



HAL
open science

Hydrogénation catalytique de CO en méthanol en lit fixe sous chauffage conventionnel et sous plasma à DBD

Maxwell Josias Quezada

► **To cite this version:**

Maxwell Josias Quezada. Hydrogénation catalytique de CO en méthanol en lit fixe sous chauffage conventionnel et sous plasma à DBD. Génie des procédés. Normandie Université, 2020. Français. NNT : 2020NORMIR12 . tel-03215410

HAL Id: tel-03215410

<https://theses.hal.science/tel-03215410>

Submitted on 3 May 2021

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.



Normandie Université

THESE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité Génie des Procédés

Préparée au sein de l'Institut National des Sciences Appliquées de Rouen Normandie

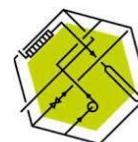
Hydrogénation catalytique de CO₂ en méthanol en lit fixe sous chauffage conventionnel et sous plasma à DBD

Présentée et soutenue par
Maxwell Josias QUEZADA FELIZ

Thèse soutenue publiquement le (15/10/2020)
devant le jury composé de

Mme. Isabelle PITAULT	CR CNRS HDR, LAGEPP UCB Lyon 1	Rapporteuse
M. Frédéric THIBAUT-STARZYK	DR CNRS, Maison Française d'Oxford	Rapporteur
Mme. Carine JULCOUR	DR CNRS, LGC Toulouse	Examinatrice
M. Éric SCHAER	PU, LRGP Université de Lorraine, Nancy	Examineur
M. Federico AZZOLINA JURY	MCF, LCS ENSICAEN	Examineur
M. Christian FERNANDEZ	PU, LCS ENSICAEN	Co-directeur de thèse
M. Alain LEDOUX	MCF HDR, INSA Rouen Normandie	Encadrant de thèse
Mme. Isabelle POLAERT	MCF HDR, INSA Rouen Normandie	Directrice de thèse

Thèse dirigée par Isabelle POLAERT et encadrée par Alain LEDOUX au Laboratoire de Sécurité des Procédés Chimiques-LSPC ; co-dirigée par Christian FERNANDEZ au Laboratoire Catalyse et Spectrochimie-LCS



Remerciements

Et oui, nous en sommes là, à la fin de cette aventure. Je souhaite commencer en remerciant la capitaine du bateau, Isabelle Polaert. Nous nous sommes rencontrés il y a bientôt 5 ans, lorsque vous êtes venu prendre un bain de soleil dans ma petite île paradisiaque de République Dominicaine ;). Pendant les 3 ans de thèse, vous avez été présente lors de chaque conquête, chaque victoire mais aussi chaque tempête. Lors de notre temps ensemble, j'ai pu apprécier et admirer votre capacité d'analyse, rigueur, esprit critique, rire et petits cadeaux ! Merci de m'avoir guidé et de m'avoir aidé à développer mes connaissances et compétences. Cela fut un plaisir.

Deuxièmement Alain Ledoux, à mes côtés depuis mon stage au sein du LSPC... mon support pour la partie mathématique ! Merci d'avoir eu la patience de me voir apprendre et évoluer. Merci aussi de vos conseils et remarques que, bien que nécessaires, ont toujours été délivrés d'un ton doux et cordial. J'ai beaucoup apprécié de travailler avec vous.

En troisième partie je souhaite remercier les gens excellents qui m'ont encadré à Caen. Je pense d'abord à Federico Azzolina-Jury. Cela a été un vrai souffle d'air frais de pouvoir travailler sur ma thèse dans ma langue maternelle ! Votre accueil a été exceptionnel, ainsi que la qualité de l'encadrement et du travail réalisé. Je remercie aussi à Christian Fernandez. Malgré votre emploi de temps très chargé, vous aviez su être présent lors des moments clés pour apporter votre connaissance et expertise, et je vous en suis reconnaissant.

Par ailleurs, je souhaite exprimer ma gratitude envers l'Union Européenne pour avoir financé le projet GenComm avec le Fonds de Développement Régional (FEDER) via le programme Interreg de l'Europe du Nord-Ouest. Dans ce même ton, je remercie CR CNRS Isabelle Pitault et DR CNRS Frederic Thibault-Starzyk pour avoir accepté d'être les rapporteurs de mon travail de thèse, ainsi que les membres de mon jury DR CNRS Carine Julcour et PU Eric Schaer.

Il est hors de question d'oublier tous les merveilleux êtres humains qui ont été dans les coulisses. Je commence avec Bruno (le maître) car sans lui... nous n'aurions tout simplement pas eu d'installation expérimentale. Merci à Maria, car sans elle nous serions toujours em-

brouillés avec la partie administrative (et merci aussi pour tes superbes gâteaux!). Sylvie, Lokmane, Raphaël, Christine, Jérémy, Cathérine, Axelle, Fatimah, Pauline, Valérie, Marie et Benjamin, je vous suis reconnaissant pour l'aide que vous m'avez apporté à différents moments lors de ces trois ans.

Mes collègues doctorants, mes chers collègues. Lilivet, Luis, Chetna, Bachar, Marie, Veronica, Jundong, Yaiya. Ça a été génialissime de travailler avec vous. Merci d'avoir supporté mes blagues, ma curiosité sur vos sujets de thèse, mais surtout merci de m'avoir écouté et d'avoir toujours été là quand il le fallait. Je remercie aussi Laura, pour la qualité du travail réalisé lors de son stage de Master.

Je remercie ma famille et mes amis en République Dominicaine. Merci à Isaias, Cristina, Johan et César, qui ont toujours cru en moi et en ma capacité. Je suis et serai éternellement reconnaissant aux meilleurs parents au monde, Maximo et Daris ; à mes deux petites sœurs, Daris et Eunice, ainsi qu'à ma tante Griselda et ma grand-mère Victoria. Vous avez cru et parié en moi plus que moi-même... je vous aime du fond de mon cœur. Finalement, je remercie Sara. Tu as été un support sans égal lors de ces trois ans. Tiens, je pourrai enfin te parler d'autre chose que la thèse ;).

Résumé

L'objectif de cette thèse est de contribuer à l'optimisation de la production de méthanol par hydrogénation de CO_2 en synthétisant des nouveaux catalyseurs sous forme d'extrudés pour un usage industriel. Six catalyseurs à base de Cu et ZnO supportés sur de l'alumine et des ZSM-5 ont été préparés et testés. A 36 bar et sous chauffage conventionnel, le $\text{CuZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ a montré le meilleur rendement en méthanol. Un procédé industriel basé sur ce catalyseur a été proposé et optimisé. L'influence de l'extraction de l'eau et du méthanol du milieu réactionnel en utilisant deux réacteurs en série au lieu d'un a été étudié et il a été trouvé que cela augmente le rendement en méthanol considérablement. Sous plasma à DBD et à 1 bar, le $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ donne des meilleures conversions de CO_2 , alors que le $\text{CuZnO}/\text{ZSM-5}$ montre des meilleurs rendements en méthanol. Cela a été attribuée à la conductivité ionique et à la constante diélectrique des matériaux.

Mots clés : Hydrogénation du CO_2 ; synthèse de méthanol ; plasma à DBD ; catalyseurs au cuivre et zinc ; ZSM-5 ; modélisation cinétique ; simulation de procédés

Abstract

The objective of this thesis is to contribute to the optimisation of the production of methanol by hydrogenation of CO_2 by synthesising new catalysts in the form of extrudates for industrial use. In this regard, six Cu-ZnO based catalysts supported on alumina and ZSM-5 were prepared and tested. At 36 bar and under conventional heating, the $\text{CuZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ showed the best methanol yield. An industrial process based on this catalyst has been proposed and optimised. The influence of extracting water and methanol from the reaction medium using two reactors in series instead of one was investigated and it was found to increase methanol yield considerably. Tests at atmospheric pressure and under DBD plasma showed that the $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ gives better CO_2 conversions, while the $\text{CuZnO}/\text{ZSM-5}$ showed better methanol yields. This was attributed to the ionic conductivity and the dielectric constant of the catalysts.

