettant les résultats de la TPD d'acide formique en relation

avec les résultats des tests catalytiques, les catalyseurs actifs et sélectifs pour le méthanol sont ceux dont les formiates sur Cu possèdent une basse stabilité entre 160 et 170 °C et les formiates sur support leur limite de stabilité dans le domaine de température de la réaction de synthèse de méthanol entre 210 et 240 °C. Le rapprochement des pics de désorption correspondant au Cu et au support dans le cas des catalyseurs suggère une synergie Cu–ZnO. En supposant Cu⁰ comme métal actif, la vitesse de réaction sur ce métal est suffisamment grande pour l'hydrogénation des formiates, alors que le support fournit un réservoir de formiates suffisamment réactifs pour être hydrogéné en méthanol à l'interface Cu–ZnO.

7.3.3 Méthanol

Les TPD de méthanol sont présentées dans les figures 7.17 à 7.24. Pour une meilleure visibilité des pics, certains signaux ont été amplifiés par un facteur de 10 (H₂O) ou 100 (CH₄, CH₃OH, HCOOH). Le facteur d'amplification de chaque signal est indiqué à proximité de la courbe.

CH₃OH et CH₄ désorbent du catalyseur A à 155 °C (figure 7.17). La désorption de H₂ et d'une petite quantité de CO₂ et HCOOH est retardée à 180 °C. H₂ désorbe dans un large pic de désorption à 240 °C, tandis que le CO apparait plus tard à 260 °C.

Du méthanol désorbe vers 155 °C de sites où il est faiblement adsorbé sous forme d'espèces méthoxy. En même temps, la température n'est pas encore assez élevée pour engendrer des réactions de surface. Le dégagement d'hydrogène commence peu au-dessus de 100 °C. Il est indicatif de la transformation d'espèces

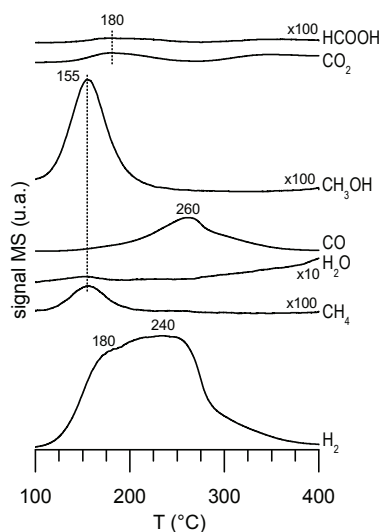


Figure 7.17 Profils de la TPD de méthanol du catalyseur A

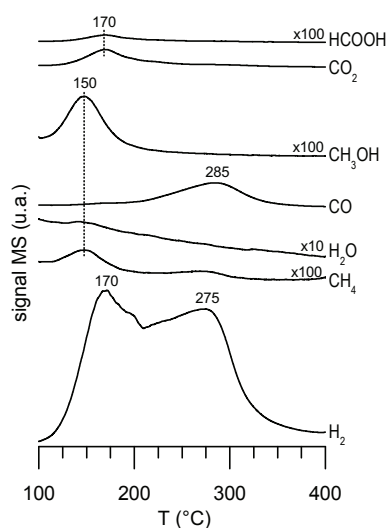


Figure 7.18 Profils de la TPD de méthanol du catalyseur B

méthoxy en formiates, comme il ne coïncide avec le pic de désorption d'aucune autre molécule, le méthanol et le méthane désorbent plus tôt. Seule une faible quantité de CO_2 désorbe avec un pic maximal à 180°C . Cette température indique la décomposition de formiates sur Cu qui se sont formés à partir du méthanol adsorbé. La majorité est par contre adsorbé sur le support, où l'oxydation des espèces méthoxy en formiates a lieu. Les formiates sur support se décomposent en H_2 et CO , indiqué par les maxima à 240°C et 260°C respectivement, sans la formation de CO_2 ou CH_3OH observée après adsorption d'acide formique.

Les pics de désorption sont mieux séparés avec le catalyseur B (figure 7.18). CH_3OH , CH_4 et H_2O désorbent dès 150°C , H_2 , CO_2 et HCOOH suivent à 170°C . H_2 et CH_4 ainsi que CO désorbent plus tard, à 275°C et 285°C respectivement.

Le profil de désorption du catalyseur B peut être expliqué par la même logique que celui du catalyseur A. La différence est que les formiates sur Cu se décomposent un peu plus tôt et les formiates sur support plus tard que sur le catalyseur A.

Les pics de désorption du support ZA sont décalés vers des températures plus élevées (figure 7.19). CH_3OH , H_2O et CH_4 désorbent dans un pic large et intense entre 150 et 250°C en considérant l'échelle moins amplifiée. Pendant la diminution du signal de CH_3OH , HCOOH commence à désorber avec un maximum à 265°C , avant que H_2 et peu de CO_2 se dégagent simultanément à 290°C . H_2 et CO désorbent de plus à 340°C .

Sur le support ZA, une partie des espèces méthoxy désorbe sous forme de CH_3OH sans subir d'autres réactions de surface. Ceci est accompagné de la désorption de H_2O et de CH_4 . Avec l'augmentation de la température, l'oxydation

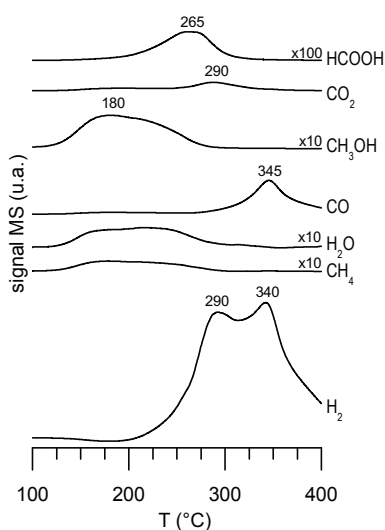


Figure 7.19 Profils de la TPD de méthanol du support ZA

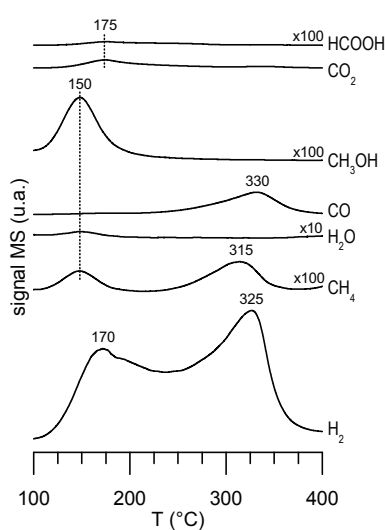


Figure 7.20 Profils de la TPD de méthanol du catalyseur CuZA

des espèces méthoxy restées à la surface a progressivement lieu, mise en évidence par l'apparition d'acide formique à 265 °C et la désorption de H₂ seul (à part une faible quantité de CO₂). Des formiates assez stables se décomposent finalement à 340 °C.

Les pics de désorption du catalyseur CuZA à basse température sont au même endroit que pour le catalyseur B (figure 7.20) : désorption de CH₃OH, CH₄ et H₂O à 150 °C, désorption de H₂, CO₂ et HCOOH à 170–175 °C. À 315 °C CH₄ désorbe, puis H₂ et CO à 330 °C.

La désorption du catalyseur CuZA montre des parallèles avec le catalyseur B. Le pic de décomposition des formiates par contre est décalé vers une température plus haute (désorption de H₂ et CO à 330 °C). L'apparition de CH₄ avant la décomposition des formiates est remarquable : elle signifie que pendant la phase d'oxydation des espèces méthoxy en formiates une partie des méthoxy est hydrogénée en CH₄.

Le profil de désorption complexe du support ZZ (figure 7.21) peut être subdivisé en trois parties : d'abord la désorption large d'une quantité importante de méthanol prenant en compte l'échelle aux alentours de 180 °C, accompagnée de H₂O et CH₄, puis la désorption de H₂, CO₂ et HCOOH vers 280 °C, et enfin la désorption de H₂ et CO à 330 °C. Les pics de désorption de H₂ possèdent des épaulements à 240 °C et 360 °C. Ce dernier épaulement est également présent dans le signal du CO.

Comme sur le support ZA, une grande quantité de méthanol désorbe sans subir de transformation. Puis, deux phases d'oxydation de formiates sont indiquées par la désorption de H₂ à 240 °C et 280 °C. À 280 °C, une première décomposition de

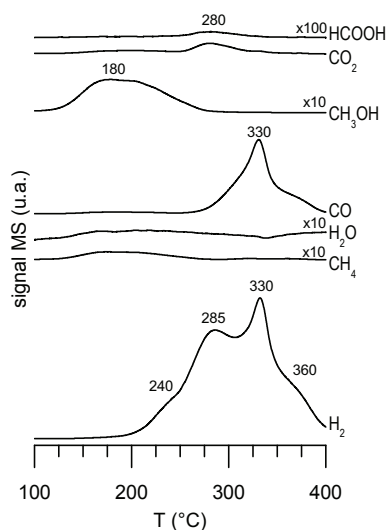


Figure 7.21 Profils de la TPD de méthanol du support ZZ

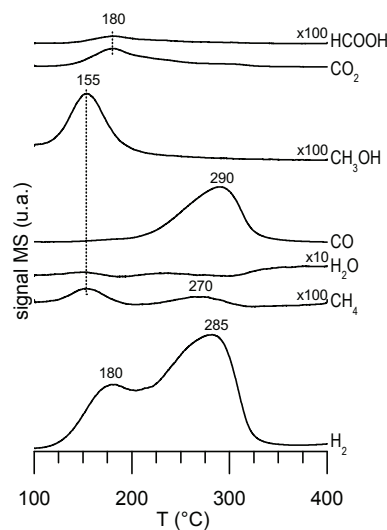


Figure 7.22 Profils de la TPD de méthanol du catalyseur CuZZ

formiates a lieu, illustrée par la présence de CO_2 , H_2 et HCOOH . Le pic de décomposition principal des formiates est à 330°C , mais il est suivi de la décomposition d'espèces particulièrement stables à 360°C .

Le profil de désorption du catalyseur CuZZ (figure 7.22) est similaire à celui du catalyseur B. CH_3OH , CH_4 et H_2O désorbent à 155°C . Puis, H_2 , CO_2 et HCOOH suivent à 180°C . Plus tard, du CH_4 désorbe vers 270°C , suivi de H_2 et CO vers $285\text{--}290^\circ\text{C}$. Le pic de désorption de H_2 à haute température est à peu près deux fois plus intense que celui à basse température.

Ainsi, le profil de désorption du catalyseur CuZZ est plus proche de celui du catalyseur B que de celui de son support ZZ. On notera surtout l'absence des pics de désorption au-delà de 300°C sur CuZZ par rapport à son support. Une fois de plus, la désorption de méthanol, puis l'oxydation des méthoxy en formiates et leur décomposition sont observées. Par rapport au catalyseur CuZA, la stabilité des formiates sur CuZZ est inférieure.

Prenant en compte l'échelle, une grande quantité de CH_3OH et CH_4 se désorbe du support ZC (figure 7.23) vers 180°C comme pour les autres supports, accompagnée d'une très faible désorption de CO_2 vers 200°C . Le pic de H_2 possède deux maxima : il désorbe d'abord seul à 270°C , puis parallèlement à CO à 300°C .

Le profil de désorption du support ZC ressemble par sa simplicité à celui du support ZA. Mais après la désorption de CH_3OH et H_2O la réaction est plus rapide : les espèces méthoxy sont oxydées en formiates à 270°C sans apparition d'acide formique et se décomposent ensuite dès 300°C .

Le pic de désorption de CH_3OH et de CH_4 du catalyseur CuZC est situé à

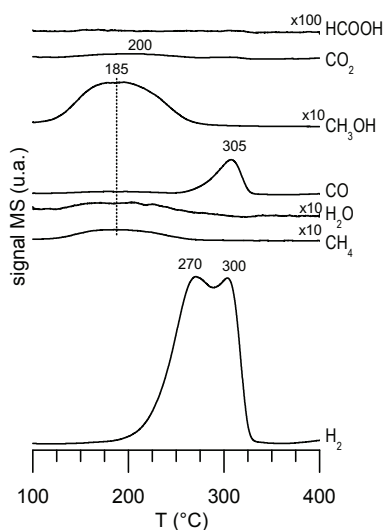


Figure 7.23 Profils de la TPD de méthanol du support ZC

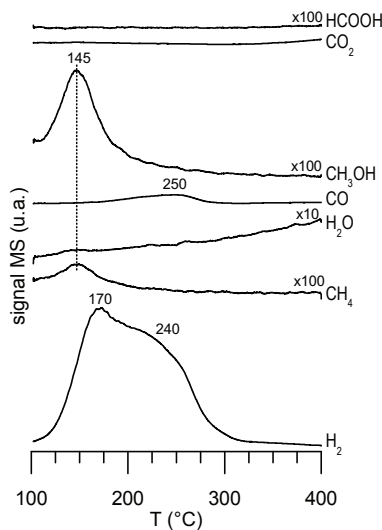


Figure 7.24 Profils de la TPD de méthanol du catalyseur CuZC

la température la plus basse de tous les catalyseurs, à 145 °C (figure 7.24). H₂ désorbe en deux temps : d'abord seul à 170 °C, puis dans une large épaupe à 240 °C avec du CO à 240 °C.

De tous les catalyseurs, ce sont le catalyseur CuZC et le catalyseur A pour lesquels la température la plus basse de décomposition des formiates générés à partir des espèces méthoxy est observée. La désorption de méthanol, l'oxydation des méthoxy en formiates et leur décomposition se suivent rapidement.

Les températures de décomposition observées ne correspondent globalement pas aux températures données dans la littérature pour les espèces méthoxy sur les supports. Ceci est lié en partie aux différences en ce qui concerne les conditions expérimentales et la nature des échantillons, mais surtout au fait que les espèces méthoxy sur support sont transformées en formiates avant de pouvoir être détectées comme méthoxy.

Les aires de pic totales des produits de désorption par surface BET pour CO, CO₂, méthanol et acide formique sont représentées dans les figures 7.25 à 7.28. Le rapport CO/CO₂ est globalement plus élevé qu'après adsorption d'acide formique.

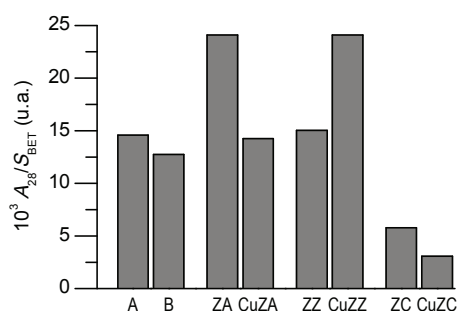


Figure 7.25 Aires des pics de désorption de CO par surface spécifique après adsorption de méthanol

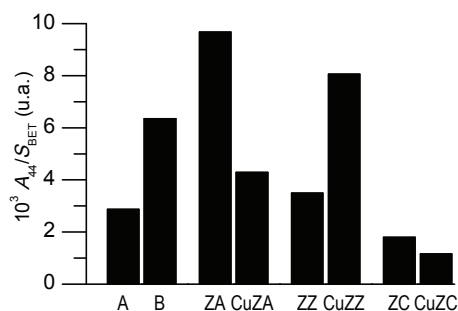


Figure 7.26 Aires des pics de désorption de CO₂ par surface spécifique après adsorption de méthanol

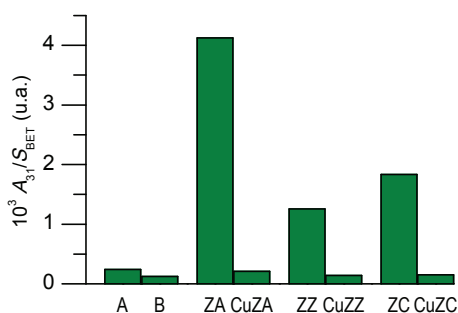


Figure 7.27 Aires des pics de désorption de méthanol par surface spécifique après adsorption de méthanol

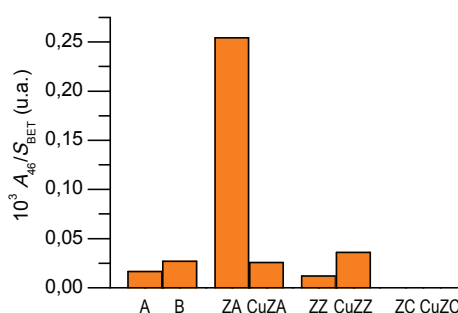


Figure 7.28 Aires des pics de désorption d'acide formique par surface spécifique après adsorption de méthanol

ZC et CuZC désorbent le moins de gaz carbonés, ZA et CuZZ le plus, tandis que les autres catalyseurs se situent au milieu. Plus de différences sont observées pour la désorption de méthanol. Les catalyseurs, y compris A et B, désorbent moins de méthanol que les supports. L'acide formique n'est détecté que sous forme de trace sauf pour ZA, où la quantité est plus importante et sauf pour ZC et CuZC, où aucune désorption d'acide formique n'est observée.

En résumé, la stabilité thermique des espèces méthoxy augmente dans l'ordre CuZC < B, CuZA < A, CuZZ < ZA, ZZ < ZC. La stabilité des formiates issus des méthoxy augmente dans l'ordre CuZC < A < B < CuZZ < ZC < CuZA < ZZ < ZA. Les catalyseurs actifs et sélectifs pour le méthanol en test catalytique sont dans ce cas ceux dont à la fois la stabilité des méthoxy est faible et la stabilité des formiates est grande. Même si un catalyseur remplit ce critère malgré une mauvaise performance en test catalytique, cela s'explique par le fait qu'il ne possède pas les bonnes propriétés pour l'hydrogénation des formiates dans la réaction directe. Au vu de la distribution des molécules désorbées, les catalyseurs ne désorbent pas beaucoup de méthanol. Les propriétés de surface dans ce cas sont telles qu'elle ne possède qu'une faible affinité au méthanol permettant de libérer les sites à la fin du cycle catalytique pour la synthèse de méthanol et d'empêcher la décomposition par réaction inverse des formiates générés à partir d'espèces méthoxy.

7.4 Discussion

Les espèces de surface créées par l'adsorption de CO₂ à 100 °C sont en interaction moyennement forte avec la surface tenant compte de leur température de désorption aux alentours de 160–170 °C. En se servant des résultats de la caractérisation par infrarouge, il s'agit probablement de carbonates monodentés et bidentés. Seul sur le catalyseur A un deuxième type d'espèces de surface de plus grande stabilité thermique est observé sans que cela ne se traduise par une meilleure performance en synthèse de méthanol.

Les capacités de sorption de CO₂ varient fortement en fonction des supports. Le support ZC et le catalyseur CuZC adsorbent le plus de CO₂, tant exprimé par masse de catalyseur, par surface BET ou surface de Cu⁰. Cette observation correspond à celle faite par infrarouge, où les échantillons contenant de la cérine ou de la zircone montrent les bandes de carbonates les plus intenses. Or, une adsorption importante de CO₂ sur CuZC ne se traduit pas par une meilleure activité pour la synthèse de méthanol en test catalytique de ce catalyseur, au contraire. Celle-ci est observée avec les catalyseurs CuZA et CuZZ. Là encore, la plus grande sorption de CO₂ sur CuZZ ne fait pas augmenter l'activité catalytique d'une mesure telle que l'on pourrait attendre si la capacité d'adsorption de CO₂ était le facteur déterminant.

La comparaison avec les catalyseurs pour la réaction du gaz à l'eau permet de compléter l'image. Les catalyseurs CuZA et B possèdent à peu près la même capacité de sorption de CO₂, mais c'est le CuZA qui est plus actif – même si la sélectivité de B est bonne. En revanche, si la quantité de CO₂ adsorbé sur A est plus élevée

que pour les deux autres catalyseurs, sa sélectivité pour la synthèse de méthanol est très faible. Il semblerait donc en accord avec les résultats du CuZC qu'une adsorption trop forte du CO₂ pénaliserait l'activité catalytique. Cela peut être mis en relation avec des résultats récents selon lesquels la formation du formiate ne nécessite pas la formation préalable d'un carbonate.⁴⁹ Une carbonatation de la surface présenterait alors le danger de bloquer la surface. Les raisons pour expliquer la performance des catalyseurs en synthèse de méthanol sont donc à chercher au-delà de l'adsorption de CO₂.

Les résultats des TPD d'acide formique et de méthanol montrent que la présence de Cu dans les catalyseurs modifie profondément la réactivité des supports. De manière générale, la présence de Cu abaisse considérablement la stabilité des espèces de surface sur le support et, par conséquent, les températures auxquelles les réactions de surface se déroulent.

L'adsorption d'acide formique conduit à la formation de formiates de surface, localisés majoritairement sur le support. Ceci est mis en évidence par l'intensité relative plus élevée de leurs pics de désorption à haute température par rapport à ceux sur Cu à basse température. Pas ou peu de méthanol viendrait alors des formiates sur Cu, à cause de leur nombre faible et la température de réaction encore relativement basse au début de la rampe de température. C'est cohérent avec les expériences en infrarouge, où les formiates ont été observés sur le support après adsorption d'acide formique. C'est également en accord avec les résultats de la littérature, où la décomposition de formiates de Cu massifs ne conduit qu'à la formation de CO₂, CO et HCOOH comme produits carbonés, tandis que lors de la décomposition de formiates de ZnO massifs, des produits hydrogénés comme le méthanol, le formiate de méthyl et le formaldéhyde sont observés, même sans ajout d'hydrogène supplémentaire.²⁸

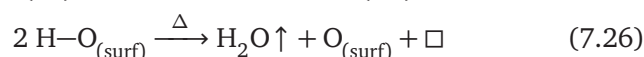
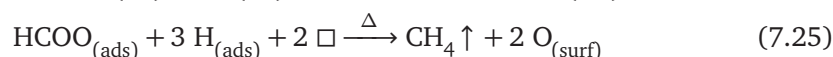
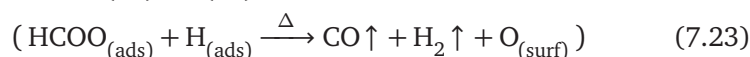
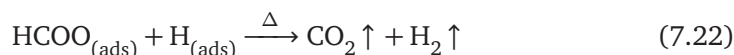
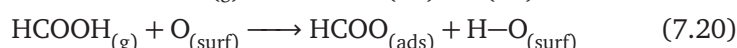
En revanche, le fait qu'en présence de Cu la température de décomposition principale des formiates sur support, située à haute température, diminue de 35 à 55 °C met en évidence qu'il ne s'agit pas d'une simple coexistence du Cu et du support. Il faut considérer plutôt qu'il existe une interaction forte que l'on peut s'imaginer comme interface Cu-support. Ainsi on peut expliquer le fait que le premier pic de décomposition des formiates sur Cu et le deuxième pic de décomposition des formiates sur support ne sont pas clairement séparés. Les formiates sur support en contact avec le Cu réagissent en premier, puis ceux un peu plus éloignés peuvent progressivement migrer vers l'interface avec l'apport d'énergie par la rampe de température et également réagir.^{28,50} Le deuxième pic de décomposition viendrait alors des espèces formiates relativement éloignées du Cu qui néanmoins exerce une influence en modifiant les propriétés du support. Le fait que le pic de méthanol soit observé à ce moment là découle de leur plus grand nombre par rapport aux formiates sur Cu et la possibilité du ZnO contenu

49. L. C. GRABOW, M. MAVRIKAKIS. *ACS Catalysis* **2011**, *1*, 365–384.

50. A. A. KHASSIN et al. *Journal of Molecular Catalysis A : Chemical* **2013**, *373*, 151–160.

dans les supports de générer du méthanol à lui seul.⁵¹ La présence du Cu est susceptible d'avoir une autre conséquence : une meilleure disponibilité et mobilité de l'hydrogène de surface ce qui se manifeste dans des barrières d'activation et des températures de réaction plus basses.^{17,52,53}

Les réactions qui sont susceptibles d'avoir lieu pendant l'adsorption d'acide formique et la rampe de température (Δ) sont résumées dans le schéma suivant. Les réactions de moindre importance sont mises entre parenthèses.



L'adsorption d'acide formique sur des sites métalliques conduit à la formation d'un formiate de surface et de l'hydrogène adsorbé (7.5). Son adsorption sur un oxyde génère un formiate de surface et un groupement hydroxyle (7.20). Par l'apport d'énergie de la rampe de température, différentes réactions peuvent avoir lieu en fonction de la stabilité des espèces de surface. Un formiate et un atome d'hydrogène de surface peuvent recombiner, ce qui conduit à la désorption d'acide formique (7.21). La réaction peut aller plus loin, menant à la décomposition du formiate de surface en CO_2 et H_2 (7.22). Selon les observations expérimentales, ce mécanisme de décomposition a été prédominant et restitue l'état de la surface avant adsorption. Un deuxième mécanisme de décomposition explique la formation de CO, où un oxygène du formiate reste à la surface (7.23). Lorsqu'assez d'hydrogène est disponible, le formiate est hydrogéné en méthanol (7.24). Ceci nécessite la présence d'une lacune pour l'abstraction d'un oxygène du formiate.⁵⁴ D'une manière similaire, la formation de méthane peut être expliquée en présence de deux lacunes (7.25). La régénération de lacunes se fait par la recombinaison de deux groupements hydroxyle en eau (7.26).

La TPD de méthanol conduit également à la formation de formiates pendant la rampe de température. Comme la réaction de synthèse de méthanol est une

51. H. DREYFUS, « Manufacture of methyl alcohol », US 1868096, 1932.

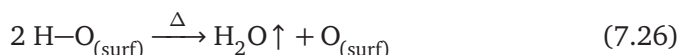
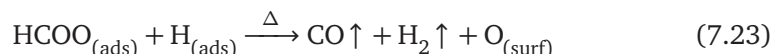
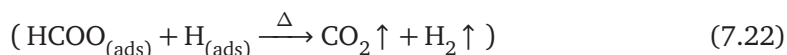
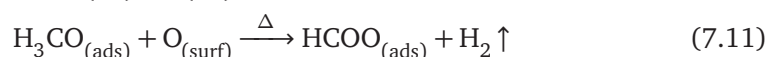
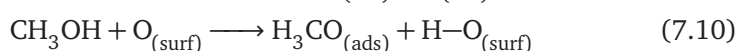
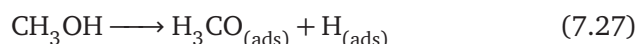
52. R. BURCH, S. GOLUNSKI, M. SPENCER. *Catalysis Letters* 1990, 5, 55–60.

53. M. S. SPENCER. *Catalysis Letters* 1998, 50, 37–40.

54. A. DELUZARCHE et al. *Reviews of Chemical Intermediates* 1985, 6, 255–274.

réaction d'équilibre, la présence d'espèces méthoxy comme dernier intermédiaire de surface dans la synthèse de méthanol avant la formation de ce produit pousse la réaction dans le sens inverse et conduit à travers l'intermédiaire formiate aux réactifs. Comme déjà observé lors de l'adsorption d'acide formique, les réactions de surface après adsorption de méthanol sur les catalyseurs au Cu ont lieu à des températures plus basses que sur les supports correspondants. Par la présence du Cu, la température de désorption de méthanol est abaissée de 30 à 40 °C, celle de la décomposition des formiates de 15 à 60 °C. À basse température, la recombinaison d'espèces méthoxy avec de l'hydrogène a lieu d'abord pour donner du méthanol. Puis, les espèces méthoxy restantes sont progressivement hydrogénées en formiates ce qui est mis en évidence par la désorption d'hydrogène seul. Une fois la limite de stabilité des formiates atteinte, ils se décomposent en H₂ et CO, mais cette fois-ci sans apparition de CO₂. La décomposition de ces formiates a lieu plus tard que dans le cas des TPD d'acide formique. Ceci peut avoir deux raisons. D'une part, il peut s'agir d'un obstacle cinétique limité par la désorption de l'hydrogène. Tant que les sites d'adsorption de l'hydrogène sont bloqués, les espèces méthoxy ne peuvent pas se débarrasser des deux atomes d'hydrogène pour être oxydés en formiate. D'autre part les sites d'adsorption pour l'acide formique et pour le méthanol peuvent être différents. L'acide formique donne facilement son proton et peut déjà réagir avec des sites de faible basicité, alors que le méthanol nécessite une base plus forte pour être déprotoné. L'adsorption du méthanol sur des sites plus basiques se manifesterait alors dans une plus grande stabilité des formiates. Cette basicité élevée se reflète aussi dans la distribution des produits de décomposition : ne permettant pas la création de lacunes, la surface retient un oxygène des formiates générés après adsorption de méthanol et le produit de décomposition carboné observé est le CO.

Les réactions qui sont susceptibles d'avoir lieu pendant l'adsorption de méthanol et la rampe de température (Δ) sont résumées dans le schéma suivant. Les réactions de moindre importance sont mises entre parenthèses.



L'adsorption de méthanol conduit à la formation d'espèces méthoxy à la surface.

En présence d'un site métallique, de l'hydrogène adsorbé est généré (7.27), sur oxyde on observe la formation d'un hydroxyle de surface (7.10). Au début de la rampe, une partie de l'hydrogène recombine avec des espèces méthoxy en méthanol (7.28). Au fur et à mesure que la température monte, l'oxydation des espèces méthoxy en formiates a lieu (7.11). L'hydrogène dégagé ne conduit pas à des réactions d'hydrogénation, car son signal monte, tandis que celui du méthanol descend. Puis, les réactions ressemblent à celles des TPD d'acide formique. Or, la distribution des produits change. La désorption d'acide formique n'est quasiment pas observée (7.21). La décomposition des formiates en CO_2 et H_2 (7.22) est cette fois minoritaire au profit de la décomposition en CO et H_2 (7.23). La formation d'eau s'explique comme avant par la recombinaison de groupements hydroxyle (7.26).