Keywords : CO_2 hydrogenation ; methanol synthesis ; DBD plasma ; copper-zinc based catalysts ; kinetic modelling ; ZSM-5 ; Power-To-Liquids ; process simulation

Table des matières

Table des figures	v
Liste des tableaux	xi
Nomenclature	xii
Introduction générale	1
1 Hydrogénation directe de CO₂ en méthanol : État de l'art	9
1.1 Aspects thermodynamiques de la réaction	10
1.2 Catalyseurs	13
1.2.1 Catalyseurs à base de cuivre	13
1.2.1.1 Influence du support	13
1.2.1.2 Systèmes bimétalliques : addition d'un métal/oxyde	14
1.2.1.3 Systèmes polymétalliques	17
1.2.2 Catalyseurs à base d'autres métaux	19
1.2.3 Désactivation des catalyseurs	19
1.2.4 Préparation des catalyseurs	20
1.3 Cinétique de la réaction	23
1.3.1 Mécanisme de réaction	23
1.3.2 Modélisation cinétique	27
1.3.2.1 Modèles de loi de type puissance	27
1.3.2.2 Modèles de Langmuir-Hinshelwood	29
1.3.2.3 Modèles micro-cinétiques	33
1.4 Production de méthanol par catalyse conventionnelle	36
1.4.1 Réacteurs utilisés	36
1.4.2 Procédés industriels	38
1.5 Procédés sous plasma et leur application à la synthèse de méthanol	43
1.5.1 Types de plasmas non-thermiques	45
1.5.2 Hydrogénation de CO ₂ en méthanol sous plasma	48
1.6 Conclusion	49

2	Matériaux et méthodes	51
2.1	Préparation des catalyseurs à base de Cu	52
2.1.1	Critères pour le choix des métaux et des supports	52
2.1.2	Préparation des supports	54
2.2	Techniques de caractérisation des catalyseurs	57
2.2.1	Vérification de la structure par diffraction des rayons X	57
2.2.2	Mesure de la surface BET par physisorption de N ₂	58
2.2.3	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) <i>in situ</i> . . .	59
2.2.4	Réduction à Température Programmée	62
2.2.5	Analyse élémentaire par spectrométrie à plasma à couplage inductif .	63
2.2.6	Mesure de la taille et morphologie des catalyseurs par microscopie électronique à balayage	63
2.2.7	Mesure de la permittivité diélectrique	64
2.3	Description des installations expérimentales d'hydrogénation	66
2.3.1	Installation à pression atmosphérique	66
2.3.1.1	Sous chauffage classique	66
2.3.1.2	Installation sous plasma à DBD	68
2.3.2	Installation à pression modérée	69
2.4	Conclusion	70
3	Tests catalytiques en procédé conventionnel et modélisation cinétique	71
3.1	Caractérisation préliminaire des catalyseurs	72
3.1.1	Diffraction à rayons X et MEB	72
3.1.2	Propriétés structurelles	74
3.1.3	Température à réduction programmée	75
3.2	Résultats expérimentaux	79
3.2.1	Performance des catalyseurs monométalliques	79
3.2.2	Performance des catalyseurs bimétalliques	85
3.3	Modélisation cinétique	89
3.3.1	Étude préliminaire	89
3.3.1.1	Influence de la vitesse spatiale	89
3.3.1.2	Limitations aux transferts de matière et chaleur	91
3.3.2	Étude des paramètres opératoires	95
3.3.2.1	Effet de la température	96
3.3.2.2	Effet de la pression totale	98
3.3.2.3	Influence de la pression partielle des réactifs	100
3.3.2.4	Influence du rapport molaire H ₂ /CO ₂	103
3.3.3	Développement mathématique	105
3.3.3.1	Modèle de loi de puissance	105

3.3.3.2	Modèle de Langmuir-Hinshelwood	106
3.3.3.3	Modélisation du réacteur	108
3.3.3.4	Désactivation du catalyseur	114
3.3.4	Résolution numérique	117
3.3.5	Analyse des résultats	117
3.3.5.1	Modèle de loi de puissance	117
3.3.5.2	Modèle de Langmuir-Hinshelwood	120
3.3.5.3	Sensibilité paramétrique	124
3.3.5.4	Validation expérimentale du modèle cinétique	128
3.4	Conclusion	131
4	Simulation d'un procédé industriel conventionnel	133
4.1	Introduction	133
4.2	Analyse de réacteurs à l'équilibre	135
4.3	Simulation d'un procédé utilisant le catalyseur CuZnO/ Al ₂ O ₃ développé dans cette thèse	142
4.3.1	Validation du réacteur expérimental	142
4.3.2	Extrapolation des résultats vers l'échelle industrielle	143
4.3.3	Étude de la performance du réacteur extrapolé	151
4.3.3.1	Sans recyclage	151
4.3.3.2	Avec recyclage	155
4.3.3.3	Comparaison des résultats avec les données disponibles dans la littérature	164
4.4	Conclusion	168
5	Exploration d'un procédé catalytique sous plasma à DBD	171
5.1	Analyse thermodynamique préliminaire	172
5.2	Tests catalytiques sous chauffage conventionnel	173
5.3	Résultats expérimentaux sous plasma à DBD	175
5.3.1	Étude préliminaire des conditions opératoires	175
5.3.2	Effet de l'introduction d'un solide dans un réacteur à plasma à DBD	176
5.3.3	Performance des catalyseurs monométalliques	181
5.3.4	Performance des catalyseurs bimétalliques	186
5.4	Conclusion	192
	Conclusions générales et perspectives	195
	Bibliographie	201
	Annexes	217

A	Résultats de caractérisation	219
A.1	Adsorption de pyridine	219
A.2	Adsorption de CO ₂	221
B	Calcul de coefficients de transfert	223
B.1	Coefficient de transfert de matière	223
B.2	Coefficient de transfert de chaleur fluide-solide et conductivité thermique . .	226
C	Résultats des modélisations sous ASPEN	228
D	Résultats des modélisations de Debye	233

Table des figures

1.1	Effet de la température sur la conversion du CO ₂ et les sélectivités en méthanol et en CO à l'équilibre pour les réactions impliquées dans l'hydrogénation de CO ₂ en méthanol, P = 36 bar, H ₂ /CO ₂ = 3/1	11
1.2	Effet de la pression sur les conversions et sélectivités à l'équilibre pour les réactions impliquées dans l'hydrogénation de CO ₂ en méthanol, T = 523 K, H ₂ /CO ₂ = 3/1	12
1.3	Influence du support sur un catalyseur à base de Cu	13
1.4	Influence du support sur un catalyseur à base de Cu et ZnO	15
1.5	Influence de la méthode de préparation sur la conversion de CO ₂	21
1.6	Chemins réactionnels proposés pour la synthèse du méthanol à partir de CO ₂ et la RWGS	24
1.7	Mécanisme de réaction la synthèse du méthanol à partir de CO ₂	25
1.8	Mécanisme de réaction pour la RWGS et la synthèse du méthanol à partir de CO ₂ et CO	26
1.9	Réacteurs utilisés en catalyse conventionnelle pour la synthèse du méthanol .	36
1.10	Exemple d'un réacteur membranaire	37
1.11	Exemple d'un réacteur à micro-canaux	38
1.12	Exemple d'un procédé de production de méthanol à partir de CO ₂	39
1.13	Schéma du procédé de production de méthanol à partir de CO ₂ développé par CRI	39
1.14	Schémas de quelques procédés de production de méthanol à partir de gaz de synthèse	41
1.15	Schéma du procédé de production de méthanol LPMeOH	42
1.16	Configurations principales utilisées en catalyse sous plasma	43
1.17	Exemple d'un réacteur à décharge à barrière diélectrique (DBD)	47
2.1	Étapes pour la préparation des catalyseurs	55
2.2	Principe de la diffraction des rayons X	57
2.3	Principe de calcul de la surface BET	58
2.4	Installation expérimentale pour l'analyse infrarouge <i>in situ</i>	60
2.5	Schéma de l'installation expérimentale de réduction à température programmée	62
2.6	Principe de fonctionnement du MEB	64
2.7	Schéma de l'installation expérimentale pour la mesure des propriétés diélectriques	65
2.8	Installation expérimentale d'hydrogénation de CO ₂ sous chauffage conventionnel à pression atmosphérique	67
2.9	Schéma de l'installation expérimentale d'hydrogénation de CO ₂ sous plasma à DBD à pression atmosphérique	68

2.10	Installation expérimentale d'hydrogénation de CO ₂ sous chauffage conventionnel à pression modérée	69
3.1	Diagramme de DRX des supports et catalyseurs	73
3.2	Images MEB des supports catalytiques	74
3.3	Profils TPR des catalyseurs	76
3.4	Conversion du CO ₂ et sélectivité en méthanol des catalyseurs monométalliques, 400 mg de catalyseur, $d_p \leq 90 \mu\text{m}$, $\text{N}_2/\text{H}_2/\text{CO}_2 = 4/27/9$, $P = 36 \text{ bar}$, $\text{WHSV} = 15 \text{ L/g}_{\text{cat}}/\text{h}$	79
3.5	Rendement en méthanol des catalyseurs monométalliques, 400 mg de catalyseur, $d_p \leq 90 \mu\text{m}$, $\text{N}_2/\text{H}_2/\text{CO}_2 = 4/27/9$, $P = 36 \text{ bar}$, $\text{WHSV} = 15 \text{ L/g}_{\text{cat}}/\text{h}$	80
3.6	Adsorption de CO pour les catalyseurs monométalliques	81
3.7	Conversion de CO ₂ et sélectivité en méthanol des catalyseurs mono et bimétalliques, 400 mg de catalyseur, $d_p \leq 90 \mu\text{m}$, $\text{N}_2/\text{H}_2/\text{CO}_2 = 4/27/9$, $P = 36 \text{ bar}$, $\text{WHSV} = 15 \text{ L/g}_{\text{cat}}/\text{h}$	86
3.8	Rendement en méthanol des catalyseurs mono et bimétalliques, 400 mg de catalyseur, $d_p \leq 90 \mu\text{m}$, $\text{N}_2/\text{H}_2/\text{CO}_2 = 4/27/9$, $P = 36 \text{ bar}$, $\text{WHSV} = 15 \text{ L/g}_{\text{cat}}/\text{h}$	87
3.9	Conversion de CO ₂ et sélectivité en CH ₃ OH en fonction de la vitesse spatiale, catalyseur CuZn/A, 1 g de catalyseur, $d_p \leq 90 \mu\text{m}$, $P = 26 \text{ bar}$, $\text{N}_2/\text{H}_2/\text{CO}_2 = 4/3/1$	89
3.10	Rendement en CH ₃ OH en fonction de la vitesse spatiale, catalyseur CuZn/A, 1 g de catalyseur, $d_p \leq 90 \mu\text{m}$, $P = 26 \text{ bar}$, $\text{N}_2/\text{H}_2/\text{CO}_2 = 4/3/1$	91
3.11	Conversion de CO ₂ en fonction du diamètre des particules, catalyseur CuZn/A, 400 mg de catalyseur, $P = 36 \text{ bar}$, $\text{N}_2/\text{H}_2/\text{CO}_2 = 4/27/9$, $\text{WHSV} = 15 \text{ L/g}_{\text{cat}}/\text{h}$	93
3.12	Conversion de CO ₂ et sélectivité des produits en fonction de la température, catalyseur CuZn/A, 400 mg de catalyseur, $d_p = 90 - 200 \mu\text{m}$, $P = 36 \text{ bar}$, $\text{N}_2/\text{H}_2/\text{CO}_2 = 4/27/9$, $\text{WHSV} = 15 \text{ L/g}_{\text{cat}}/\text{h}$	97
3.13	Rendement des produits en fonction de la température, catalyseur CuZn/A, 400 mg de catalyseur, $d_p = 90 - 200 \mu\text{m}$, $P = 36 \text{ bar}$, $\text{N}_2/\text{H}_2/\text{CO}_2 = 4/27/9$, $\text{WHSV} = 15 \text{ L/g}_{\text{cat}}/\text{h}$	98
3.14	Conversion de CO ₂ et sélectivité en CH ₃ OH en fonction de la pression totale du système, catalyseur CuZn/A, 400 mg de catalyseur, $d_p = 90 - 200 \mu\text{m}$, $\text{N}_2/\text{H}_2/\text{CO}_2 = 4/27/9$, $\text{WHSV} = 15 \text{ L/g}_{\text{cat}}/\text{h}$	99
3.15	Rendement des produits en fonction de la pression totale du système, catalyseur CuZn/A, 400 mg de catalyseur, $d_p = 90 - 200 \mu\text{m}$, $\text{N}_2/\text{H}_2/\text{CO}_2 = 4/27/9$, $\text{WHSV} = 15 \text{ L/g}_{\text{cat}}/\text{h}$	100
3.16	Conversion de CO ₂ et sélectivité en CH ₃ OH en fonction de la pression partielle des réactifs, catalyseur CuZn/A, 400 mg de catalyseur, $d_p = 90 - 200 \mu\text{m}$, $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 3/1$, $\text{WHSV} = 15 \text{ L/g}_{\text{cat}}/\text{h}$	101
3.17	Rendement en CH ₃ OH en fonction de la pression partielle des réactifs, catalyseur CuZn/A, 400 mg de catalyseur, $d_p = 90 - 200 \mu\text{m}$, $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 3/1$, $\text{WHSV} = 15 \text{ L/g}_{\text{cat}}/\text{h}$	102
3.18	Conversion du CO ₂ et sélectivité en CH ₃ OH en fonction du rapport molaire H_2/CO_2 , catalyseur CuZn/A, 400 mg de catalyseur, $d_p = 90 - 200 \mu\text{m}$, $P = 36 \text{ bar}$, $\text{WHSV} = 15 \text{ L/g}_{\text{cat}}/\text{h}$	104
3.19	Rendement en CH ₃ OH en fonction du rapport molaire H_2/CO_2 , catalyseur CuZn/A, 400 mg de catalyseur, $d_p = 90 - 200 \mu\text{m}$, $P = 36 \text{ bar}$, $\text{WHSV} = 15 \text{ L/g}_{\text{cat}}/\text{h}$	105
3.20	Différence de température entre la paroi du réacteur et son centre, catalyseur CuZn/A, 400 mg de catalyseur, $d_p = 90 - 200 \mu\text{m}$, $P = 26 - 36 \text{ bar}$, $\text{WHSV} = 15 \text{ L/g}_{\text{cat}}/\text{h}$	110

3.21	Représentation schématique d'un réacteur à écoulement piston	111
3.22	Mise en évidence de la désactivation du catalyseur par répétition expérimentale	114
3.23	Nombre de moles de CO ₂ converties par expérience	115
3.24	Comparaison de la diminution de l'activité catalytique à deux températures différentes	116
3.25	Analyse de la prédiction de la perte d'activité catalytique pour le modèle de loi de puissance	118
3.26	Diagramme de dispersion pour les conversions de H ₂ et CO ₂ , modèle de loi de puissance	119
3.27	Comparaison entre les conversions de CO ₂ prédites par le modèle de loi de puissance et l'expérience	119
3.28	Analyse de la prédiction de la perte d'activité catalytique pour le modèle de Langmuir-Hinshelwood à un seul type de site actif	121
3.29	Diagramme de dispersion pour les conversions de H ₂ et CO ₂ , modèle de Langmuir-Hinshelwood à un seul type de site actif	121
3.30	Comparaison entre les conversions de CO ₂ prédites par le modèle de loi de Langmuir-Hinshelwood à un seul type de site actif et l'expérience	122
3.31	Analyse de la prédiction de la perte d'activité catalytique pour le modèle de Langmuir-Hinshelwood, deux types de site actifs	123
3.32	Indices de sensibilité des paramètres estimés par le modèle cinétique	125
3.33	Comparaison entre les conversions de CO ₂ prédites par le modèle de loi de Langmuir-Hinshelwood et les expériences en laboratoire pt.1	129
3.34	Comparaison entre les conversions de CO ₂ prédites par le modèle de loi de Langmuir-Hinshelwood et les expériences en laboratoire pt.2	130
4.1	Schéma d'un réacteur à l'équilibre sans recyclage des réactifs, H ₂ /CO ₂ = 3/1, FEED = 100 mol/h, P = 36 bar, T = 473-573 K	135
4.2	Conversion du CO ₂ et rendement en méthanol à l'équilibre d'un réacteur sans recyclage des réactifs, H ₂ /CO ₂ = 3/1, FEED = 100 mol/h, P = 36 bar, T = 473-573 K	136
4.3	Schéma d'un réacteur à l'équilibre avec recyclage des réactifs, H ₂ /CO ₂ = 3/1, FEED = 100 mol/h, P = 36 bar, T = 473-573 K	136
4.4	Effet du taux de recyclage sur la conversion du CO ₂ et le rendement en méthanol pour un réacteur à l'équilibre, H ₂ /CO ₂ = 3/1, FEED = 100 mol/h, P = 36 bar, T = 473-573 K	137
4.5	Schéma de deux réacteurs en série à l'équilibre avec recyclage des réactifs, H ₂ /CO ₂ = 3/1, FEED = 100 mol/h, R = 80 %, P = 36 bar, T = 473-573 K	139
4.6	Évolution du rendement en méthanol à l'équilibre en fonction du nombre de réacteurs connectés en série, T = 513 K (de chaque réacteur), H ₂ /CO ₂ = 3/1, P = 36 bar, FEED = 100 mol/h, R = 80 %	141
4.7	Influence du nombre de Reynolds particulière sur la perte de charge, le temps de séjour et les coefficients de transfert, P = 36 bar, T = 548 K, d _r = 5 cm, L _r = 12 m, d _p = 2,5 mm	147
4.8	Conversion du CO ₂ en sortie du réacteur isotherme en fonction de sa longueur pour différentes températures d'entrée, H ₂ /CO ₂ = 3/1, FEED = 101 mol/h, P = 36 bar, d _r = 5 cm, d _p = 2,5 mm	149
4.9	Rendement en méthanol en sortie du réacteur isotherme en fonction de sa longueur pour différentes températures d'entrée, H ₂ /CO ₂ = 3/1, FEED = 101 mol/h, P = 36 bar, d _r = 5 cm	150