En ce qui concerne le mécanisme réactionnel, les opinions divergentes de ceux qui supposent les formiates comme intermédiaire et de ceux qui les réduisent à des espèces spectateurs s'expliquent peut-être par le fait que les deux hypothèses sont possibles – en fonction de la localisation des formiates.⁵⁵ Si l'on s'imagine la surface hétérogène composée d'îlots de différentes compositions, seuls les endroits avec le bon rapport et une bonne interface Cu/ZnO sont les centres actifs, les autres, inactifs, ne contribuent pas à l'activité catalytique⁵⁶. WAUGH a rejeté l'idée d'une synergie Cu-ZnO, n'ayant observé que des formiates sur Cu sur un catalyseur Cu/ZnO/ Al_2O_3 , et a caractérisé ce type de catalyseur comme étant simplement la somme de ses parts.⁵⁷ Or, la notion de l'interface Cu-ZnO s'est consolidée au fur et à mesure avec l'observation de la mobilité des formiates et leur localisation à l'interface Cu-Zn.⁵⁸ Selon les travaux de BEHRENS et al., trois conditions doivent être remplies pour avoir une bonne performance d'un catalyseur de synthèse de méthanol : une surface de Cu^0 élevée pour un grand nombre de sites actifs, la présence de défauts dans la phase métallique et une forte interaction métal-support.⁵⁹⁻⁶¹ Ce concept permet également d'expliquer les résultats obtenus ici. L'interaction entre le Cu et le support semble donc être un élément crucial pour une bonne performance des catalyseurs en synthèse de méthanol.⁶²

En vue de cette interaction, on peut expliquer pourquoi les échantillons CuZA et CuZZ se différencient peu, tant dans les caractérisations mécanistiques que cinétiques. Si le support des catalyseurs classiques, l'alumine, n'intervient pas dans le mécanisme, le support zircone est supposé être impliqué.⁴⁵ Cependant, la méthode de synthèse par coprécipitation à pH non constant, utilisée pour la

55. M. BEHRENS. *Angewandte Chemie International Edition* **2014**, *53*, 12022–12024.

56. V. OSTROVSKII. *Catalysis Today* **2002**, *77*, 141–160.

57. K. C. WAUGH. *Catalysis Letters* **1991**, *7*, 345–349.

58. G. J. MILLAR, C. H. ROCHESTER, K. C. WAUGH. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **1992**, *88*, 3497–3503.

59. M. BEHRENS et al. *Science* **2012**, *336*, 893–897.

60. S. ZANDER et al. *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, *52*, 6536–6540.

61. T. LUNKENBEIN et al. *Angewandte Chemie International Edition* **2015**, *54*, 4544–4548.

62. M. BEHRENS, R. SCHLÖGL. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **2013**, *639*, 2683–2695.

préparation des échantillons étudiés, ne semble pas favoriser les interactions Cu–ZnO–ZrO₂. Si les sites d'adsorption sur la zircone sont trop éloignés du site actif, sans contact entre la zircone et le cuivre, l'effet bénéfique du support pour l'adsorption du CO₂ ne se traduira pas par une meilleure activité catalytique. En revanche, les premiers résultats d'une nouvelle méthode de synthèse microfluidique en continu, développée au laboratoire, présente des perspectives encourageantes.⁶³

7.5 Conclusion

Les TPD de CO₂, d'acide formique et de méthanol sur différents supports et catalyseurs pour la synthèse de méthanol et la réaction du gaz à l'eau ont permis de mieux caractériser les échantillons. Ces résultats peuvent en outre être corrélés avec les caractérisations par infrarouge et les test catalytiques en lit fixe.

L'adsorption de CO₂ est la plus importante sur les échantillons contenant de la cérine. La mauvaise performance du CuZC en synthèse de méthanol semble être liée au blocage de la surface par carbonatation. L'activité catalytique des autres catalyseurs ne peut pas être expliquée uniquement à partir des TPD de CO₂.

Les TPD d'acide formique et de méthanol mettent en évidence que les propriétés observées pour les différents échantillons ne sont pas simplement le résultat des effets additifs de leurs constituants. Dans chaque cas, la combinaison ZnO/autre oxyde et Cu/ZnO/autre oxyde donne lieu à des interactions spécifiques et complexes.

Les formiates générés par adsorption d'acide formique sont majoritairement localisés sur le support. La présence du Cu baisse la température de décomposition des formiates sur support et donc leur stabilité par rapport au support seul. C'est l'indice pour une interaction Cu–support. Les catalyseurs qui présentent une bonne sélectivité pour le méthanol en test catalytique la montrent également en TPD d'acide formique. De plus, ils sont caractérisés par une faible stabilité des formiates sur Cu et une stabilité moyenne des formiates sur support.

Le méthanol adsorbé est partiellement détecté tel quel pendant la TPD, partiellement par le dégagement des produits de décomposition de formiates générés par oxydation d'espèces méthoxy. Les catalyseurs actifs et sélectifs pour le méthanol en test catalytique sont ceux dont à la fois la stabilité des méthoxy est faible et la stabilité des formiates est grande, mais uniquement s'ils ont également les bonnes caractéristiques trouvées par TPD d'acide formique.

Ces résultats rejoignent les résultats de la littérature. Au niveau du mécanisme, les formiates semblent être un intermédiaire important. Leur stabilité doit être basse pour les formiates sur Cu et moyennement élevée pour les formiates sur support afin de favoriser la suite de réactions de surface vers le méthanol en em-

63. L. ANGELO, « Développement de catalyseurs pour la synthèse de méthanol produit par hydrogénation du dioxyde de carbone », thèse de doct., Université de Strasbourg, 2014.

pêchant la décomposition des formiates. On retrouve ici le principe de Sabatier.⁶⁴ En même temps, une certaine mobilité des formiates est exigée, permettant de changer de site d'adsorption entre le support et le Cu. Même si à partir de ces expériences, de plus amples affirmations sur le mécanisme de la réaction de synthèse de méthanol ne peuvent pas être prononcées, au vu des résultats de la littérature il semble qu'une image du site actif des catalyseurs Cu/ZnO/Al₂O₃ est en train d'émerger : il s'agit d'un couple Cu–ZnO en forte interaction.

La notion de l'interaction Cu–support peut expliquer que les catalyseurs Cu/ZnO/Al₂O₃ et Cu/ZnO/ZrO₂, synthétisés au laboratoire par coprécipitation classique, se différencient peu. Si la bonne interface Cu–support n'est pas formée, l'activité catalytique ne peut pas bénéficier de l'effet du support zircone. La formation d'interactions entre Cu, ZnO et ZrO₂ est à favoriser par le mode de préparation afin de développer des catalyseurs optimisés pour la réaction de synthèse de méthanol.

64. J. A. DUMESIC, G. W. HUBER, M. BOUDART in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, (éds. : G. ERTL et al.), Wiley-VCH, 2008, chap. 1.1, p. 1–15.

Quatrième partie

Conclusion générale

Conclusions et perspectives

Les principaux objectifs de cette thèse étaient l'étude de la cinétique de deux catalyseurs de méthanol et la caractérisation comparative de catalyseurs optimisés et non-optimisés pour la synthèse de méthanol afin de gagner plus d'informations sur le mécanisme et de rationaliser le développement de futurs catalyseurs de synthèse de méthanol.

Mesure des surfaces de cuivre Une méthode d'analyse pour déterminer les surfaces métalliques des catalyseurs contenant du Cu par chimisorption de N_2O a été mise au point. Elle permet de quantifier des surfaces de Cu à partir de $2,5 \text{ m}^2$ avec une erreur relative inférieure à 10 %. La détermination des surfaces de Cu s'est révélée utile pour le développement des catalyseurs et le retraitement des données cinétiques. Elle a permis de mettre en évidence l'influence de la synthèse sur l'activité intrinsèque des catalyseurs. L'expression des données cinétiques en TOF a rendu les modèles indépendants d'un lot de catalyseur spécifique et a facilité la comparaison avec des données cinétiques de la littérature.

Modélisation cinétique La revue bibliographique des modèles cinétiques existants pour la synthèse de méthanol a permis de les classer selon les trois types loi de puissance, Langmuir-Hinshelwood et microcinétique. La bibliographie montre que ces modèles ont été majoritairement établis avec des alimentations riches en CO et ne paraissent pas adaptés pour décrire la synthèse de méthanol par hydrogénation de CO_2 , la réaction qui est le sujet du présent travail.

Des considérations thermodynamiques ont établi au préalable que le rendement en méthanol reste limité dans la gamme de températures et de pressions étudiée. Les conditions de réaction optimales sont une température basse, des pressions élevées et une pression partielle d'hydrogène importante dans le flux d'entrée. Les mesures expérimentales ont confirmé ces tendances pour les deux catalyseurs

– à l'exception de la température dont l'augmentation favorise la production de méthanol en accélérant la réaction.

À partir des données expérimentales des catalyseurs Cu/ZnO/Al₂O₃ (CuZA) et Cu/ZnO/ZrO₂ (CuZZ) deux modèles de type loi de puissance ont été créés pour décrire la cinétique de la réaction de synthèse de méthanol et de la réaction inverse du gaz à l'eau. L'effet beaucoup plus important de l'hydrogène sur le rendement de méthanol par rapport au dioxyde de carbone se traduit dans un ordre de réaction 5 fois plus grand que celui pour le CO₂. Les TOFs pour la synthèse de méthanol et la réaction inverse du gaz à l'eau de 200 à 240 °C se situent entre 10⁻³ et 10⁻² s⁻¹. Les énergies d'activation apparentes des deux catalyseurs sont proches. Même si les TOFs des deux catalyseurs pour la synthèse de méthanol sont comparables, le TOF pour la réaction inverse du gaz à l'eau du catalyseur CuZZ est inférieur au TOF du catalyseur CuZA et CuZZ est donc plus sélectif pour le méthanol.

Les données expérimentales du catalyseur CuZA ont été ajustées à des modèles plus complexes pris de la littérature. Le modèle de GRAAF et al. à deux sites d'adsorption représente mieux les données que le modèle de PARK et al. avec trois sites d'adsorption. Commune aux deux modèles est la conclusion que le CO produit par la réaction inverse du gaz à l'eau n'est pas hydrogéné en méthanol. Dans un mélange réactionnel CO₂/H₂ loin de l'équilibre thermodynamique, le seul effet de cette réaction est l'interconversion de CO et de CO₂. Le nombre d'expériences effectuées avec le catalyseur CuZZ est trop faible pour l'ajustement des paramètres des modèles complexes. Cependant, le modèle de PARK devrait être mieux adapté à ce catalyseur que le modèle de GRAAF, car le support est supposé être impliqué dans le mécanisme.

Spectroscopie infrarouge Pour l'étude mécanistique, un montage expérimental pour la spectroscopie infrarouge en réflexion diffuse a été mis au point. Il permet des études d'adsorption à pression atmosphérique et des études de la réaction sous flux réactionnel et pression élevée. La mise au point comprend également l'optimisation des conditions expérimentales avec la prise en compte des particularités de la réflexion diffuse.

L'observation de la surface du catalyseur CuZA pour la synthèse de méthanol et d'un catalyseur Cu/ZnO/Cr₂O₃ actif pour la réaction du gaz à l'eau et peu sélectif pour le méthanol (catalyseur industriel A) sous conditions réactionnelles ne permet pas de conclusion définitive sur la nature des espèces observées. À cause de l'intensité faible des bandes et leur occultation par l'eau en phase gaz, il peut s'agir de formiates, de carbonates ou d'eau adsorbée.

C'est pourquoi des tests d'adsorption à pression atmosphérique ont été effectués afin de caractériser les échantillons. L'adsorption de CO₂ conduit à la formation de carbonates monodentés et bidentés, sur cérine également à des carbonates polydentés thermiquement plus stables. L'adsorption d'acide formique génère des formiates sur support qui sont moins stables sur les catalyseurs pour la réaction du gaz à l'eau que sur les catalyseurs de méthanol. Sur ces derniers, la formation

de formiate de méthyle en plus de méthanol suggère la présence simultanée des espèces de surface formiate et méthoxy et la réaction des formiates a lieu dans la gamme de températures utilisée pour la synthèse de méthanol. En cohérence avec la suggestion des formiates comme intermédiaire dans la synthèse de méthanol, les formiates sur les catalyseurs pour la réaction du gaz à l'eau ne sont pas assez stables par rapport aux catalyseurs pour la synthèse de méthanol pour pouvoir contribuer à la production de méthanol. L'adsorption de méthanol conduit à la formation de formiates confirmant leur caractère d'espèce de surface la plus stable.

Désorption thermoprogrammée Des expériences de désorption thermoprogrammée en lit fixe suivies par spectrométrie de masse ont complété l'étude infrarouge. L'adsorption de CO₂ est la plus importante sur les échantillons contenant de la cérine. La mauvaise performance du catalyseur Cu/ZnO/CeO₂ (CuZC) en synthèse de méthanol semble être liée au blocage de la surface par carbonatation. L'activité catalytique des autres catalyseurs ne peut pas être expliquée uniquement à partir des TPD de CO₂.

Les TPD d'acide formique et de méthanol mettent en évidence que les propriétés observées pour les différents échantillons ne sont pas simplement le résultat des effets additifs de leurs constituants. Dans chaque cas, la combinaison ZnO/autre oxyde et Cu/ZnO/autre oxyde donne lieu à des interactions spécifiques et complexes.

Les formiates générés par adsorption d'acide formique sont majoritairement localisés sur le support. La présence du Cu baisse la température de décomposition des formiates sur support et donc leur stabilité par rapport au support seul. C'est l'indice pour une interaction Cu-support. Les catalyseurs qui présentent une bonne sélectivité pour le méthanol en test catalytique la montrent également en TPD d'acide formique. De plus, ils sont caractérisés par une faible stabilité des formiates sur Cu et une stabilité moyenne des formiates sur support.

Le méthanol adsorbé est partiellement détecté tel quel pendant la TPD, partiellement par le dégagement des produits de décomposition de formiates générés par oxydation d'espèces méthoxy. Les catalyseurs actifs et sélectifs pour le méthanol en test catalytique sont ceux dont à la fois la stabilité des méthoxy est faible et la stabilité des formiates est grande, mais uniquement s'ils ont également les bonnes caractéristiques trouvées par TPD d'acide formique.

Ces résultats rejoignent les résultats de la littérature. Au niveau du mécanisme, les formiates semblent être un intermédiaire important. Leur stabilité doit être basse pour les formiates sur Cu et moyennement élevée pour les formiates sur support afin de favoriser la suite de réactions de surface vers le méthanol en empêchant la décomposition des formiates. En même temps, une certaine mobilité des formiates est exigée, permettant de changer de site d'adsorption entre le support et le Cu. Les expériences ne permettent pas de proposer un mécanisme définitif pour la réaction de synthèse de méthanol à partir de CO₂.

Enfin, les catalyseurs CuZA et CuZZ, synthétisés par coprécipitation classique et

8. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

testés sur micropilote, se différencient peu dans les caractérisations lors de l'étude mécanistique. Pour ces échantillons, un effet majeur du support sur le mécanisme ne peut pas être mis en évidence. Il est probable que la méthode de synthèse par coprécipitation classique ne permette pas de révéler le potentiel du catalyseur CuZZ par la modification du support. Sur les catalyseurs Cu/ZnO/Al₂O₃, l'alumine n'intervient pas dans le mécanisme, c'est l'interface Cu-ZnO qui est importante pour l'activité. Sur les catalyseurs Cu/ZnO/ZrO₂, la zircone peut participer dans le mécanisme en offrant des sites supplémentaires pour l'activation du CO₂ à proximité du site actif si le mode de préparation favorise les interactions Cu-ZnO-ZrO₂.

En effet, il serait très intéressant d'étudier la cinétique d'un nouveau catalyseur synthétisé au laboratoire avec une approche novatrice, la synthèse en flux continu en faisant la précipitation dans des petits domaines (« gouttelettes ») de taille de l'ordre du millimètre. Ce catalyseur a donné des résultats très encourageants en test catalytique sur micropilote, mais trop tard pour pouvoir inclure son étude cinétique dans ce travail. L'optimisation de la synthèse est actuellement en cours au niveau du laboratoire. L'étude complémentaire de ce catalyseur par TPD et spectroscopie infrarouge pourrait, en complément à l'étude des catalyseurs synthétisés par la méthode classique de coprécipitation, fournir des informations supplémentaires pour l'optimisation des catalyseurs pour la synthèse de méthanol.

Les expériences TPD pourraient être étoffées en les répétant avec différentes rampes de températures. Avec un traitement élaboré permettant de séparer les contributions des pics, des données cinétiques pour la décomposition des espèces de surface pourraient être extraites : l'énergie d'activation apparente, l'enthalpie et l'entropie d'adsorption. En outre, l'adsorption à différentes températures et pressions partielles permettrait une caractérisation fine des sites d'adsorption.