4.10	Comparaison des rendements en méthanol en sortie en fonction de la longueur du réacteur isotherme (—) et adiabatique (- -) pour différentes températures d'entrée, $H_2/CO_2 = 3/1$, FEED = 101 mol/h, $P = 36$ bar, $d_r = 5$ cm, $d_p = 2,5$ mm	151
4.11	Profil de température du réacteur adiabatique par rapport à la température d'entrée, $H_2/CO_2 = 3/1$, FEED = 101 mol/h, $P = 36$ bar, $d_r = 5$ cm, $L_r = 1,8$ m	152
4.12	Schéma du réacteur industriel proposé pour la production de méthanol . . .	153
4.13	Influence du coefficient de transfert de chaleur global sur le profil de température dans le réacteur, $H_2/CO_2 = 3/1$, FEED = 30,3 kmol/h, $T_{caloporteur} = 520$ K, $T = 520$ K, $P = 36$ bar, 300 tubes dont : $d_r = 5$ cm, $L_r = 2,8$ m	154
4.14	Schéma du procédé avec recyclage des réactifs, $H_2/CO_2 = 3/1$, FEED = 4 kmol/h, réacteur à 300 tubes dont : $d_r = 5$ cm, $L_r = 2,8$ m, $T_{caloporteur} = 520$ K, $T_{réacteur} = 520$ K, $P = 36$ bar	155
4.15	Influence de la température de condensation à des taux de recyclage différents sur le rendement en méthanol, $H_2/CO_2 = 3/1$, $T_{caloporteur} = 520$ K, $T_{réacteur} = 520$ K, $P = 36$ bar, 300 tubes dont : $d_r = 5$ cm, $L_r = 2,8$ m	156
4.16	Influence de la température en entrée du réacteur à des températures différentes du fluide caloporteur sur le rendement en méthanol, $H_2/CO_2 = 3/1$, FEED = 4 kmol/h, $T_{cond} = 293$ K, $R = 95$ %, $P = 36$ bar, 300 tubes dont : $d_r = 5$ cm, $L_r = 2,8$ m	157
4.17	Profil des fractions molaires des espèces au long du réacteur	158
4.18	Schéma du procédé à deux réacteurs avec recyclage des réactifs	161
5.1	Conversion de CO_2 et sélectivité envers les produits à l'équilibre à pression atmosphérique	172
5.2	Conversion de CO_2 en fonction de la température avec et sans catalyseurs supportés sur de l'alumine, WHSV = 2,4 L/g _{cat} /h, $H_2/CO_2 = 3/1$, $P = 1$ atm, $T = 298 - 623$ K sous chauffage conventionnel	173
5.3	Influence de la fréquence du plasma à DBD sur la conversion du CO_2 et la sélectivité des produits, $V = 10$ kV, $P = 1$ atm, $T \approx 358$ K, $H_2/CO_2 = 3/1$, GHSV = 560 h ⁻¹	175
5.4	Conversion de CO_2 et sélectivités envers les produits pour l'alumine et Z23 sous plasma à DBD, $V = 10$ kV, $f = 9$ kHz, $P = 1$ atm, $T \approx 358$ K, $H_2/CO_2 = 3/1$, $d_p = 400 - 800$ μm, WHSV = 2,4 L/g _{cat} /h	177
5.5	Propriétés diélectriques et diagramme d'Argand des supports Al_2O_3 et Z23 entre 0,5 et 20 GHz, $d_p < 90$ μm	178
5.6	Modélisation de la partie réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique des supports en fonction de la fréquence	180
5.7	Conversion de CO_2 et sélectivités envers les produits pour les catalyseurs monométalliques sous plasma à DBD, $V = 10$ kV, $f = 9$ kHz, $P = 1$ atm, $T \approx 358$ K, $H_2/CO_2 = 3/1$, $d_p = 400 - 800$ μm, WHSV = 2,4 L/g _{cat} /h	182
5.8	Propriétés diélectriques et diagramme d'Argand du Cu/A et A entre 0,5 et 20 GHz, $d_p < 90$ μm	183
5.9	Propriétés diélectriques du Cu/Z23 et de la Z23 entre 0,5 et 20 GHz, $d_p < 90$ μm	184
5.10	Diagramme d'Argand du Cu/Z23 et de la Z23 entre 0,5 et 20 GHz	185
5.11	Conversion de CO_2 et sélectivités envers les produits pour les catalyseurs bimétalliques sous plasma à DBD, $V = 10$ kV, $f = 9$ kHz, $P = 1$ atm, $T \approx 358$ K, $H_2/CO_2 = 3/1$, $d_p = 400 - 800$ μm, WHSV = 2,4 L/g _{cat} /h	187

5.12 Propriétés diélectriques du CuZn/A, Cu/A et A entre 0,5 et 20 GHz, $d_p < 90$ μm	188
5.13 Diagramme d'Argand du CuZn/A, Cu/A et A entre 0,5 et 20 GHz	188
5.14 Propriétés diélectriques du CuZn/Z23, Cu/Z23 et Z23 entre 0,5 et 20 GHz, $d_p < 90 \mu\text{m}$	189
5.15 Diagramme d'Argand du CuZn/Z23, Cu/Z23 et Z23 entre 0,5 et 20 GHz . . .	189
A.1 Spectre infrarouge de l'adsorption de CO_2 sur le Cu/A	219
A.2 Spectre infrarouge de l'adsorption de CO_2 sur le Cu/A	220
A.3 Spectre infrarouge de l'adsorption de pyridine sur le Cu/Z46	220
A.4 Spectre infrarouge de l'adsorption de CO_2 sur le Cu/A	221
A.5 Spectre infrarouge de l'adsorption de CO_2 sur le Cu/Z23	222
A.6 Spectre infrarouge de l'adsorption de CO_2 sur le Cu/Z46	222
D.1 Modélisation de la partie réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique du Cu/A	233
D.2 Modélisation de la partie réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique du Cu/Z23	234
D.3 Modélisation de la partie réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique du CuZn/A en fonction de la fréquence	235
D.4 Modélisation de la partie réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique du CuZn/A en fonction de la fréquence	236

Liste des tableaux

1.1	Autres catalyseurs bimétalliques testés dans la littérature	17
1.2	Comparaison du rendement en méthanol des catalyseurs de la littérature . .	18
1.3	Stabilité catalytique dans le temps des catalyseurs disponibles dans la littérature	20
1.4	Conditions typiques de calcination trouvées dans la littérature	22
1.5	Valeurs des paramètres cinétiques issus d'un modèle de loi de type puissance disponibles dans la littérature sur un catalyseur CuZnO/Al ₂ O ₃	28
1.6	Extrait des conditions opératoires et des paramètres obtenus par des modèles de Langmuir Hinshelwood disponibles dans la littérature avec un catalyseur CuZnO/Al ₂ O ₃	33
2.1	Rendement en méthanol par gramme de cuivre pour des catalyseurs supportés sur de l'alumine ou ZSM-5 sous chauffage conventionnel	52
2.2	Caractéristiques et nomenclature des catalyseurs préparés	56
3.1	Propriétés structurales des catalyseurs et supports préparés	74
3.2	Teneur en métal et réductibilité des catalyseurs	77
3.3	Caractérisation des catalyseurs monométalliques	82
3.4	Sites acides et basiques des catalyseurs monométalliques	84
3.5	Évaluation des critères sur les limitations diffusionnelles	95
3.6	Plan d'expériences	96
3.7	Bilan de matière des espèces chimiques	112
3.8	Valeurs des paramètres optimisés pour le modèle de loi de puissance	118
3.9	Valeurs des paramètres optimisés pour le modèle de loi de Langmuir-Hinshelwood à un seul type de site actif	121
3.10	Valeurs des paramètres optimisés pour le modèle de loi de Langmuir-Hinshelwood avec deux types de sites actifs	123
3.11	Valeurs finales des paramètres cinétiques	127
4.1	Courants en entrée et en sortie du procédé à un réacteur à l'équilibre à 513 K et 36 bar	138
4.2	Courants en entrée et en sortie du procédé à deux réacteurs à l'équilibre à 513 K et 36 bar, R = 80 %	140
4.3	Comparaison des débits en sortie du réacteur entre un réacteur en lit fixe isotherme simulé sous ASPEN Plus et l'expérience	142
4.4	Coefficients de transferts, nombres adimensionnels et perte de charge calculés lors de l'extrapolation du diamètre de particules	145
4.5	Influence du Re _p sur les coefficients de transferts, les nombres adimensionnels et la perte de charge d'un réacteur extrapolé rempli d'extrudés	145
4.6	Résultats et coefficients de transfert obtenus pour le réacteur extrapolé	150
4.7	Composition, température et pression des courants présents dans le réacteur composé de 300 tubes sans recyclage	155