Des tests de réactivité sous flux de méthanol ou d'acide formique à différentes températures de réaction serviraient à évaluer l'activité et la sélectivité des catalyseurs vis-à-vis des espèces de surface.

Afin d'élucider le mécanisme, des espèces de surface pourraient être générées

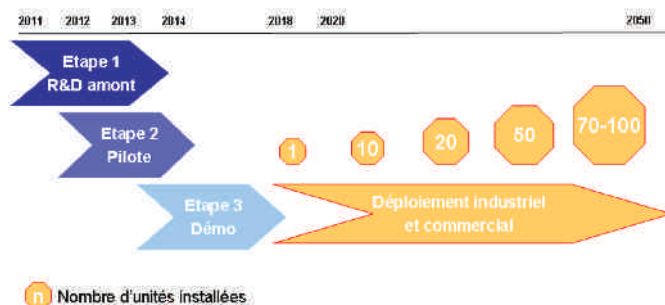


Figure 8.1 Perspectives de réalisation du procédé

par adsorption, puis mises sous pression et chauffées en suivant leur évolution par des mesures infrarouge *in situ*.

Avec des techniques complémentaires *in situ* comme la spectrométrie photo-électronique X et la diffraction des rayons X dans une chambre de température et sous flux de gaz réducteur et réactionnel, la genèse et l'évolution du catalyseur actif pourraient être suivies. Ces mesures pourraient servir pour identifier le site actif.

Enfin, pour le projet VItESSE2 s'ouvre une perspective d'application après l'achèvement de la première phase de recherche et développement en amont (figure 8.1). Actuellement, la préparation de la suite avec une unité de démonstration est en cours. Si les tests sur cette unité s'avèrent positifs, on verra peut-être après quelques années le déploiement de petites unités décentralisées de production de méthanol.

Bibliographie

Chapitre 1

- [1] BP Statistical Review of World Energy, rapp. tech., **2014** (cf. p. 3, 4).
- [2] Climat, air et énergie, rapp. tech., ADEME, **2013** (cf. p. 3, 4).
- [3] Shell energy scenarios to 2050, rapp. tech., **2008** (cf. p. 4).
- [4] BP Energy Outlook 2035, rapp. tech., BP, **2015** (cf. p. 4).
- [5] Les scénarios mondiaux de l'énergie à l'horizon 2050, rapp. tech., Conseil Mondial de l'Énergie et Conseil Français de l'Énergie, **2013** (cf. p. 4).
- [6] Future energy supplies, rapp. tech., Coordinating Group for Chemical Energy Research of German Chemistry organizations, **2007** (cf. p. 4).
- [7] C. SONG, « Global challenges and strategies for control, conversion and utilization of CO₂ for sustainable development involving energy, catalysis, adsorption and chemical processing », *Catalysis Today* **2006**, 115, 2–32 (cf. p. 4).
- [8] Energy Technology Perspectives 2012, rapp. tech., International Energy Agency, **2012**, http://www.oecd-ilibrary.org/energy/energy-technology-perspectives-2012%5C_energy%5C_tech-2012-en (cf. p. 5).
- [9] CO₂ Emissions From Fuel Combustion, rapp. tech., International Energy Agency, **2013** (cf. p. 5).
- [10] Erneuerbare Energien überholen weltweit Kohle-, Atom- und Gaskraftwerke, <http://www.manager-magazin.de/unternehmen/energie/strom-erneuerbare-energien-%20ueberholen-atom-kohle-gas-co-a-991012.html> (visité le 11/09/2014) (cf. p. 5).
- [11] Eurostat Yearbook, http://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/Europe%5C_in%5C_figures%5C_-%5C_Eurostat%5C_yearbook (visité le 09/03/2015) (cf. p. 5).

- [12] Production réalisée agrégée par filière, http://clients.rte-france.com/lang/fr/visiteurs/vie/prod/realisation%5C_production.jsp (visité le 09/03/2015) (cf. p. 5, 6).
- [13] Bilan prévisionnel de l'équilibre offre-demande d'électricité en France, rapp. tech., Réseau de transport d'électricité, **2014** (cf. p. 6–8).
- [14] Bilan électrique 2014, rapp. tech., Réseau de Transport Électrique, **2014** (cf. p. 7).
- [15] F. SCHÜTH, « Chemical Compounds for Energy Storage », *Chemie Ingenieur Technik* **2011**, 83, 1984–1993 (cf. p. 7).
- [16] Utilisation and Storage of CO₂, rapp. tech., VCI, Dechema, **2009** (cf. p. 8).
- [17] A. A. OLAJIRE, « Valorization of greenhouse carbon dioxide emissions into value-added products by catalytic processes », *Journal of CO₂ Utilization* **2013**, 3-4, 74–92 (cf. p. 8).
- [18] I. GANESH, « Conversion of Carbon Dioxide to Methanol Using Solar Energy – A Brief Review », *Materials Sciences and Applications* **2011**, 2, 1407–1415 (cf. p. 8, 9).
- [19] C. DAS NEVES GOMES, O. JACQUET, C. VILLIERS, P. THUÉRY, M. EPHRITIKHINE, T. CANTAT, « A diagonal approach to chemical recycling of carbon dioxide : Organocatalytic transformation for the reductive functionalization of CO₂ », *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, 51, 187–190 (cf. p. 8, 9).
- [20] Projet ANR-10-EESI-0006, [http://www.agence-nationale-recherche.fr/projet-anr/?tx%5C_lwmsuivibilan%5C_pi2\[CODE\]=ANR-10-EESI-0006](http://www.agence-nationale-recherche.fr/projet-anr/?tx%5C_lwmsuivibilan%5C_pi2[CODE]=ANR-10-EESI-0006) (visité le 07/04/2015) (cf. p. 9).
- [21] Valorisation Industrielle et Énergétique du CO₂ par Utilisation Efficace d'Électricité décarbonée Stabilisation du Système Électrique et Stockage d'Électricité, Proposition de projet ANR, **2010** (cf. p. 9).
- [22] S. ARAB, J.-M. COMMENGE, J.-F. PORTHA, L. FALK, « Methanol synthesis from CO₂ and H₂ in multi-tubular fixed-bed reactor and multi-tubular reactor filled with monoliths », *Chemical Engineering Research and Design* **2014**, 92, 2598–2608 (cf. p. 10).
- [23] N. A. M. RAZALI, K. T. LEE, S. BHATIA, A. R. MOHAMED, « Heterogeneous catalysts for production of chemicals using carbon dioxide as raw material : A review », *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2012**, 16, 4951–4964 (cf. p. 10).
- [24] L. ANGELO, « Développement de catalyseurs pour la synthèse de méthanol produit par hydrogénation du dioxyde de carbone », thèse de doct., Université de Strasbourg, **2014** (cf. p. 10).

Chapitre 2

- [1] G. A. OLAH, A. GOEPPERT, G. K. SURYA PRAKASH, *Beyond Oil and Gas : The Methanol Economy*, Wiley-VCH, **2009** (cf. p. 11).
- [2] J. CHESKO, Methanol Industry Outlook, PROMSUS workshop, Gothenburg, Suède, **2014**, <http://www.marinemethanol.com/publications/category/5-promsus-workshop> (visité le 07/04/2015) (cf. p. 11, 12).
- [3] METHANEX CORPORATION, Methanol in our Lives, <http://www.methanex.com/products/methanol/lives.html> (visité le 02/09/2014) (cf. p. 12).
- [4] I. GANESH, « Conversion of carbon dioxide into methanol – a potential liquid fuel : Fundamental challenges and opportunities (a review) », *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2014**, *31*, 221–257 (cf. p. 12, 13).
- [5] J. VANCOILLIE, J. DEMUYNCK, L. SILEGHEM, M. VAN DE GINSTE, S. VERHELST, « Comparison of the renewable transportation fuels, hydrogen and methanol formed from hydrogen, with gasoline – Engine efficiency study », *International Journal of Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 9914–9924 (cf. p. 12).
- [6] J. VANCOILLIE, J. DEMUYNCK, L. SILEGHEM, M. VAN DE GINSTE, S. VERHELST, L. BRABANT, L. VAN HOOREBEKE, « The potential of methanol as a fuel for flex-fuel and dedicated spark-ignition engines », *Applied Energy* **2013**, *102*, 140–149 (cf. p. 12).
- [7] A. F. LEE, K. WILSON, « Recent developments in heterogeneous catalysis for the sustainable production of biodiesel », *Catalysis Today* **2014**, *242A*, 3–18 (cf. p. 13).
- [8] W. I. KIM, K. LEE, C. S. LEE, « Spray and atomization characteristics of isobutene blended DME fuels », *Journal of Natural Gas Science and Engineering* **2015**, *22*, 98–106 (cf. p. 13).
- [9] T. MOKRANI, M. SCURRELL, « Gas Conversion to Liquid Fuels and Chemicals : The Methanol Route – Catalysis and Processes Development », *Catalysis Reviews* **2009**, *51*, 1–145 (cf. p. 13).
- [10] P. TIAN, Y. WEI, M. YE, Z. M. LIU, « Methanol to Olefins (MTO) : From Fundamentals to Commercialization », *ACS Catalysis* **2015**, *5*, 1922–1938 (cf. p. 13).
- [11] G. LIU, E. D. LARSON, R. H. WILLIAMS, X. GUO, « Gasoline from Coal and/or Biomass with CO₂ Capture and Storage. 1. Process Designs and Performance Analysis », *Energy & Fuels* **2015**, *29*, 1830–1844 (cf. p. 14).
- [12] G. A. OLAH, A. GOEPPERT, 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. », *Journal of Organic Chemistry* **2009**, *74*, 487–498 (cf. p. 14).

- [13] G. A. OLAH, G. K. SURYA PRAKASH, A. GOEPPERT, « Anthropogenic chemical carbon cycle for a sustainable future », *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 12881–12898 (cf. p. 14).
- [14] A. GOEPPERT, M. CZAUN, G. K. SURYA PRAKASH, G. A. OLAH, « Air as the renewable carbon source of the future : an overview of CO₂ capture from the atmosphere », *Energy & Environmental Science* **2012**, *5*, 7833 (cf. p. 14).
- [15] E. B. STECHEL, J. E. MILLER, « Re-energizing CO₂ to fuels with the sun : Issues of efficiency, scale, and economics », *Journal of CO₂ Utilization* **2013**, *1*, 28–36 (cf. p. 14).
- [16] X. XIAODING, E. DOESBURG, J. SCHOLTEN, « Synthesis of higher alcohols from syngas – recently patented catalysts and tentative ideas on the mechanism », *Catalysis Today* **1987**, *2*, 125–170 (cf. p. 15).
- [17] P. VILLA, P. FORZATTL, G. BUZZI-FERRARIS, G. GARONE, I. PASQUON, « Synthesis of Alcohols from Carbon Oxides and Hydrogen. 1. Kinetics of the Low-Pressure Methanol Synthesis », *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* **1985**, *24*, 12–19 (cf. p. 17).
- [18] K. M. V. BUSSCHE, G. F. FROMENT, « A Steady-State Kinetic Model for Methanol Synthesis and the Water Gas Shift Reaction on a Commercial Cu/ZnO/Al₂O₃ Catalyst », *Journal of Catalysis* **1996**, *10*, 1–10 (cf. p. 17).
- [19] G. C. CHINCHEN, P. J. DENNY, D. G. PARKER, M. S. SPENCER, D. A. WHAN, « Mechanism of methanol synthesis from CO₂/CO/H₂ mixtures over copper/zinc oxide/alumina catalysts : use of ¹⁴C-labelled reactants », *Applied Catalysis* **1987**, *30*, 333–338 (cf. p. 17).
- [20] CSR Report, Mitsui Chemicals, **2009**, http://www.mitsuichem.com/csr/report/pdf/csr2009%5C_e.pdf (cf. p. 17).
- [21] Annual report, Mitsui Chemicals, **2010**, http://www.mitsuichem.com/ir/library/ar/pdf/en%5C_ar10%5C_all.pdf?1427812726561 (cf. p. 17).
- [22] CRI Homepage, <http://www.carbonrecycling.is> (visité le 31/03/2015) (cf. p. 17).
- [23] A. MITTASCH, M. PIER, K. WINKLER, « Ausführung organischer Katalysen », DE 415686, **1925** (cf. p. 17).
- [24] A. MITTASCH, M. PIER, « Synthetic manufacture of methanol », US 1569775, **1926** (cf. p. 17).
- [25] P. DAVIES, F. F. SNOWDON, G. W. BRIDGER, D. O. HUGHES, P. W. YOUNG, « Water-Gas Conversion and catalysts therefor », GB 1010871, **1965** (cf. p. 17).
- [26] A. E. A. GENT, « Methanol Production », US 3950369, **1976** (cf. p. 17).

- [27] Katalco catalysts brochure, **2014**, <http://www.jmprotech.com/images-uploaded/files/JM%20Methanol%20Brochure.pdf> (cf. p. 18).
- [28] M. BEHRENS, R. SCHLÖGL, « How to prepare a good Cu/ZnO catalyst or the role of solid state chemistry for the synthesis of nanostructured catalysts », *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **2013**, 639, 2683–2695 (cf. p. 18).
- [29] A. LE VALANT, C. COMMINGES, C. TISSERAUD, C. CANAFF, L. PINARD, 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 », *Journal of Catalysis* **2015**, 324, 41–49 (cf. p. 18).
- [30] F. ARENA, G. MEZZATESTA, G. ZAFARANA, G. TRUNFIO, F. FRUSTERI, L. SPADARO, « Effects of oxide carriers on surface functionality and process performance of the Cu–ZnO system in the synthesis of methanol via CO₂ hydrogenation », *Journal of Catalysis* **2013**, 300, 141–151 (cf. p. 18).
- [31] J. GRACIANI, K. MUDIYANSELAGE, F. XU, A. E. BABER, J. EVANS, S. D. SENANAYAKE, D. J. STACCHIOLA, P. LIU, J. HRBEK, J. F. SANZ, J. A. RODRIGUEZ, « Highly active copper-ceria and copper-ceria-titania catalysts for methanol synthesis from CO₂ », *Science* **2014**, 345, 546–550 (cf. p. 18).
- [32] J. XIAO, D. MAO, X. GUO, J. YU, « Effect of TiO₂, ZrO₂, and TiO₂–ZrO₂ on the performance of CuO–ZnO catalyst for CO₂ hydrogenation to methanol », *Applied Surface Science* **2015**, 338, 146–153 (cf. p. 18).
- [33] L. LI, D. MAO, J. YU, X. GUO, « Highly selective hydrogenation of CO₂ to methanol over CuO–ZnO–ZrO₂ catalysts prepared by a surfactant-assisted co-precipitation method », *Journal of Power Sources* **2015**, 279, 394–404 (cf. p. 18).
- [34] S. KULD, C. CONRADSEN, P. G. MOSES, I. CHORKENDORFF, J. SEHESTED, « Quantification of zinc atoms in a surface alloy on copper in an industrial-type methanol synthesis catalyst », *Angewandte Chemie International Edition* **2014**, 53, 5941–5945 (cf. p. 18).
- [35] Z.-M. HU, K. TAKAHASHI, H. NAKATSUJI, « Mechanism of the hydrogenation of CO₂ to methanol on a Cu(100) surface : dipped adcluster model study », *Surface Science* **1999**, 442, 90–106 (cf. p. 18, 19).
- [36] F. ARENA, G. ITALIANO, K. BARBERA, S. BORDIGA, G. BONURA, L. SPADARO, F. FRUSTERI, « Solid-state interactions, adsorption sites and functionality of Cu-ZnO/ZrO₂ catalysts in the CO₂ hydrogenation to CH₃OH », *Applied Catalysis A : General* **2008**, 350, 16–23 (cf. p. 19).
- [37] L. C. GRABOW, M. MAVRIKAKIS, « Mechanism of Methanol Synthesis on Cu through CO₂ and CO Hydrogenation », *ACS Catalysis* **2011**, 1, 365–384 (cf. p. 20).

Chapitre 4

- [1] G. BOND, « The origins of particle size effects in heterogeneous catalysis », *Surface Science* **1985**, *156*, 966–981 (cf. p. 25).
- [2] M. LUYSS, P. VAN OEFFELT, W. BROUWER, A. PIJPERS, J. SCHOLTEN, « Surface and sub-surface oxidation of copper and supported copper catalysts by nitrous oxide », *Applied Catalysis* **1989**, *46*, 161–173 (cf. p. 26, 34).
- [3] A. GERVASINI, S. BENNICI, « Dispersion and surface states of copper catalysts by temperature-programmed-reduction of oxidized surfaces (s-TPR) », *Applied Catalysis A : General* **2005**, *281*, 199–205 (cf. p. 26).
- [4] W. X. PAN, R. CAO, D. L. ROBERTS, G. L. GRIFFINS, « Methanol Synthesis Activity of Cu/ZnO Catalysts », *Journal of Catalysis* **1988**, *446*, 440–446 (cf. p. 28, 30).
- [5] S. OLEJNIK, C. BALTES, M. MUHLER, F. SCHÜTH, « Parallelized N₂O frontal chromatography for the fast determination of copper surface areas. », *Journal of Combinatorial Chemistry* **2008**, *10*, 387–390 (cf. p. 28, 34).
- [6] S. NATESAKHAWAT, J. W. LEKSE, J. P. BALTRUS, P. R. OHODNICKI, B. H. HOWARD, X. DENG, C. MATRANGA, « Active Sites and Structure–Activity Relationships of Copper-Based Catalysts for Carbon Dioxide Hydrogenation to Methanol », *ACS Catalysis* **2012**, *2*, 1667–1676 (cf. p. 28).
- [7] M. BEHRENS, F. STUDT, I. KASATKIN, S. KÜHL, M. HÄVECKER, F. ABILD-PEDERSEN, S. ZANDER, F. GIRGSDIES, P. KURR, B.-L. KNIEP, M. TOVAR, R. W. FISCHER, J. K. NØRSKOV, R. SCHLÖGL, « The active site of methanol synthesis over Cu/ZnO/Al₂O₃ industrial catalysts. », *Science* **2012**, *336*, 893–897 (cf. p. 29).
- [8] F. ARENA, G. ITALIANO, K. BARBERA, S. BORDIGA, G. BONURA, L. SPADARO, F. FRUSTERI, « Solid-state interactions, adsorption sites and functionality of Cu-ZnO/ZrO₂ catalysts in the CO₂ hydrogenation to CH₃OH », *Applied Catalysis A : General* **2008**, *350*, 16–23 (cf. p. 29).
- [9] F. ARENA, G. MEZZATESTA, G. ZAFARANA, G. TRUNFIO, F. FRUSTERI, L. SPADARO, « How oxide carriers control the catalytic functionality of the Cu–ZnO system in the hydrogenation of CO₂ to methanol », *Catalysis Today* **2013**, *210*, 39–46 (cf. p. 29).
- [10] L. ANGELO, « Développement de catalyseurs pour la synthèse de méthanol produit par hydrogénation du dioxyde de carbone », thèse de doct., Université de Strasbourg, **2014** (cf. p. 29, 42).
- [11] D. S. BRANDS, E. K. POELS, T. A. KRIEGER, O. V. MAKAROVA, C. WEBER, S. VEER, A. BLIEK, « The relation between reduction temperature and activity in copper catalysed ester hydrogenolysis and methanol synthesis », *Catalysis Letters* **1996**, *36*, 175–181 (cf. p. 29).

- [12] E. BATYREV, J. VANDENHEUVEL, J. BECKERS, W. JANSEN, H. CASTRICUM, « The effect of the reduction temperature on the structure of Cu/ZnO/SiO₂ catalysts for methanol synthesis », *Journal of Catalysis* **2005**, *229*, 136–143 (cf. p. 29).
- [13] C. ABOUMRAD, « Synthèse de méthanol et d'alcools supérieurs sur catalyseurs CuO–ZnO modifiés », thèse de doct., Université Louis Pasteur, Strasbourg, **1987** (cf. p. 29).
- [14] J. AGRELL, M. BOUTONNET, I. MELIÁN-CABRERA, J. L. FIERRO, « Production of hydrogen from methanol over binary Cu/ZnO catalysts », *Applied Catalysis A : General* **2003**, *253*, 201–211 (cf. p. 29).
- [15] J. SUN, I. METCALFE, M. SAHIBZADA, « Deactivation of Cu/ZnO/Al₂O₃ methanol synthesis catalyst by sintering », *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1999**, *38*, 3868–3872 (cf. p. 29).
- [16] B. DENISE, R. SNEEDEN, B. BEGUIN, O. CHERIFI, « Supported copper catalysts in the synthesis of methanol : N₂O-titrations », *Applied Catalysis* **1987**, *30*, 353–363 (cf. p. 30).
- [17] R. HADDEN, P. LAMBERT, C. RANSON, « Relationship between the copper surface area and the activity of CuO/ZnO/Al₂O₃ water-gas shift catalysts », *Applied Catalysis A : General* **1995**, *122*, L1–L4 (cf. p. 30).
- [18] T. FUJITANI, J. NAKAMURA, « The effect of ZnO in methanol synthesis catalysts on Cu dispersion and the specific activity », *Catalysis Letters* **1998**, *56*, 119–124 (cf. p. 30).
- [19] C. BALTES, S. VUKOJEVIC, F. SCHUTH, « Correlations between synthesis, precursor, and catalyst structure and activity of a large set of CuO/ZnO/Al₂O₃ catalysts for methanol synthesis », *Journal of Catalysis* **2008**, *258*, 334–344 (cf. p. 30).
- [20] G. J. J. BARTLEY, R. BURCH, R. J. CHAPPELL, « Investigation of the dispersion of supported copper catalysts by oxygen adsorption and nitrous oxide decomposition », *Applied Catalysis* **1988**, *43*, 91–104 (cf. p. 30).
- [21] M. MUHLER, L. P. NIELSEN, E. TÖRNQVIST, B. S. CLAUSEN, H. TOPSOE, « Temperature-programmed desorption of H₂ as a tool to determine metal surface areas of Cu catalysts », *Catalysis Letters* **1992**, *14*, 241–249 (cf. p. 30).
- [22] O. HINRICHSSEN, T. GENGER, M. MUHLER, « Chemisorption of N₂O and H₂ for the Surface Determination of Copper Catalysts », *Chemical Engineering & Technology* **2000**, *23*, 956–959 (cf. p. 30, 31, 34).
- [23] S. BAILEY, K. C. WAUGH, « Comment on the use of temperature-programmed desorption of H₂ as a tool to determine metal surface area of Cu catalysts », *Catalysis Letters* **1993**, *17*, 371–374 (cf. p. 30).

- [24] J. W. EVANS, M. S. WAINWRIGHT, A. J. BRIDGEWATER, D. J. YOUNG, « On the determination of copper surface area by reaction with nitrous oxide », *Applied Catalysis* **1983**, 7, 75–83 (cf. p. 31, 34, 39).
- [25] J. JENSEN, T. JOHANNESSEN, H. LIVBJERG, « An improved N₂O-method for measuring Cu-dispersion », *Applied Catalysis A : General* **2004**, 266, 117–122 (cf. p. 31).
- [26] G. C. CHINCHEN, C. M. HAY, H. D. VANDERVELL, K. C. WAUGH, « The measurement of copper surface areas by reactive frontal chromatography », *Journal of Catalysis* **1987**, 86, 79–86 (cf. p. 34).

Chapitre 5

- [1] P. VILLA, P. FORZATTL, G. BUZZI-FERRARIS, G. GARONE, I. PASQUON, « Synthesis of Alcohols from Carbon Oxides and Hydrogen. 1. Kinetics of the Low-Pressure Methanol Synthesis », *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* **1985**, 24, 12–19 (cf. p. 46).
- [2] J. C. J. BART, R. P. A. SNEEDEN, « Copper-zinc oxide-alumina methanol catalysts revisited », *Catalysis Today* **1987**, 2, 1–124 (cf. p. 46).
- [3] J. SKRZYPEK, M. LACHOWSKA, M. GRZESIK, J. SŁOCZYNSKI, P. NOWAK, « Thermodynamics and kinetics of low pressure methanol synthesis », *The Chemical Engineering Journal* **1995**, 58, 101–108 (cf. p. 46, 93).
- [4] K. M. V. BUSSCHE, G. F. FROMENT, « A Steady-State Kinetic Model for Methanol Synthesis and the Water Gas Shift Reaction on a Commercial Cu/ZnO/Al₂O₃ Catalyst », *Journal of Catalysis* **1996**, 10, 1–10 (cf. p. 46, 50, 56).
- [5] J. B. BUTT, *Reaction Kinetics and Reactor Design*, Marcel Dekker, **2000**, p. 155 (cf. p. 46, 70, 71).
- [6] G. CHINCHEN, P. DENNY, J. JENNINGS, M. SPENCER, K. WAUGH, « Synthesis of Methanol : Part 1. Catalysts and Kinetics », *Applied Catalysis* **1988**, 36, 1–65 (cf. p. 46).
- [7] S. LEDAKOWICZ, L. NOWICKI, J. PETERA, J. NIZIOL, P. KOWALIK, A. GOLEBIOWSKI, « Kinetic Characterisation of Catalysts for Methanol Synthesis », *Chemical and Process Engineering* **2013**, 34, 497–506 (cf. p. 47, 50, 91, 92).
- [8] M. PETER, M. B. FICHTL, H. RULAND, S. KALUZA, M. MUHLER, O. HINRICHSSEN, « Detailed kinetic modeling of methanol synthesis over a ternary copper catalyst », *Chemical Engineering Journal* **2012**, 203, 480–491 (cf. p. 47, 48, 50, 54).
- [9] F. KAPTEIJN, R. J. BERGER, J. A. MOULIJN in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, (éds. : G. ERTL, H. KNÖZINGER, F. SCHÜTH, J. WEITKAMP), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, p. 1693–1714 (cf. p. 48).

- [10] G. H. GRAAF, E. J. STAMHUIS, A. A. C. M. BEENACKERS, « Kinetics of low-pressure methanol synthesis », *Chemical Engineering Science* **1988**, *43*, 3185–3195 (cf. p. 48, 58, 83).
- [11] G. H. GRAAF, P. J. J. SIJTSEMA, E. J. STAMHUIS, G. E. H. JOOSTEN, « Chemical equilibria in methanol synthesis », *Chemical Engineering Science* **1986**, *41*, 2883–2890 (cf. p. 48, 56, 57).
- [12] G. H. GRAAF, H. SCHOLTENS, E. J. STAMHUIS, A. A. C. M. BEENACKERS, « Intra-particle diffusion limitations in low-pressure methanol synthesis », *Chemical Engineering Science* **1990**, *45*, 773–783 (cf. p. 48, 58, 70, 71).
- [13] N. PARK, M.-J. PARK, Y.-J. LEE, K.-S. HA, K.-W. JUN, « Kinetic modeling of methanol synthesis over commercial catalysts based on three-site adsorption », *Fuel Processing Technology* **2014**, *125*, 139–147 (cf. p. 48, 60).
- [14] H.-W. LIM, M.-J. PARK, S.-H. KANG, H.-J. CHAE, J. W. BAE, K.-W. JUN, « Modeling of the Kinetics for Methanol Synthesis using Cu/ZnO/Al₂O₃/ZrO₂ Catalyst : Influence of Carbon Dioxide during Hydrogenation », *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2009**, *48*, 10448–10455 (cf. p. 48).
- [15] J. SKRZYPEK, M. LACHOWSKA, H. MOROZ, « Kinetics of methanol synthesis over commercial copper/zinc oxide/alumina catalysts », *Chemical Engineering Science* **1991**, *46*, 2809–2813 (cf. p. 48, 93).
- [16] T. KUBOTA, I. HAYAKAWA, H. MABUSE, K. MORI, K. USHIKOSHI, T. WATANABE, M. SAITO, « Kinetic study of methanol synthesis from carbon dioxide and hydrogen », *Applied Organometallic Chemistry* **2001**, *15*, 121–126 (cf. p. 49).
- [17] T. S. ASKGAARD, J. K. NORSKOV, C. V. OVESEN, P. STOLTZE, « A Kinetic Model of Methanol Synthesis », *Journal of Catalysis* **1995**, *156*, 229–242 (cf. p. 50).
- [18] C. V. OVESEN, B. S. CLAUSEN, J. SCHIØTZ, P. STOLTZE, H. TOPSØE, J. K. NØRSKOV, « Kinetic Implications of Dynamical Changes in Catalyst Morphology during Methanol Synthesis over Cu/ZnO Catalysts », *Journal of Catalysis* **1997**, *168*, 133–142 (cf. p. 53).
- [19] L. C. GRABOW, M. MAVRIKAKIS, « Mechanism of Methanol Synthesis on Cu through CO₂ and CO Hydrogenation », *ACS Catalysis* **2011**, *1*, 365–384 (cf. p. 54).
- [20] J. G. V. BENNEKOM, J. G. M. WINKELMAN, R. H. VENDERBOSCH, S. D. NIELAND, H. J. HEERES, D. G. B. SEBASTIAAN, « Modeling and Experimental Studies on Phase and Chemical Equilibria in High-Pressure Methanol Synthesis », *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2012**, *51*, 12233–12243 (cf. p. 56).
- [21] H. LI, Ø. WILHELMSSEN, Y. LV, W. WANG, J. YAN, « Viscosities, thermal conductivities and diffusion coefficients of CO₂ mixtures : Review of experimental data and theoretical models », *International Journal of Greenhouse Gas Control* **2011**, *5*, 1119–1139 (cf. p. 70, 71).