4.8	Composition, température et pression des courants présents dans le procédé à un réacteur avec $R = 95\%$	160
4.9	Quantité de chaleur/travail échangée par les unités/modules du procédé . .	160
4.10	Composition, température et pression des courants présents dans le procédé à deux réacteurs avec $R = 95\%$	162
4.11	Quantité de chaleur/travail échangée par les unités/modules du procédé . .	162
4.12	Comparaison des résultats de simulation	164
4.13	Comparaison des résultats de simulation avec la littérature	165
5.1	Paramètres obtenus pour les supports à l'aide du modèle de permittivité complexe de Debye	180
5.2	Conversions et rendements de tous les catalyseurs testés sous plasma à DBD	190
B.1	Propriétés physiques des gaz purs	224
B.2	Constantes des capacités thermiques des espèces pures	227
C.1	Profil des fractions molaires des espèces au long du réacteur, cas a)	229
C.2	Profil des fractions molaires des espèces au long du réacteur, cas b)	231
C.3	Profil des fractions molaires des espèces au long du réacteur, cas c)	232
D.1	Paramètres obtenus pour le Cu/A à l'aide du modèle de permittivité complexe de Debye	234
D.2	Paramètres obtenus pour le Cu/Z23 à l'aide du modèle de permittivité complexe de Debye	234
D.3	Paramètres obtenus pour les catalyseurs supportés sur de l'alumine à l'aide du modèle de permittivité complexe de Debye	235
D.4	Paramètres obtenus pour les catalyseurs supportés sur la Z23 à l'aide du modèle de permittivité complexe de Debye	236

Nomenclature

Lettres Romaines

Symbole	Signification	Dimensions	Unités
<i>A</i>	Aire	L^2	m^2
<i>a</i>	Activité	–	–
<i>C</i>	Concentration	$N \cdot L^{-3}$	mol/m^3
<i>D</i>	Coefficient de dispersion	$L^2 \cdot T^{-1}$	m^2/s
<i>d</i>	Diamètre	L	m
<i>E</i>	Énergie d'activation	$M \cdot L^2 \cdot T^{-2} \cdot N^{-1}$	J/mol
<i>F</i>	Débit molaire	$N \cdot T^{-1}$	mol/s
<i>f</i>	Fréquence	T^{-1}	Hz
<i>G</i>	Énergie Libre de Gibbs	$M \cdot L^2 \cdot T^{-2} \cdot N^{-1}$	J/mol
<i>H</i>	Enthalpie	$M \cdot L^2 \cdot T^{-2} \cdot N^{-1}$	J/mol
<i>h</i>	Coefficient de transfert de chaleur local	$M \cdot T^{-3} \cdot \Theta^{-1}$	$W/m^2/K$
<i>k</i>	Facteur pré-exponentiel	variables	variables
<i>L</i>	Longueur	L	m
<i>m</i>	Masse	M	g
<i>P</i>	Pression	$M \cdot L^{-1} \cdot t^{-2}$	bar
<i>Q</i>	Chaleur	$M \cdot L^2 \cdot T^{-3}$	W
<i>R</i>	Constante universelle des gaz parfaits	$M \cdot L^2 \cdot T^{-2} \cdot N^{-1} \cdot \Theta^{-1}$	$J/mol/K$
<i>r</i>	Vitesse de réaction	$N \cdot L^{-3} \cdot T^{-1}$	$mol/m^3/s$
<i>S</i>	Sélectivité	–	$\%$
<i>SS</i>	Surface Spécifique	L^2	m^2
<i>T</i>	Température	Θ	K
<i>U</i>	Coefficient global de transfert de chaleur	$M \cdot T^{-3} \cdot \Theta^{-1}$	$W/m^2/K$
<i>u</i>	Vitesse linéaire	$M \cdot T^{-1}$	m/s

V	Volume	L^3	cm^3
wt	Weight (Poids)	M	g
X	Conversion	–	%
Y	Rendement	–	%
y	Fraction molaire	–	–
Z	Facteur de compressibilité	–	–

Symboles mathématiques

Symbole	Signification	Dimensions	Unités
\mathcal{A}	Nombre d'Avogadro	N^{-1}	atome/mol
\bar{a}	Moyenne de la grandeur a	–	unité de a
\dot{a}	Débit de la grandeur a	–	unité de a par sec
\mathcal{D}	Coefficient de diffusion moléculaire	$L^2 \cdot T^{-1}$	m^2/s
\mathcal{M}	Masse molaire	$M \cdot N^{-1}$	g/mol

Nombres adimensionnels

Symbole	Signification	Definition
β_1	Nombre de Prater	$C_i \Delta_{rx} H \mathcal{D}_{eff,i} / \kappa_{i,eff}$
Φ	Critère de Weisz-Prater	$L^2 r_{app,i} C_i^{n-1} / \mathcal{D}_{eff,i}$
Bo	Nombre de Bodenstein	$u_f L_r / D_{ax,i,f}$
$Pe_{ax,M}$	Nombre de Péclet axiale matière	$u_f d_p / D_{ax,i,f}$
Pr	Nombre de Prandtl	$\eta_f C p_f / \kappa_f$
Re	Nombre de Reynolds	$\rho_f u_f d / \eta_f$
Sc	Nombre de Schmidt	$\eta_f / \rho_f \mathcal{D}_{i,f}$

Lettres Grecques

Symbole	Signification	Dimensions	Unités
β	Largeur à mi-hauteur	–	°
Δ	Variation de	–	–
η	Viscosité dynamique	$M \cdot L^{-1} \cdot T^{-1}$	$Pa \cdot s$

Γ	Taille de particule	L	Å
γ	Tension superficielle	$M \cdot T^{-2}$	N/m
κ	Conductivité thermique	$M \cdot L \cdot T^{-3} \cdot \Theta^{-1}$	W/m/K
λ	Longueur d'onde	L	nm
ω	Fréquence angulaire	T^{-1}	rad/s
ϕ	Porosité	–	–
ρ	Masse volumique	$M \cdot L^{-3}$	kg/m ³
σ	Conductivité ionique	$M^{-1} \cdot L^{-3} \cdot T^3 \cdot I^2$	S/m
τ	Période	T	s
Θ	Moment dipolaire	–	–
θ	Angle de Bragg	–	°
ϵ_{elec}	Permittivité diélectrique	$M^{-1} \cdot L^{-3} \cdot T^4 \cdot I^2$	F/m
ϵ_{mol}	Coefficient d'extinction molaire	$L \cdot N^{-1}$	cm/ μ mol
ζ	Constante BET	–	–

Exposants

Symbole	Signification
'	Massique
0	En entrée/Initial

Indices

Symbole	Signification
<i>ads</i>	Adsorbé
<i>app</i>	Apparente
<i>c</i>	Centre
<i>eff</i>	Effective
<i>f</i>	Fluide
<i>ir</i>	Interréticulaire
<i>ml</i>	Moyenne Logarithmique
<i>mol</i>	Molaire
<i>mono</i>	Monocouche

<i>p</i>	Particule
<i>r</i>	Réacteur
<i>rx</i>	Réaction
<i>s</i>	Surface
<i>sat</i>	Saturante
<i>stat</i>	Statique

Abbreviations

	Signification
BET	Brunauer, Emmett et Teller
DBD	<i>Dielectric Barrier Discharge</i> , Décharge à Barrière Diélectrique
DRX	Diffraction à rayons X
EET	<i>Elementary Effect Test</i> , Analyse des effets élémentaires
FID	<i>Flame Ionisation Detector</i> , Détecteur à ionisation de flamme
FTIR	<i>Fourier Transform InfraRed</i> , Infrarouge à transformé de Fourier
GHSV	<i>Gas Hourly Space Velocity</i> , Vitesse spatiale
GIEC	Groupe d'Experts Intergouvernemental sur l'évolution du Climat
ICP	<i>Inductively Coupled Plasma</i> , Spectrométrie à plasma à couplage inductif
IR	Infrarouge
NOAA	National Oceanic and Atmospheric Administration
PTFE	Polytétrafluoroéthylène
RWGS	<i>Reverse Water Gas Shift</i> , Réaction de gaz à l'eau dans le sens inverse
STY	<i>Standard Time Yield</i> , Rendement par unité de masse et temps
TCD	<i>ThermoConductivity Detector</i> , Détecteur à thermoconduction
TPR	<i>Temperature Programmed Reduction</i> , Réduction à température programmée
WGS	<i>Water Gas Shift</i> , Réaction de gaz à l'eau
WHSV	<i>Weight Hourly Space Velocity</i> , Vitesse spatiale par unité de masse

Introduction générale

La population mondiale et les besoins en énergie associés ont connu une énorme croissance depuis le début de la révolution industrielle en 1760. L'introduction du moteur à vapeur (et ses futurs dérivés) dans les marchés de la production au XIX^{ème} siècle a déclenché une augmentation sans précédent de la consommation d'énergies fossiles (Figure 1). Celle-ci s'est accompagnée d'une augmentation des émissions anthropologiques de CO₂, un gaz à effet de serre et premier responsable du réchauffement climatique représentant plus de 75 % des émissions (sans inclure la vapeur d'eau) d'après le dernier rapport du GIEC (IPCC, 2014). À titre d'exemple, la concentration de CO₂ dans l'atmosphère est passée de 282 ppm en 1800 à 417 ppm en mai 2020 selon les données obtenues par le NOAA à l'observatoire Mauna Loa (THONING *et al.*, 1989).