- [22] *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, (éds. : R. H. PERRY, D. W. GREEN), McGraw Hill, 7^e éd., 1997 (cf. p. 70, 71).
- [23] K. KLIER, « Methanol synthesis », *Advances in Catalysis* **1982**, 11, 243–313 (cf. p. 70, 71, 93).
- [24] T. R. MARRERO, E. A. MASON, « Gaseous Diffusion Coefficients », *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **1972**, 1, 3 (cf. p. 70, 71).
- [25] C. RATNASAMY, J. P. WAGNER, « Water Gas Shift Catalysis », *Catalysis Reviews* **2009**, 51, 325–440 (cf. p. 70).
- [26] J. YOSHIHARA, S. C. PARKER, A. SCHAFER, C. T. CAMPBELL, « Methanol synthesis and reverse water-gas shift kinetics over clean polycrystalline copper », *Catalysis Letters* **1995**, 31, 313–324 (cf. p. 75, 82).
- [27] J. YOSHIHARA, C. T. CAMPBELL, « Methanol Synthesis and Reverse Water-Gas Shift Kinetics over Cu (110) Model Catalysts : Structural Sensitivity », *Journal of Catalysis* **1996**, 782, 776–782 (cf. p. 75).
- [28] M. BEHRENS, F. STUDT, I. KASATKIN, S. KÜHL, M. HÄVECKER, F. ABILD-PEDERSEN, S. ZANDER, F. GIRGSDIES, P. KURR, B.-L. KNIEP, M. TOVAR, R. W. FISCHER, J. K. NØRSKOV, R. SCHLÖGL, « The active site of methanol synthesis over Cu/ZnO/Al₂O₃ industrial catalysts. », *Science* **2012**, 336, 893–897 (cf. p. 75).
- [29] H. AHOUARI, A. SOUALAH, A. LE VALANT, L. PINARD, P. MAGNOUX, Y. POUILLOUX, « Methanol synthesis from CO₂ hydrogenation over copper based catalysts », *Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis* **2013**, 110, 131–145 (cf. p. 75).
- [30] D. E. FEIN, I. E. WACHS, « Quantitative Determination of the Catalytic Activity of Bulk Metal Oxides for Formic Acid Oxidation », *Journal of Catalysis* **2002**, 210, 241–254 (cf. p. 75).
- [31] H. LYNNGAARD, A. ANDREASEN, C. STEGELMANN, P. STOLTZE, « Analysis of simple kinetic models in heterogeneous catalysis », *Progress in Surface Science* **2004**, 77, 71–137 (cf. p. 82).
- [32] F. ARENA, G. MEZZATESTA, G. ZAFARANA, G. TRUNFIO, F. FRUSTERI, L. SPADARO, « Effects of oxide carriers on surface functionality and process performance of the Cu–ZnO system in the synthesis of methanol via CO₂ hydrogenation », *Journal of Catalysis* **2013**, 300, 141–151 (cf. p. 92).
- [33] G. BONURA, M. CORDARO, C. CANNILLA, F. ARENA, F. FRUSTERI, « The changing nature of the active site of Cu–Zn–Zr catalysts for the CO₂ hydrogenation reaction to methanol », *Applied Catalysis B : Environmental* **2014**, 152-153, 152–161 (cf. p. 92).
- [34] A. COTERON, A. N. HAYHURST, « Kinetics of the synthesis of methanol from CO+H₂ and CO+CO₂+H₂ over copper-based amorphous catalysts », *Chemical Engineering Science* **1994**, 49, 209–221 (cf. p. 93).

Chapitre 6

- [1] P. R. GRIFFITHS, J. A. de HASETH, *Fourier Transform Infrared Spectrometry*, Wiley-Interscience, **2007** (cf. p. 100, 115).
- [2] M. MILOSEVIC, S. L. BERETS, « A Review of FT-IR Diffuse Reflection Sampling Considerations », *Applied Spectroscopy Reviews* **2002**, *37*, 347–364 (cf. p. 101).
- [3] T. ARMAROLI, T. BÉCUE, S. GAUTIER, « Diffuse Reflection Infrared Spectroscopy (DRIFTS) : Application to the in situ Analysis of Catalysts », *Oil & Gas Science and Technology* **2004**, *59*, 215–237 (cf. p. 101).
- [4] Z. KRIVÁCSY, J. HLAVAY, « Comparison of calibration methods in quantitative diffuse reflectance infrared spectroscopy. », *Talanta* **1995**, *42*, 613–620 (cf. p. 102).
- [5] S. WUTTKE, P. BAZIN, A. VIMONT, C. SERRE, Y. K. SEO, Y. K. HWANG, J. S. CHANG, G. FÉREY, M. DATURI, « Discovering the active sites for C3 separation in MIL-100(Fe) by using operando IR spectroscopy », *Chemistry – A European Journal* **2012**, *18*, 11959–11967 (cf. p. 102).
- [6] Accessoire DiffusIR de Pike Technologies, <http://www.piketech.com/DR-DiffusIR-TM.html> (cf. p. 103, 104).
- [7] J. SIRITA, S. PHANICHPHANT, F. C. MEUNIER, « Quantitative analysis of adsorbate concentrations by diffuse reflectance FT-IR. », *Analytical chemistry* **2007**, *79*, 3912–3918 (cf. p. 104).
- [8] R. L. WHITE, « Requirements for thermal analysis by variable-temperature diffuse reflectance infrared spectroscopy », *Applied Spectroscopy* **1992**, *46*, 1508–1513 (cf. p. 104).
- [9] R. L. WHITE, « Removal of baseline artifacts from variable-temperature diffuse reflectance infrared spectra », *Analytical Chemistry* **1992**, *64*, 2010–2013 (cf. p. 104).
- [10] Accessoire Collector II de Thermo Scientific, <http://www.thermoscientific.com/en/product/collector-ii-diffuse-reflectance-accessory.html> (cf. p. 104).
- [11] Accessoire Praying Mantis de Harrick Scientific, <http://www.harricksci.com/ftir/accessories/group/Praying-Mantis?-Diffuse-Reflection-Accessory> (cf. p. 104).
- [12] Chambre d'environnement haute pression/haute température de Harrick Scientific, <http://www.harricksci.com/ftir/accessories/group/Praying-Mantis?-High-Temperature-Reaction-Chambers> (cf. p. 104).
- [13] J. EDWARDS, G. SCHRADER, « Infrared spectroscopy of copper/zinc oxide catalysts for the water-gas shift reaction and methanol synthesis », *The Journal of Physical Chemistry* **1984**, *88*, 5620–5624 (cf. p. 105, 130).

- [14] J. F. EDWARDS, G. L. SCHRADER, « Methanol, Formaldehyde, and Formic Acid Adsorption on Methanol Synthesis Catalysts », *Journal of Physical Chemistry* **1985**, *89*, 782–788 (cf. p. 105, 128).
- [15] A. RIVA, F. TRIFIRB, A. VACCARI, G. BUSCA, « Structure and Reactivity of Zinc-Chromium Mixed Oxides », *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions I* **1988**, *84*, 1423–1435 (cf. p. 105).
- [16] H. NOEI, C. WÖLL, M. MUHLER, Y. WANG, « Activation of Carbon Dioxide on ZnO Nanoparticles Studied by Vibrational Spectroscopy », *Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115*, 908–914 (cf. p. 106).
- [17] G. J. MILLAR, C. H. ROCHESTER, K. C. WAUGH, « Infrared study of methyl formate and formaldehyde adsorption on reduced and oxidised silica-supported copper catalysts », *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions* **1991**, *87*, 2785–2793 (cf. p. 106, 132).
- [18] G. MILLAR, C. ROCHESTER, K. WAUGH, « Infrared study of the adsorption of formic acid on silica-supported copper and oxidised copper catalysts », *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions* **1991**, *87*, 1491–1496 (cf. p. 106).
- [19] G. J. MILLAR, C. H. ROCHESTER, K. C. WAUGH, « Evidence for the adsorption of molecules at special sites located at copper/zinc oxide interfaces : part 1. A Fourier-transform infrared study of formic acid and formaldehyde adsorption on reduced and oxidised Cu/ZnO/SiO₂ catalysts », *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions* **1992**, *88*, 1033 (cf. p. 106).
- [20] G. J. MILLAR, C. H. ROCHESTER, K. C. WAUGH, « Evidence for the adsorption of molecules at special sites located at copper/zinc oxide interfaces. Part 2. A fourier-transform infrared spectroscopy study of methanol adsorption on reduced and oxidised Cu/ZnO/SiO₂ catalysts », *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions* **1992**, *88*, 2257–2261 (cf. p. 106).
- [21] G. J. MILLAR, C. H. ROCHESTER, K. C. WAUGH, « Evidence for the adsorption of molecules at special sites located at copper/zinc oxide interfaces. Part 3. Fourier-transform infrared study of methyl formate adsorption on reduced and oxidised Cu/ZnO/SiO₂ catalysts », *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions* **1992**, *88*, 3497–3503 (cf. p. 106).
- [22] G. J. MILLAR, C. H. ROCHESTER, S. BAILEY, K. C. WAUGH, « Combined temperature-programmed desorption and fourier-transform infrared spectroscopy study of CO₂, CO and H₂ interactions with model ZnO/SiO₂, Cu/SiO₂ and Cu/ZnO/SiO₂ methanol synthesis catalysts », *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions* **1993**, *89*, 1109–1115 (cf. p. 106).
- [23] J. C. LAVALLEY, J. SAUSSEY, T. RAIS, « Infrared study of the interaction between CO and H₂ on ZnO : Mechanism and sites of formation of formyl species », *Journal of Molecular Catalysis* **1982**, *17*, 289–298 (cf. p. 106).

- [24] J. SAUSSEY, J.-C. LAVALLEY, C. BOVET, « Infrared Study of CO₂ Adsorption on ZnO », *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions I* **1982**, *78*, 1457–1463 (cf. p. 106, 122).
- [25] H. IDRISSE, J. P. HINDERMANN, R. KIEFFER, A. KIENNEMANN, A. VALLET, C. CHAUVIN, J. C. LAVALLEY, P. CHAUMETTE, « Characterization of dioxymethylene species over Cu–Zn catalysts », *Journal of Molecular Catalysis* **1987**, *42*, 205–213 (cf. p. 106).
- [26] G. BUSCA, J. LAMOTTE, J.-C. LAVALLEY, V. LORENZELLI, « FT-IR study of the Adsorption and Transformation of Formaldehyde on Oxide Surfaces », *Journal of the American Chemical Society* **1987**, *109*, 5197–5202 (cf. p. 106, 128).
- [27] J. SAUSSEY, J. C. LAVALLEY, « An in situ FT-IR study of adsorbed species on a Cu-ZnAl₂O₄ methanol catalyst under 1 MPa pressure and at 525 K : Effect of the H₂/CO/CO₂ feed stream composition », *Journal of Molecular Catalysis* **1989**, *50*, 343–353 (cf. p. 106, 109, 121, 128, 140).
- [28] C. CHAUVIN, J. SAUSSEY, J.-C. LAVALLEY, H. IDRISSE, J.-P. HINDERMANN, A. KIENNEMANN, P. CHAUMETTE, P. COURTY, « Combined infrared spectroscopy, chemical trapping, and thermoprogrammed desorption studies of methanol adsorption and decomposition on ZnAl₂O₄ and Cu/ZnAl₂O₄ catalysts », *Journal of Catalysis* **1990**, *121*, 56–69 (cf. p. 106, 128).
- [29] A. KIENNEMANN, H. IDRISSE, J. HINDERMANN, J. LAVALLEY, A. VALLET, P. CHAUMETTE, P. COURTY, « Methanol synthesis on Cu/ZnAl₂O₄ and Cu/ZnOAl₂O₃ Catalysts », *Applied Catalysis* **1990**, *59*, 165–184 (cf. p. 106).
- [30] F. LE PELTIER, P. CHAUMETTE, J. SAUSSEY, M. BETTAHAR, J. LAVALLEY, « In-situ FT-IR spectroscopy and kinetic study of methanol synthesis from CO/H₂ over ZnAl₂O₄ and Cu–ZnAl₂O₄ catalysts », *Journal of Molecular Catalysis A : Chemical* **1997**, *122*, 131–139 (cf. p. 106, 109).
- [31] A. BADRI, C. BINET, J. LAVALLEY, « Use of methanol as an IR molecular probe to study the surface of polycrystalline ceria », *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions* **1997**, *93*, 1159–1168 (cf. p. 106).
- [32] F. LE PELTIER, P. CHAUMETTE, J. SAUSSEY, M. BETTAHAR, J. LAVALLEY, « In situ FT-IR and kinetic study of methanol synthesis from CO₂/H₂ over ZnAl₂O₄ and Cu–ZnAl₂O₄ catalysts », *Journal of Molecular Catalysis A : Chemical* **1998**, *132*, 91–100 (cf. p. 106, 109).
- [33] C. BINET, M. DATURI, J. LAVALLEY, « IR study of polycrystalline ceria properties in oxidised and reduced states », *Catalysis Today* **1999**, *50*, 207–225 (cf. p. 106).
- [34] E. FINOCCHIO, M. DATURI, C. BINET, J. C. LAVALLEY, G. BLANCHARD, « Thermal evolution of the adsorbed methoxy species on Ce_xZr_{1-x}O₂ solid solution samples : a FT-IR study », *Catalysis Today* **1999**, *52*, 53–63 (cf. p. 106, 130, 143).

- [35] M. DATURI, C. BINET, J. C. LAVALLEY, G. BLANCHARD, « Surface FTIR investigations on $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ system », *Surface and Interface Analysis* **2000**, *30*, 273–277 (cf. p. 106, 123).
- [36] C. BINET, M. DATURI, « Methanol as an IR probe to study the reduction process in ceria–zirconia mixed compounds », *Catalysis Today* **2001**, *70*, 155–167 (cf. p. 106, 143).
- [37] D. BIANCHI, J.-L. GASS, M. KHALFALLAH, S. JEAN, « Intermediate species on zirconia supported methanol aerogel catalysts. I. State of the catalyst surface before and after the adsorption of hydrogen », *Applied Catalysis A : General* **1993**, *101*, 297–315 (cf. p. 106).
- [38] D. BIANCHI, T. CHAFIK, « Intermediate species on zirconia supported methanol aerogel catalysts : II. Adsorption of carbon monoxide on pure zirconia and on zirconia containing zinc oxide », *Applied Catalysis A : General* **1993**, *105*, 223–249 (cf. p. 106, 123).
- [39] D. BIANCHI, T. CHAFIK, « Intermediate species on zirconia supported methanol aerogel catalysts : III. Adsorption of carbon monoxide on copper containing solids », *Applied Catalysis A : General* **1994**, *112*, 57–73 (cf. p. 106).
- [40] D. BIANCHI, T. CHAFIK, « Intermediate species on zirconia supported methanol aerogel catalysts : IV. Adsorption of carbon dioxide », *Applied Catalysis A : General* **1994**, *112*, 219–235 (cf. p. 106, 123).
- [41] D. BIANCHI, T. CHAFIK, M. KHALFALLAH, S. TEICHNER, « Intermediate species on zirconia supported methanol aerogel catalysts V. Adsorption of methanol », *Applied Catalysis A : General* **1995**, *123*, 89–110 (cf. p. 106, 140, 143).
- [42] X. MUGNIERY, T. CHAFIC, M. PRIMET, D. BIANCHI, « Characterization of the sites involved in the adsorption of CO on ZrO_2 and ZnO/ZrO_2 methanol synthesis aerogel catalysts », *Catalysis Today* **1999**, *52*, 15–22 (cf. p. 106).
- [43] P. BERA, A. CÁMARA, « Comparative in situ DRIFTS-MS study of ^{12}CO - and ^{13}CO -TPR on CuO/CeO_2 catalyst », *Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 10689–10695 (cf. p. 106).
- [44] K. MUDIYANSELAGE, A. E. BABER, Z. LIU, S. D. SENANAYAKE, D. J. STACCHIOLA, « Isolation and characterization of formates on $\text{CeO-Cu}_y\text{O/Cu(111)}$ », *Catalysis Today* **2014**, 40–43 (cf. p. 106).
- [45] G. BUSCA, V. LORENZELLI, « Infrared spectroscopic identification of species arising from reactive adsorption of carbon oxides on metal oxide surfaces », *Materials Chemistry* **1982**, *7*, 89–126 (cf. p. 107, 122, 128).
- [46] L. H. LITTLE, C. H. AMBERG, « Infrared spectra of carbon monoxide and carbon dioxide adsorbed on Chromia-Alumina and on Alumina », *Canadian Journal of Chemistry* **1962**, *40*, 1997–2006 (cf. p. 107).

- [47] K. YOSHIKAWA, H. SATO, M. KANEEDA, J. NOMURA, « Synthesis and analysis of CO₂ adsorbents based on cerium oxide », *Biochemical Pharmacology* **2014**, *8*, 34–38 (cf. p. 107).
- [48] G. BUSCA, P. F. ROSSI, V. LORENZELLI, M. BENAÏSSA, J. TRAVERT, J.-C. LAVALLEY, « Microcalorimetric and Fourier Transform Infrared Spectroscopic Studies of Methanol Adsorption on Al₂O₃ », *Journal of Physical Chemistry* **1985**, *2094*, 5433–5439 (cf. p. 107).
- [49] A. R. MCINROY, D. T. LUNDIE, J. M. WINFIELD, C. C. DUDMAN, P. JONES, D. LENNON, « The application of diffuse reflectance infrared spectroscopy and temperature-programmed desorption to investigate the interaction of methanol on η -alumina », *Langmuir* **2005**, *21*, 11092–11098 (cf. p. 107, 128).
- [50] S. T. KORHONEN, M. A. BAÑARES, J. L. FIERRO, A. O. I. KRAUSE, « Adsorption of methanol as a probe for surface characteristics of zirconia-, alumina-, and zirconia/alumina-supported chromia catalysts », *Catalysis Today* **2007**, *126*, 235–247 (cf. p. 107, 132).
- [51] K. KÄHLER, M. C. HOLZ, M. ROHE, J. STRUNK, M. MUHLER, « Probing the reactivity of ZnO and Au/ZnO nanoparticles by methanol adsorption : a TPD and DRIFTS study. », *ChemPhysChem* **2010**, *11*, 2521–2529 (cf. p. 107, 128).
- [52] S. COLLINS, M. BALTANAS, A. BONIVARDI, « An infrared study of the intermediates of methanol synthesis from carbon dioxide over Pd/ β -Ga₂O₃ », *Journal of Catalysis* **2004**, *226*, 410–421 (cf. p. 107).
- [53] J. F. EDWARDS, G. L. SCHRADER, « In situ Fourier transform infrared study of methanol synthesis on mixed metal oxide catalysts », *Journal of Catalysis* **1985**, *94*, 175–186 (cf. p. 109, 128).
- [54] G. J. MILLAR, C. H. ROCHESTER, K. C. WAUGH, « An in situ high pressure FT-IR study of CO₂/H₂ interactions with model ZnO/SiO₂, Cu/SiO₂ and Cu/ZnO/SiO₂ methanol synthesis catalysts », *Catalysis Letters* **1992**, *14*, 289–295 (cf. p. 109).
- [55] Q. SUN, C.-W. LIU, W. PAN, Q.-M. ZHU, J.-F. DENG, « In situ IR studies on the mechanism of methanol synthesis over an ultrafine Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst », *Applied Catalysis A : General* **1998**, *171*, 301–308 (cf. p. 109).
- [56] I. A. FISHER, A. T. BELL, « In-Situ Infrared Study of Methanol Synthesis from H₂/CO₂ over Cu/SiO₂ and Cu/ZrO₂/SiO₂ », *Journal of Catalysis* **1997**, *172*, 222–237 (cf. p. 109).
- [57] S. G. NEOPHYTIDES, A. J. MARCHI, G. F. FROMENT, « Methanol synthesis by means of diffuse reflectance infrared Fourier transform and temperature-programmed reaction spectroscopy », *Applied Catalysis A : General* **1992**, *86*, 45–64 (cf. p. 109, 113, 120).

- [58] S. BAILEY, G. F. FROMENT, J. W. SNOECK, K. C. WAUGH, « A DRIFTS study of the morphology and surface adsorbate composition of an operating methanol synthesis catalyst », *Catalysis Letters* **1995**, *30*, 99–111 (cf. p. 110, 113, 120).
- [59] D. L. ROBERTS, G. L. GRIFFIN, « Combined infrared and programmed desorption study of methanol decomposition on ZnO », *Journal of Catalysis* **1985**, *95*, 617–620 (cf. p. 113).
- [60] T. TAGAWA, G. PLEIZIER, Y. AMENOMIYA, « Methanol synthesis from CO₂+H₂ I. characterization of catalysts by TPD », *Applied Catalysis* **1985**, *18*, 285–293 (cf. p. 113).
- [61] F. BOCCUZZI, G. GHIOTTI, A. CHIORINO, « Metal-semiconductor interaction : effect of H₂ chemisorption on the IR transparency of the Cu/ZnO system », *Surface Science Letters* **1987**, *183*, L285–L289 (cf. p. 113).
- [62] S. A. YEBOAH, S.-H. WANG, P. R. GRIFFITHS, « Effect of Pressure on Diffuse Reflectance Infrared Spectra of Compressed Powders », *Applied Spectroscopy* **1984**, *38*, 259–264 (cf. p. 113).
- [63] M. L. E. TEVRUCHT, P. R. GRIFFITHS, « A simple sample packing accessory for diffuse reflectance infrared spectrometry », *Applied Spectroscopy* **1989**, *43*, 1492–1494 (cf. p. 113).
- [64] H. LI, M. RIVALLAN, F. THIBAUT-STARZYK, A. TRAVERT, F. C. MEUNIER, « Effective bulk and surface temperatures of the catalyst bed of FT-IR cells used for in situ and operando studies. », *Physical Chemistry Chemical Physics* **2013**, *15*, 7321–7327 (cf. p. 116).
- [65] I. GAUSEMEL, O. ELLESTAD, C. NIELSEN, « On the use of infrared spectroscopy in the study of carbon dioxide decomposition on copper containing methanol synthesis catalysts », *Catalysis Letters* **1997**, *45*, 129–133 (cf. p. 118).
- [66] NIST Chemistry Webbook, <http://webbook.nist.gov/chemistry/> (cf. p. 119).
- [67] F. MEUNIER, D. REID, A. GOGUET, S. SHEKHTMAN, C. HARDACRE, R. BURCH, W. DENG, M. FLYTZANI-STEPHANOPOULOS, « Quantitative analysis of the reactivity of formate species seen by DRIFTS over a Au/Ce(La)O₂ water-gas shift catalyst : First unambiguous evidence of the minority role of formates as reaction intermediates », *Journal of Catalysis* **2007**, *247*, 277–287 (cf. p. 122, 138).
- [68] M. DATURI, C. BINET, J. LAVALLEY, « Influence of the activation conditions on the elimination of residual impurities on ceria-zirconia mixed oxides », *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique* **1998**, *95*, 2048–2060 (cf. p. 122).

- [69] B. BEMS, M. SCHUR, A. DASSENOY, H. JUNKES, D. HEREIN, R. SCHLÖGL, « Relations between synthesis and microstructural properties of copper/zinc hydroxycarbonates », *Chemistry – A European Journal* **2003**, *9*, 2039–2052 (cf. p. 122).
- [70] D. E. FEIN, I. E. WACHS, « Quantitative Determination of the Catalytic Activity of Bulk Metal Oxides for Formic Acid Oxidation », *Journal of Catalysis* **2002**, *210*, 241–254 (cf. p. 124, 138).
- [71] W. THOMPSON, « An Infrared Absorption Study of the State of Adsorbed Water molecules and the effect of sodium ions on potassium bromide pressed discs, and on dipotassium hydrogen phosphate dispersed in potassium bromide pressed discs », *Journal of the Chemical Society* **1964**, 3658–3663 (cf. p. 125).
- [72] S. H. GORDON, A. MOHAMED, R. E. HARRY-O'KURU, S. H. IMAM, « A chemometric method for correcting Fourier transform infrared spectra of biomaterials for interference from water in KBr discs. », *Applied Spectroscopy* **2010**, *64*, 448–457 (cf. p. 125).
- [73] K. ITO, H. J. BERNSTEIN, « The vibrational spectra of the formate, acetate, and oxalate ions », *Canadian Journal of Chemistry* **1956**, *34*, 170–178 (cf. p. 125, 128).
- [74] J. E. CROWELL, J. G. CHEN, J. T. YATES, « A vibrational study of the adsorption and decomposition of formic acid and surface formate on Al(111) », *The Journal of Chemical Physics* **1986**, *85*, 3111–3122 (cf. p. 125, 128).
- [75] V. M. MALHOTRA, S. JASTY, R. MU, « FT-IR Spectra of Water in Microporous KBr Pellets and Water's Desorption Kinetics », *Applied Spectroscopy* **1989**, *43*, 638–645 (cf. p. 125).
- [76] J. M. CHALMERS in *Handbook of Vibrational Spectroscopy*, John Wiley & Sons, **2006** (cf. p. 125).
- [77] K. I. HADJIVANOV, « Identification of Neutral and Charged N_xO_y Surface Species by IR Spectroscopy », *Catalysis Reviews – Science and Engineering* **2000**, *42*, 71–144 (cf. p. 130).
- [78] J. C. FANNING, « The chemical reduction of nitrate in aqueous solution », *Coordination Chemistry Reviews* **2000**, *199*, 159–179 (cf. p. 130).
- [79] J. KONDO, H. ABE, Y. SAKATA, K.-i. MARUYA, K. DOMEN, T. ONISHI, « Infrared Studies of Adsorbed Species of H_2 , CO and CO_2 over ZrO_2 », *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions 1* **1988**, *84*, 511–519 (cf. p. 130).
- [80] Z. LIU, A. RITTERMEIER, M. BECKER, K. KÄHLER, E. LÖFFLER, M. MUHLER, « High-pressure CO adsorption on Cu-based catalysts : Zn-induced formation of strongly bound CO monitored by ATR-IR spectroscopy. », *Langmuir* **2011**, *27*, 4728–4733 (cf. p. 130).

- [81] N.-Y. TOPSØE, H. TOPSØE, « FTIR studies of dynamic surface structural changes in Cu-based methanol synthesis catalysts », *Journal of Molecular Catalysis* **1999**, *141*, 95–105 (cf. p. 130).
- [82] B. SEXTON, A. HUGHES, N. AVERY, « A spectroscopic study of the adsorption and reactions of methanol, formaldehyde and methyl formate on clean and oxygenated Cu(110) surfaces », *Surface Science* **1985**, *155*, 366–386 (cf. p. 130).
- [83] M. BOWKER, E. ROWBOTHAM, F. LEIBSLE, S. HAQ, « The adsorption and decomposition of formic acid on Cu{110} », *Surface Science* **1996**, *349*, 97–110 (cf. p. 132).
- [84] A. VIMONT, F. THIBAUT-STARZYK, M. DATURI, « Analysing and understanding the active site by IR spectroscopy. », *Chemical Society Reviews* **2010**, *39*, 4928–4950 (cf. p. 138).
- [85] R. BURCH, S. GOLUNSKI, M. SPENCER, « The role of hydrogen in methanol synthesis over copper catalysts », *Catalysis Letters* **1990**, *5*, 55–60 (cf. p. 138).
- [86] T. S. ASKGAARD, J. K. NORSKOV, C. V. OVESEN, P. STOLTZE, « A Kinetic Model of Methanol Synthesis », *Journal of Catalysis* **1995**, *156*, 229–242 (cf. p. 138).
- [87] M.-Y. HE, J. M. WHITE, J. G. EKERDT, « CO and CO₂ hydrogenation over metal oxides : a comparison of ZnO, TiO₂ and ZrO₂ », *Journal of Molecular Catalysis* **1985**, *30*, 415–430 (cf. p. 138).
- [88] H. DREYFUS, « Manufacture of methyl alcohol », US 1868096, **1932** (cf. p. 138).
- [89] G. BUSCA, T. MONTANARI, C. RESINI, G. RAMIS, U. COSTANTINO, « Hydrogen from alcohols : IR and flow reactor studies », *Catalysis Today* **2009**, *143*, 2–8 (cf. p. 140).

Chapitre 7

- [1] M. FADONI, L. LUCARELLI, « Temperature programmed desorption, reduction, oxidation and flow chemisorption for the characterisation of heterogeneous catalysts. Theoretical aspects, instrumentation and applications », *Studies in Surface Science and Catalysis* **1999**, *123*, 1–45 (cf. p. 145).
- [2] V. J. GARCÍA, J. M. BRICEÑO-VALERO, A. E. MORA, « Temperature programmed desorption : experimental aspect », *Surface Science* **1995**, *341*, 196–201 (cf. p. 146).
- [3] J. M. TATIBOUET, « Methanol oxidation as a catalytic surface probe », *Applied Catalysis A* **1997**, *148*, 213–252 (cf. p. 146, 147).

- [4] T. TAGAWA, N. NOMURA, M. SHIMAKAGE, S. GOTO, « Effect of supports on copper Catalysts for Methanol Synthesis from $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ », *Research on Chemical Intermediates* **1995**, *21*, 193–202 (cf. p. 146, 147).
- [5] J. LAVALLEY, « Infrared spectrometric studies of the surface basicity of metal oxides and zeolites using adsorbed probe molecules », *Catalysis Today* **1996**, *27*, 377–401 (cf. p. 146).
- [6] A. ZECCHINA, C. LAMBERTI, S. BORDIGA, « Surface acidity and basicity : General concepts », *Catalysis Today* **1998**, *41*, 169–177 (cf. p. 146).
- [7] G. BUSCA, « The surface acidity of solid oxides and its characterization by IR spectroscopic methods. An attempt at systematization », *Physical Chemistry Chemical Physics* **1999**, *1*, 723–736 (cf. p. 146).
- [8] A. VIMONT, F. THIBAUT-STARZYK, M. DATURI, « Analysing and understanding the active site by IR spectroscopy. », *Chemical Society Reviews* **2010**, *39*, 4928–4950 (cf. p. 146).
- [9] N. NOMURA, T. TAGAWA, S. GOTO, « Effect of acid-base properties on copper catalysts for hydrogenation of carbon dioxide », *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* **1998**, *63*, 21–25 (cf. p. 147).
- [10] I. E. WACHS, « Recent conceptual advances in the catalysis science of mixed metal oxide catalytic materials », *Catalysis Today* **2005**, *100*, 79–94 (cf. p. 147).
- [11] J. SLOCZYNSKI, R. GRABOWSKI, J. JANAS, J. SKRZYPEK, « Adsorption model of methanol synthesis reactants on Cu–ZnO–Al₂O₃ catalyst I. Adsorption on the catalyst », *Chemical Engineering Science* **1991**, *46*, 2599–2610 (cf. p. 147, 157).
- [12] J. SLOCZYNSKI, R. GRABOWSKI, J. JANAS, « Adsorption model of methanol synthesis reactants on CuO–ZnO–Al₂O₃ catalyst – II. Adsorption on the individual components of the catalyst », *Chemical Engineering Science* **1991**, *46*, 2611–2623 (cf. p. 148, 157).
- [13] J. SLOCZYNSKI, R. GRABOWSKI, J. JANAS, J. SKRZYPEK, « Adsorption model of methanol synthesis reactants on CuO–ZnO–Al₂O₃ catalyst III. Co-adsorption effects », *Chemical Engineering Science* **1991**, *46*, 2625–2631 (cf. p. 148).
- [14] M. BOWKER, H. HOUGHTON, K. C. WAUGH, « Mechanism and kinetics of methanol synthesis on zinc oxide », *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions I* **1981**, *77*, 3023–3036 (cf. p. 148, 149).
- [15] D. L. ROBERTS, G. L. GRIFFIN, « Temperature-Programmed Desorption and Infrared Study of CO and H₂ Adsorption on Cu/ZnO Catalysts », *Journal of Catalysis* **1988**, *110*, 117–126 (cf. p. 148).
- [16] G. BUSCA, V. LORENZELLI, « Infrared spectroscopic identification of species arising from reactive adsorption of carbon oxides on metal oxide surfaces », *Materials Chemistry* **1982**, *7*, 89–126 (cf. p. 148).