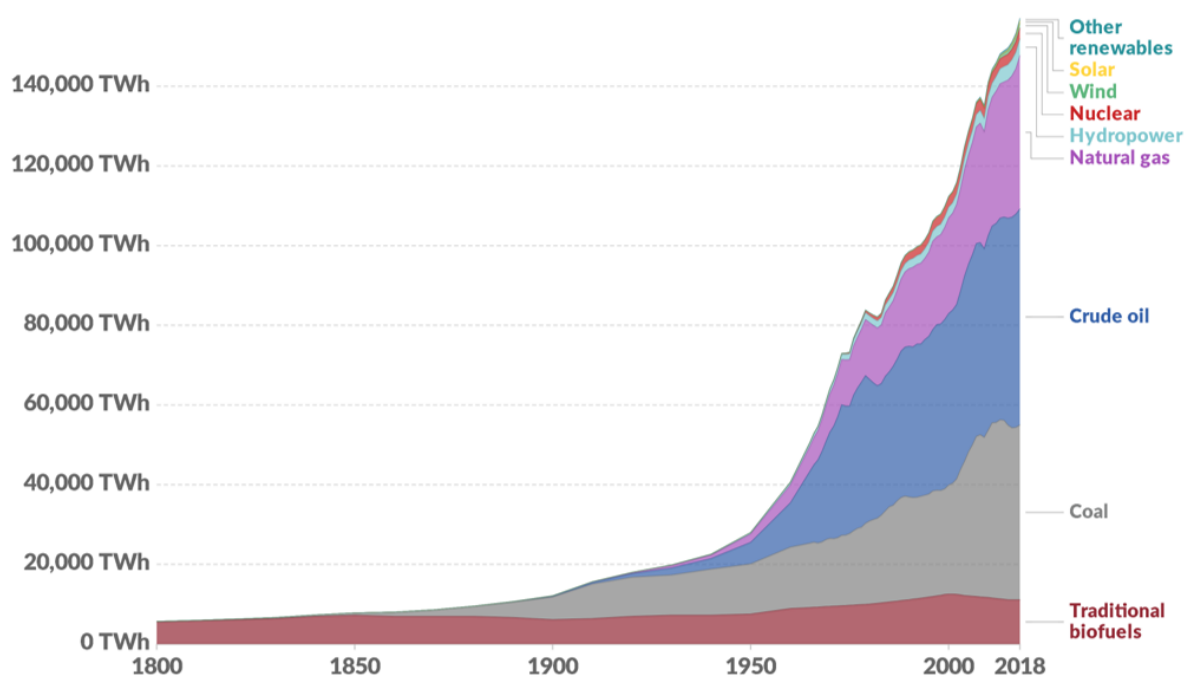


FIGURE 1 – Consommation mondiale d'énergie primaire depuis 1800 classée par source, (BP, 2020 ; SMIL, 2016)

Compte tenu de l'impact environnemental provoqué par le dérèglement climatique (dont on peut citer par exemple l'augmentation de la température moyenne de la planète), de nombreuses initiatives ont été lancées. Elles peuvent être regroupées en deux grandes ca-

tégories, toutes les deux visant à la réduction des émissions de CO₂. La première concerne son captage et stockage dans des réservoirs souterrains (des aquifères salins, des gisements de gaz naturel ou des bassins sédimentaires) (AJAYI *et al.*, 2019). Cette solution a été déjà implémentée ou est en cours d'implémentation dans divers endroits : aux États-Unis, au Canada, en Algérie, en Chine, en Australie, aux Émirats Arabes Unis et en Europe (DOT, 2020). En France, nous pouvons citer les projets C2A2 (au Havre), France Nord (Hauts-de-France) et Ulcos TGR-BF (Grand-Est), entre autres (ADEME, 2012). Les calculs les plus optimistes estiment la capacité de stockage mondiale à 40 000 Gt de CO₂ (AJAYI *et al.*, 2019), affirmant qu'il serait possible de stocker nos émissions (qui étaient de 43 Gt en 2019) pendant plusieurs siècles. Cependant, les calculs moins optimistes donnent 800 Gt, ce qui estime l'efficacité de cette technologie à moins de 20 ans. Il faut aussi tenir compte de la réelle possibilité d'injection du CO₂ dans ces aquifères et de l'acceptabilité de cette technique par les populations en plus des risques importants associés à sa mise en place. Un de ces risques est la perte d'étanchéité (par défaillance des matériaux ou par activité sismique) de ces réservoirs, qui entraînerait la libération de CO₂ vers la surface. Dans les cas des fuites très importantes, il existe des risques de mortalité par asphyxie pour les communautés/écosystèmes environnants.

Une autre stratégie est le captage suivi de la valorisation du CO₂. L'avantage de cette méthode est l'absence des risques mentionnés précédemment, ainsi que la possibilité d'avoir un retour sur investissement sur la transformation chimique du CO₂ en d'autres composés d'intérêt commercial. Dans cette optique, la valorisation de CO₂ en combustibles est une des transformations les plus étudiées. Divers concepts technologiques ont été développés en fonction des carburants visés. Le concept Power-To-Methane, par exemple, vise la production de méthane par hydrogénation directe de CO₂. L'hydrogène destiné à cette technologie est produit à partir d'électrolyse d'eau en utilisant de l'électricité issue de sources renouvelables (solaire, éolienne, géothermique, entre autres). Le concept Power-To-Liquids, basé sur le même principe, propose la transformation de CO₂ en hydrocarbures liquides. Parmi ces derniers, le méthanol a été proposé comme une alternative très prometteuse face aux combustibles utilisés actuellement, principalement ceux destinés au transport (OLAH *et al.*, 2009a).

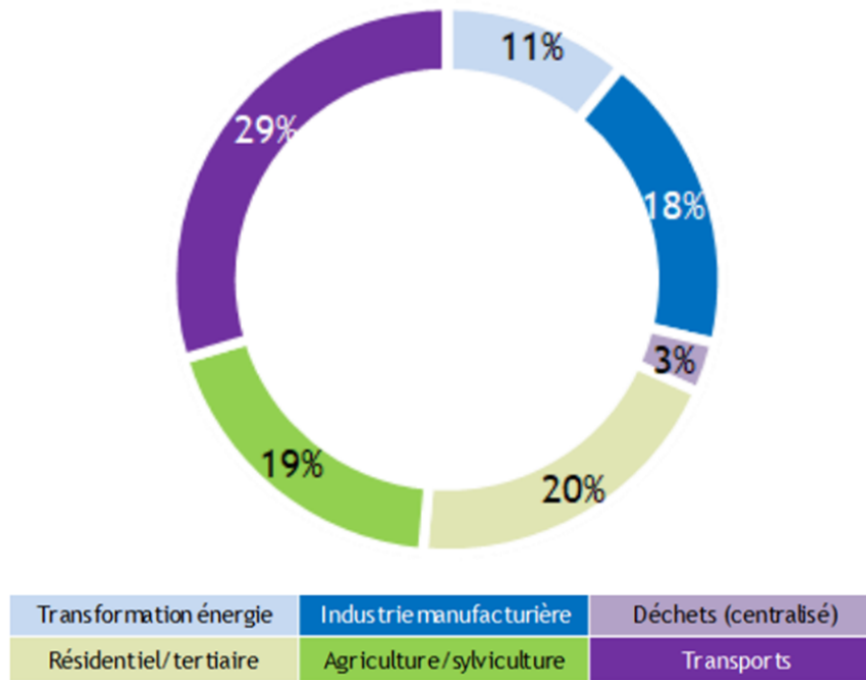


FIGURE 2 – Émissions de CO₂ en France par secteur en 2017, (CITEPA, 2019)

Le transport est un des secteurs les plus émetteurs de CO₂. En France, il était responsable de 29 % des émissions en 2017 (Figure 2). Afin de réduire ces émissions, l'utilisation de combustibles autres que les fossiles tels que l'essence ou le gazole est proposée. Par ailleurs, le gaz naturel synthétique produit à partir de CO₂ et d'hydrogène ainsi que l'hydrogène par lui-même sont deux des options. Il y a aussi les voitures électriques avec une électricité verte, produite à partir de sources renouvelables. Pour ces deux premières propositions (l'hydrogène et le méthane comme carburants), leur utilisation entraîne des risques importants dus à leur nature gazeuse, liés notamment aux hautes pressions nécessaires pour leur manipulation, leur stockage et leur transport. Les voitures à hydrogène utilisent des réservoirs de carburant avec des pressions entre 350 et 700 bar afin d'avoir un rapport d'énergie par unité de volume avantageux, alors que celles au gaz naturel ont des réservoirs avec des pressions autour de 200 bar (WIND, 2016).