- [17] G. J. MILLAR, C. H. ROCHESTER, S. BAILEY, K. C. WAUGH, « Combined temperature-programmed desorption and fourier-transform infrared spectroscopy study of CO₂, CO and H₂ interactions with model ZnO/SiO₂, Cu/SiO₂ and Cu/ZnO/SiO₂ methanol synthesis catalysts », *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions* **1993**, *89*, 1109–1115 (cf. p. 148, 171).
- [18] D. H. S. YING, R. J. MADIX, « Thermal desorption study of formic acid decomposition on a clean Cu(110) surface », *Journal of Catalysis* **1980**, *61*, 48–56 (cf. p. 148, 149).
- [19] D. E. FEIN, I. E. WACHS, « Quantitative Determination of the Catalytic Activity of Bulk Metal Oxides for Formic Acid Oxidation », *Journal of Catalysis* **2002**, *210*, 241–254 (cf. p. 149, 150).
- [20] T. TAGAWA, G. PLEIZIER, Y. AMENOMIYA, « Methanol synthesis from CO₂+H₂ I. characterization of catalysts by TPD », *Applied Catalysis* **1985**, *18*, 285–293 (cf. p. 149).
- [21] K. WAUGH, « Methanol Synthesis », *Catalysis Today* **1992**, *15*, 51–75 (cf. p. 149, 150, 152, 158).
- [22] S.-i. FUJITA, H. ITO, N. TAKEZAWA, « Remarks on the assignments of temperature programmed desorption peaks for the surface species formed on Cu/ZnO and ZnO in the methanol synthesis from CO », *Catalysis Letters* **1995**, *33*, 67–74 (cf. p. 149, 150, 158).
- [23] S. POULSTON, E. ROWBOTHAM, P. STONE, P. PARLETT, M. BOWKER, « Temperature-programmed desorption studies of methanol and formic acid decomposition on copper oxide surfaces », *Catalysis Letters* **1998**, *52*, 63–67 (cf. p. 149, 151).
- [24] D. ROBERTS, « On the role of specific hydrogen adsorption sites in methanol decomposition on zinc oxide », *Journal of Catalysis* **1986**, *101*, 201–211 (cf. p. 150).
- [25] J. C. J. BART, R. P. A. SNEEDEN, « Copper-zinc oxide-alumina methanol catalysts revisited », *Catalysis Today* **1987**, *2*, 1–124 (cf. p. 150).
- [26] K. KÄHLER, M. C. HOLZ, M. ROHE, J. STRUNK, M. MUHLER, « Probing the reactivity of ZnO and Au/ZnO nanoparticles by methanol adsorption : a TPD and DRIFTS study. », *ChemPhysChem* **2010**, *11*, 2521–2529 (cf. p. 150–152).
- [27] S.-i. FUJITA, M. USUI, H. ITO, N. TAKEZAWA, « Mechanisms of Methanol Synthesis from Carbon Dioxide and from Carbon Monoxide at Atmospheric Pressure over Cu/ZnO », *Journal of Catalysis* **1995**, *157*, 403–413 (cf. p. 150).
- [28] O. JOO, K. JUNG, S. HAN, S. UHM, « Migration and reduction of formate to form methanol on Cu/ZnO catalysts », *Applied Catalysis A* **1996**, *135*, 273–286 (cf. p. 150, 170).

- [29] P. A. DILARA, J. M. VOHS, « TPD and HREELS investigation of the reaction of formic acid on $\text{ZrO}_2(100)$ », *The Journal of Physical Chemistry* **1993**, *97*, 12919–12923 (cf. p. 150).
- [30] S. D. SENANAYAKE, D. R. MULLINS, « Redox Pathways for HCOOH Decomposition over CeO_2 Surfaces », *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 9744–9752 (cf. p. 150).
- [31] T. SHIDO, Y. IWASAWA, « Regulation of reaction intermediate by reactant in the water-gas shift reaction on CeO_2 , in relation to reactant-promoted mechanism », *Journal of Catalysis* **1992**, *136*, 493–503 (cf. p. 150).
- [32] T. H. ELLIS, H. WANG, « Isolating the Reaction Steps in the Formation of Methoxy on $\text{Cu}(100)$ », *Langmuir* **1994**, *10*, 4083–4088 (cf. p. 150).
- [33] D. L. ROBERTS, G. L. GRIFFIN, « Combined infrared and programmed desorption study of methanol decomposition on ZnO », *Journal of Catalysis* **1985**, *95*, 617–620 (cf. p. 151).
- [34] M. BADLANI, I. WACHS, « Methanol : a "smart" chemical probe molecule », *Catalysis Letters* **2001**, *75*, 137–149 (cf. p. 151, 152).
- [35] K. R. HARIKUMAR, C. N. R. RAO, « Oxidation of methanol on the surfaces of model Cu/ZnO catalysts containing Cu^{1+} and Cu^0 species », *Catalysis Letters* **1997**, *47*, 265–271 (cf. p. 151).
- [36] P. R. DAVIES, G. G. MARIOTTI, « Oxidation of Methanol at $\text{Cu}(110)$ Surfaces : New TPD Studies », *Journal of Physical Chemistry* **1996**, *100*, 19975–19980 (cf. p. 151).
- [37] A. RIVA, F. TRIFIRB, A. VACCARI, G. BUSCA, « Structure and Reactivity of Zinc-Chromium Mixed Oxides », *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions I* **1988**, *84*, 1423–1435 (cf. p. 152).
- [38] Z. WU, M. LI, D. R. MULLINS, S. H. OVERBURY, « Probing the Surface Sites of CeO_2 Nanocrystals with Well-Defined Surface Planes via Methanol Adsorption and Desorption », *ACS Catalysis* **2012**, *2*, 2224–2234 (cf. p. 152).
- [39] D. MULLINS, M. ROBBINS, J. ZHOU, « Adsorption and reaction of methanol on thin-film cerium oxide », *Surface Science* **2006**, *600*, 1547–1558 (cf. p. 152).
- [40] J. L. BRONKEMA, A. T. BELL, « Mechanistic Studies of Methanol Oxidation to Formaldehyde on Isolated Vanadate Sites Supported on High Surface Area Zirconia », *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 6404–6412 (cf. p. 152).
- [41] L. J. BURCHAM, L. E. BRIAND, I. E. WACHS, « Quantification of Active Sites for the Determination of Methanol Oxidation Turn-over Frequencies Using Methanol Chemisorption and in Situ Infrared Techniques. 2. Bulk Metal Oxide Catalysts », *Langmuir* **2001**, *17*, 6175–6184 (cf. p. 152).

- [42] *Fundamentals of Vacuum Technology*, Oerlikon Leybold Vacuum GmbH, **2007** (cf. p. 154).
- [43] *The Vacuum Technology Book Volume II*, Pfeiffer Vacuum GmbH, **2013** (cf. p. 154).
- [44] D. BIANCHI, T. CHAFIK, « Intermediate species on zirconia supported methanol aerogel catalysts : IV. Adsorption of carbon dioxide », *Applied Catalysis A : General* **1994**, *112*, 219–235 (cf. p. 158).
- [45] F. ARENA, G. ITALIANO, K. BARBERA, S. BORDIGA, G. BONURA, L. SPADARO, F. FRUSTERI, « Solid-state interactions, adsorption sites and functionality of Cu-ZnO/ZrO₂ catalysts in the CO₂ hydrogenation to CH₃OH », *Applied Catalysis A : General* **2008**, *350*, 16–23 (cf. p. 158, 173).
- [46] F. ARENA, G. MEZZATESTA, G. ZAFARANA, G. TRUNFIO, F. FRUSTERI, L. SPADARO, « Effects of oxide carriers on surface functionality and process performance of the Cu-ZnO system in the synthesis of methanol via CO₂ hydrogenation », *Journal of Catalysis* **2013**, *300*, 141–151 (cf. p. 158).
- [47] A. DI BENEDETTO, G. LANDI, L. LISI, G. RUSSO, « Role of CO₂ on CO preferential oxidation over CuO/CeO₂ catalyst », *Applied Catalysis B : Environmental* **2013**, *142-143*, 169–177 (cf. p. 158).
- [48] S. LEDAKOWICZ, L. NOWICKI, J. PETERA, J. NIZIOL, P. KOWALIK, A. GOLEBIOWSKI, « Kinetic Characterisation of Catalysts for Methanol Synthesis », *Chemical and Process Engineering* **2013**, *34*, 497–506 (cf. p. 159).
- [49] L. C. GRABOW, M. MAVRIKAKIS, « Mechanism of Methanol Synthesis on Cu through CO₂ and CO Hydrogenation », *ACS Catalysis* **2011**, *1*, 365–384 (cf. p. 170).
- [50] A. A. KHASSIN, H. JOBIC, G. A. FILONENKO, E. V. DOKUCHITS, A. V. KHASIN, T. P. MINYUKOVA, N. V. SHTERTSER, L. M. PLYASOVA, T. M. YURIEVA, « Interaction of hydrogen with Cu-Zn mixed oxide model methanol synthesis catalyst », *Journal of Molecular Catalysis A : Chemical* **2013**, *373*, 151–160 (cf. p. 170).
- [51] H. DREYFUS, « Manufacture of methyl alcohol », US 1868096, **1932** (cf. p. 171).
- [52] R. BURCH, S. GOLUNSKI, M. SPENCER, « The role of hydrogen in methanol synthesis over copper catalysts », *Catalysis Letters* **1990**, *5*, 55–60 (cf. p. 171).
- [53] M. S. SPENCER, « Role of ZnO in methanol synthesis on copper catalysts », *Catalysis Letters* **1998**, *50*, 37–40 (cf. p. 171).
- [54] A. DELUZARCHE, J. P. HINDERMANN, R. KIEFFER, A. KIENNEMANN, « On the role of formate species in the reactions of carbon oxides (CO–CO₂) with hydrogen or water », *Reviews of Chemical Intermediates* **1985**, *6*, 255–274 (cf. p. 171).

- [55] M. BEHRENS, « Heterogeneous Catalysis of CO₂ Conversion to Methanol on Copper Surfaces », *Angewandte Chemie International Edition* **2014**, *53*, 12022–12024 (cf. p. 173).
- [56] V. OSTROVSKII, « Mechanisms of methanol synthesis from hydrogen and carbon oxides at Cu–Zn-containing catalysts in the context of some fundamental problems of heterogeneous catalysis », *Catalysis Today* **2002**, *77*, 141–160 (cf. p. 173).
- [57] K. C. WAUGH, « On the junction effect theory of activity in methanol synthesis catalysts », *Catalysis Letters* **1991**, *7*, 345–349 (cf. p. 173).
- [58] G. J. MILLAR, C. H. ROCHESTER, K. C. WAUGH, « Evidence for the adsorption of molecules at special sites located at copper/zinc oxide interfaces. Part 3. Fourier-transform infrared study of methyl formate adsorption on reduced and oxidised Cu/ZnO/SiO₂ catalysts », *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions* **1992**, *88*, 3497–3503 (cf. p. 173).
- [59] M. BEHRENS, F. STUDDT, I. KASATKIN, S. KÜHL, M. HÄVECKER, F. ABILD-PEDERSEN, S. ZANDER, F. GIRGSDIES, P. KURR, B.-L. KNIEP, M. TOVAR, R. W. FISCHER, J. K. NØRSKOV, R. SCHLÖGL, « The active site of methanol synthesis over Cu/ZnO/Al₂O₃ industrial catalysts. », *Science* **2012**, *336*, 893–897 (cf. p. 173).
- [60] S. ZANDER, E. L. KUNKES, M. E. SCHUSTER, J. SCHUMANN, G. WEINBERG, D. TESCHNER, N. JACOBSEN, R. SCHLÖGL, M. BEHRENS, « The role of the oxide component in the development of copper composite catalysts for methanol synthesis », *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, *52*, 6536–6540 (cf. p. 173).
- [61] T. LUNKENBEIN, J. SCHUMANN, M. BEHRENS, R. SCHLÖGL, M. G. WILLINGER, « Formation of a ZnO Overlayer in Industrial Cu/ZnO/Al₂O₃ Catalysts Induced by Strong Metal-Support Interaction », *Angewandte Chemie International Edition* **2015**, *54*, 4544–4548 (cf. p. 173).
- [62] M. BEHRENS, R. SCHLÖGL, « How to prepare a good Cu/ZnO catalyst or the role of solid state chemistry for the synthesis of nanostructured catalysts », *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **2013**, *639*, 2683–2695 (cf. p. 173).
- [63] L. ANGELO, « Développement de catalyseurs pour la synthèse de méthanol produit par hydrogénation du dioxyde de carbone », thèse de doct., Université de Strasbourg, **2014** (cf. p. 174).
- [64] J. A. DUMESIC, G. W. HUBER, M. BOUDART in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, (éds. : G. ERTL, H. KNÖZINGER, F. SCHÜTH, J. WEITKAMP), Wiley-VCH, **2008**, chap. 1.1, p. 1–15 (cf. p. 175).

Aspects mécanistiques et cinétiques de la production catalytique de méthanol à partir de CO₂/H₂

Résumé

En vue du changement climatique et de la transition énergétique, le présent travail s'intègre dans le projet ANR VItESSE2 portant sur le stockage d'énergie électrique renouvelable et la valorisation du CO₂ par hydrogénation en méthanol sur des catalyseurs au cuivre. Au cours de cette thèse, une méthode analytique pour la mesure des surfaces de cuivre par chimisorption de N₂O a été mise au point. À partir de tests catalytiques sous 50 bar, des modèles cinétiques pour des catalyseurs Cu/ZnO/Al₂O₃ et Cu/ZnO/ZrO₂ ont été élaborés. Pour l'étude mécanistique, un montage infrarouge en réflexion diffuse a été développé afin d'étudier différents catalyseurs pour la synthèse de méthanol et pour la réaction du gaz à l'eau. Le montage a servi pour des tests catalytiques *in situ* à 34 bar sous flux réactionnel. L'étude a été complétée par des expériences de désorption thermoprogrammée de différentes molécules sonde. Les résultats suggèrent que le catalyseur Cu/ZnO/ZrO₂ est plus sélectif pour le méthanol que Cu/ZnO/Al₂O₃ et qu'un mode de préparation favorisant les interactions Cu–ZnO–ZrO₂ peut être bénéfique pour l'activité catalytique.

Mots-clés : catalyse hétérogène, CO₂, hydrogénation, cinétique, mécanisme

Résumé en anglais

In view of the climate change and the energy transition, this work is part of the ANR project VItESSE2 about renewable electric energy storage and CO₂ valorization by methanol hydrogenation on copper catalysts. During this thesis, an analytical method for copper surface measurement by N₂O chemisorption was developed. Based on catalytic tests at 50 bar, kinetic models for Cu/ZnO/Al₂O₃ and Cu/ZnO/ZrO₂ catalysts were elaborated. For the study of the mechanism, a diffuse reflection infrared setup was developed in order to study different catalysts for methanol synthesis and water-gas shift reaction. The setup was used for *in situ* catalytic tests at 34 bar under reaction flow. The study was complemented by temperature programmed desorption experiments with different probe molecules. The results suggest that the Cu/ZnO/ZrO₂ catalyst is more selective for methanol than Cu/ZnO/Al₂O₃ and that a preparation method which favors Cu–ZnO–ZrO₂ interactions can be beneficial for catalytic activity.

Keywords: heterogeneous catalysis, CO₂, hydrogenation, kinetics, mechanism