L'utilisation du méthanol comme carburant est une autre alternative possible. D'un point de vue énergétique, le méthanol présente un pouvoir calorifique par unité de volume supérieur aux deux carburants précédents (Figure 3) et de plus il est liquide aux conditions ambiantes. Ce constat a éveillé l'intérêt d'une partie de la communauté scientifique, qui étudie la possibilité d'une transition vers l'utilisation du méthanol en tant que carburant principal pour le transport (AMINE *et al.*, 2019; JANGID *et al.*, 2019; RIFAL *et al.*, 2016). Dans un premier temps, ce groupe d'auteurs se sont intéressés aux mélanges essence-méthanol pouvant être utilisés dans les moteurs actuels. Leurs travaux montrent, entre autres, une diminution de la consommation de carburant, améliorant ainsi la performance du moteur.

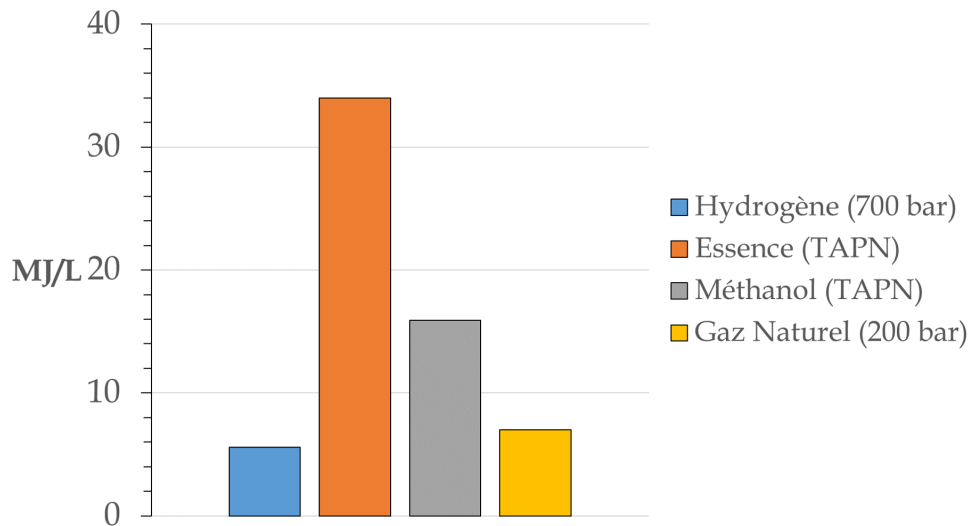


FIGURE 3 – Pouvoir Calorifique Inférieur de certains combustibles par unité de volume, (ALLISON, 1996)

Le rôle du méthanol ne se limite pas toutefois à celui d'un simple carburant. Il est aussi une matière première importante dans l'industrie pétrochimique, servant à la production d'acide acétique, formaldéhyde et diméthyl éther. Le méthanol peut aussi être utilisé comme vecteur de stockage d'énergie. L'hydrogène produit par électrolyse à partir d'électricité verte peut être transformé en méthanol par hydrogénation de CO_2 . Cela servirait à stocker les excès d'énergie des centrales d'énergies renouvelables lors des périodes de basse demande d'électricité. Ceci est un des objectifs du projet qui sert de cadre à cette thèse, le projet INTERREG GenComm. Le projet GenComm vise à apporter des solutions aux défis de durabilité énergétique des communautés du nord-ouest de l'Europe à travers la mise en œuvre de systèmes énergétiques à base d'hydrogène. Dans ce but, trois usines pilotes ont été développées reliant les 3 principales sources renouvelables du nord-ouest de l'Europe (énergie solaire, éolienne et bioénergie) au stockage d'énergie et aux principales formes de demande énergétique (chaleur, électricité et carburants pour le transport). Le projet s'intéresse aussi au stockage et à la transformation d'hydrogène sous forme d'autres espèces chimiques afin d'améliorer ses performances ou faciliter son transport, ce qui est l'objet de cette thèse (Figure 4). Parmi les cinq pays partenaires du projet (l'Angleterre, l'Irlande, la France, la Belgique et l'Allemagne), la France a été chargée de cette dernière tâche. Pour ce faire, la collaboration entre deux laboratoires a été nécessaire : le Laboratoire de Sécurité des Procédés Chimiques (LSPC) de l'INSA de Rouen et le Laboratoire Catalyse et Spectrochimie (LCS) de l'ENSICAEN. Les catalyseurs utilisés dans cette thèse seront d'abord préparés, caractérisés et prétestés au sein du LCS. Une unité pilote de synthèse de méthanol sera en parallèle mise en place à l'INSA, où ces catalyseurs seront testés dans des conditions similaires à celles utilisées en industrie.

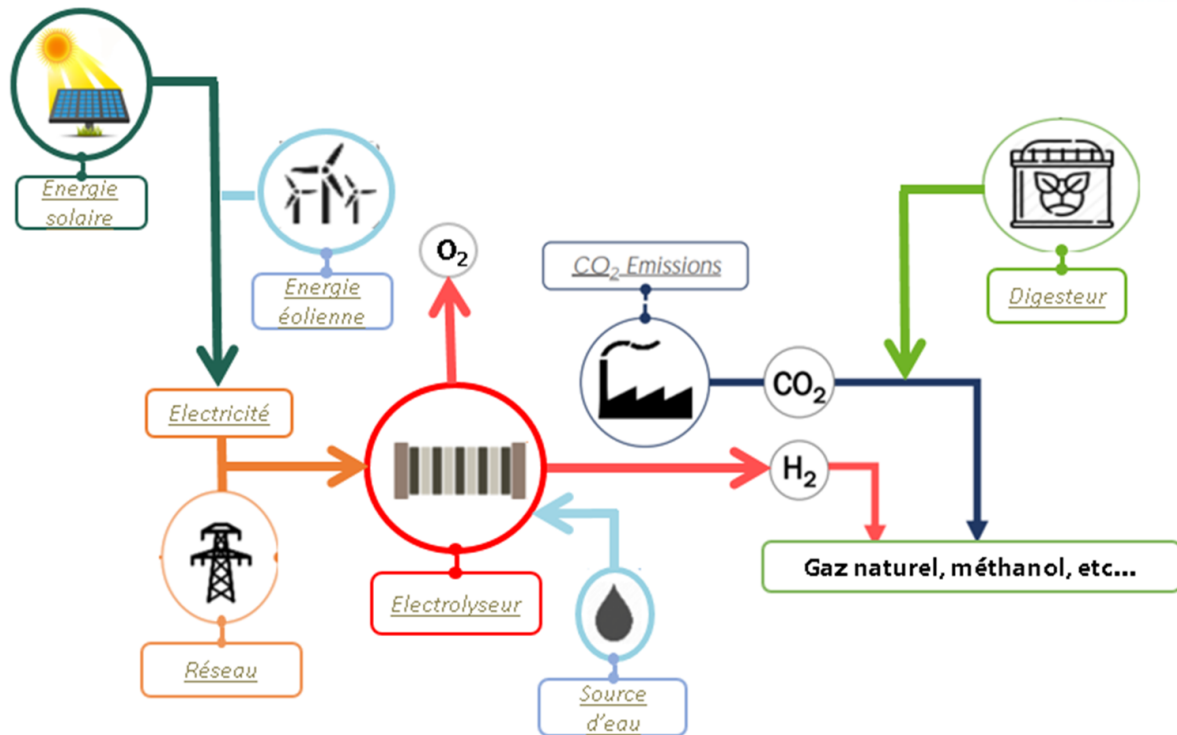


FIGURE 4 – Schéma du projet GenComm

Afin de pouvoir mener à bien notre tâche, l'analyse et la compréhension du système réactif sont primordiales. La synthèse du méthanol à partir de CO₂ est représentée par trois réactions macroscopiques (Tableau 1).

Tableau 1 – Réactions présentes lors de l'hydrogénation de CO₂ en CH₃OH

N°	Réaction	$\Delta_{rx}H_{298\text{ K}} \left[\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right]$
1	$\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \longleftrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	-49,51
2	$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \longleftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	41,17
3	$\text{CO} + 2\text{H}_2 \longleftrightarrow \text{CH}_3\text{OH}$	-90,68

Le CO₂ réagit avec l'hydrogène pour la production de méthanol et d'eau, par la réaction (1). Elle est accompagnée de (2) comme réaction secondaire, la réaction du gaz à l'eau dans le sens inverse (RWGS), qui consomme les mêmes réactifs, mais qui n'est pas désirée dans notre application. La production de CO par RWGS entraîne l'apparition d'une voie supplémentaire pour la synthèse de méthanol : par hydrogénation de CO (3). Les réactions (1) et (3) sont exothermiques, alors que la RWGS est endothermique. D'un point de vue thermodynamique, une opération à basse température optimiserait la synthèse de méthanol. Cependant, la stabilité moléculaire du CO₂ empêche cette réalisation. La dissociation du CO₂ est assez énergivore (1 500 kJ/mol), et cette énergie peut être fournie de différentes façons. La plupart des procédés de synthèse (que nous appellerons conventionnels) fournissent cette énergie sous forme de chaleur. Ils utilisent des réacteurs en lit fixe et des températures assez élevées (483 – 603 K), favorisant la RWGS au détriment de (1) et (3)

(JADHAV *et al.*, 2014). L'utilisation de réacteurs en lit fixe pour des réactions exothermiques entraîne aussi la création de points chauds. Ce sont des endroits où la température est plus importante que dans le reste du réacteur (souvent à cause d'une cinétique rapide), favorisant encore plus la RWGS. Ces problèmes d'exothermicité peuvent être résolus en utilisant un refroidissement externe, ou en diluant le catalyseur avec un matériau inerte afin de limiter la vitesse de réaction, mais le contrôle précis de la température reste difficile. Les réacteurs en lit fixe restent cependant les plus utilisés grâce à leur bas coût de fabrication.

Une autre façon de fournir cette énergie est par l'utilisation d'un plasma, le quatrième état de la matière. Il est composé d'un mélange d'espèces hautement énergétiques telles que des électrons, des ions, des radicaux libres et des molécules excitées. Au sein d'un plasma, les électrons se déplaçant vers l'électrode positive peuvent interagir avec d'autres molécules présentes dans le plasma par des collisions conduisant à leur ionisation, leur excitation ou même à leur dissociation sans forcément augmenter la température du milieu. La densité élevée des espèces très énergétiques générées au sein du plasma permet de mener des réactions dans des conditions pour lesquelles elles n'auraient pas lieu dans des procédés conventionnels. À l'aide d'un plasma, il est possible, par exemple, d'activer la molécule de CO_2 à des températures proches de la température ambiante, favorisant ainsi l'équilibre thermodynamique vers la synthèse de méthanol.

Bien que de nombreux travaux aient déjà été réalisés sur la synthèse du méthanol, notamment à partir du gaz de synthèse issu d'énergies fossiles, les procédés existants de synthèse de méthanol à partir d'hydrogène « vert » et de CO_2 issu d'émissions anthropiques nécessitent encore des recherches et des améliorations en vue de leur développement industriel. Les points de blocage et d'amélioration sont encore nombreux et principalement situés sur la production d'hydrogène « vert » à bas coût. Ce sujet est l'objet d'une partie importante du projet GenComm, principalement traitée par les partenaires irlandais, belges et allemands. Nous ne travaillerons donc pas sur cette partie, mais chercherons à optimiser ou innover sur la transformation d'hydrogène et CO_2 en méthanol.

Parmi les différentes pistes, nous avons choisi de nous concentrer sur deux d'entre elles. La première est l'optimisation de la voie conventionnelle en formulant des catalyseurs plus sélectifs envers la réaction (1), et en modélisant finement la cinétique en vue de l'optimisation du design du réacteur. La deuxième s'agit d'une recherche plus prospective vers une voie non conventionnelle de réaction sous plasma. Cette dernière nécessite de bien identifier et comprendre les mécanismes qui y ont lieu pour leur optimisation ultérieure. Cette thèse se décline donc en quatre axes principaux : la synthèse de catalyseurs plus sélectifs vers la production de méthanol, l'étude de leur performance dans des procédés conventionnels, la simulation d'un procédé de production de méthanol d'intérêt industriel et l'exploration

d'une voie non conventionnelle pour la production de méthanol.

La structure de la thèse est la suivante :

Le premier chapitre présente une étude bibliographique de la synthèse de méthanol. Les aspects thermodynamiques de la réaction y sont abordés puis sont suivis d'une analyse des catalyseurs utilisés dans ce système réactionnel. Ensuite, le mécanisme de la réaction est détaillé ainsi que les modèles cinétiques existants. Les procédés de production de méthanol, conventionnels et non-conventionnels sont aussi exposés. Finalement, les travaux de simulation de procédés de production sont analysés.

Le deuxième chapitre décrit la préparation des catalyseurs, ainsi que les techniques et méthodes utilisées pour leur caractérisation. Les installations expérimentales utilisées dans cette thèse sont aussi présentées.

Le troisième chapitre porte sur l'hydrogénation de CO_2 à pression modérée. Une comparaison entre catalyseurs est d'abord menée afin d'identifier le plus performant. Ce catalyseur est ensuite testé dans diverses conditions opératoires, dans le but de réaliser une modélisation cinétique. Les hypothèses nécessaires à la modélisation sont présentées et le modèle est implémenté dans le logiciel MatLAB (MathWorks, Inc.). Les paramètres cinétiques trouvés sont ensuite confrontés à une analyse de sensibilité afin de déterminer leur influence et pertinence. Ils sont finalement comparés avec les valeurs disponibles dans la littérature.

Le quatrième chapitre traite de la simulation d'un procédé industriel de production de méthanol sous ASPEN Plus basé sur nos résultats cinétiques. À ce sujet, les résultats obtenus avec le réacteur expérimental seront extrapolés et la performance des extrudés préparés sera analysée dans des conditions typiques pour la production de méthanol. Finalement, ces conditions seront optimisées pour maximiser le rendement en méthanol.

Le cinquième et dernier chapitre est dédié à l'hydrogénation de CO_2 en méthanol sous plasma. Il est composé de trois parties. D'abord, l'hydrogénation du CO_2 en absence de catalyseur est étudiée. Ensuite, l'effet des différents supports et catalyseurs sur la sélectivité et le rendement de la réaction est présenté et discuté. Finalement, le rôle de la conductivité du solide dans le plasma est explicité et analysé par un modèle de Debye.

Chapitre 1

Hydrogénation directe de CO₂ en méthanol : État de l'art

La voie préférentielle utilisée pour la production industrielle du méthanol a été l'hydrogénation du CO depuis l'invention du procédé par BASF dans les années 1920. Sa production à partir de CO₂ n'a pas éveillé grand intérêt à l'époque, car l'accord général était que le CO₂ se transformait en CO par RWGS, et que donc le CO était l'espèce à étudier concernant la synthèse de méthanol. Cependant, au fil des années, les travaux de nombreux chercheurs ont montré que tant le CO que le CO₂ peuvent être hydrogénés en méthanol. La suite de ces travaux a été l'optimisation des conditions opératoires et des catalyseurs, la comparaison entre ces deux voies de synthèse et l'exploitation potentielle de cette nouvelle voie d'hydrogénation du CO₂ pour améliorer la production de méthanol à l'échelle industrielle.

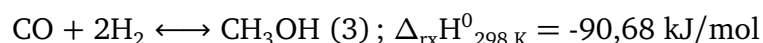
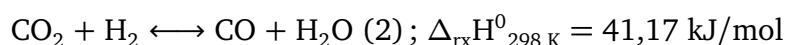
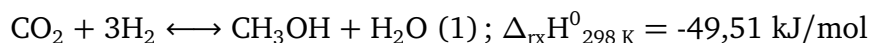
Afin de mener nos travaux, il est nécessaire de faire le point sur ce qui existe déjà sur la synthèse de méthanol à partir de CO₂ et H₂. Cela nous permettra de dégager les points à améliorer et ceux sur lesquels cette thèse va permettre d'avancer, ce qui est l'objectif de ce premier chapitre.

1.1 Aspects thermodynamiques de la réaction

L'étude thermodynamique des réactions impliquées permet d'établir la gamme théorique des conversions des réactifs et sélectivités en produits pouvant être obtenus à partir des fonctions d'état thermodynamiques et en fonction des réactions considérées. Pour une réaction réversible, la condition d'équilibre thermodynamique est satisfaite lorsque ses deux vitesses de réaction (disparition et formation des réactifs) sont égales et donc s'annulent. Ce phénomène a lieu lorsque l'énergie libre de Gibbs du système atteint sa valeur minimale. À partir de cette valeur, la constante d'équilibre peut être calculée selon :

$$K_{eq,T} = \exp\left(\frac{-\Delta_{rx}G^\circ}{RT}\right) = \prod_{i=1}^n a_i^{\nu_i} \quad (1.1.1)$$

Où a représente les activités des espèces à l'équilibre. Dans l'hypothèse de gaz parfait, il est possible de remplacer les coefficients d'activité par un rapport de pressions partielles P_i/P_{ref} , où P_{ref} est normalement égale à 1 bar. La constante d'équilibre permet donc d'obtenir les valeurs des pressions partielles des espèces chimiques pour calculer les conversions et sélectivités à l'équilibre. Afin d'estimer les constantes d'équilibre de nos réactions, nous avons utilisé un réacteur à l'équilibre et le modèle thermodynamique de Soave-Redlich-Kwong sous ASPEN Plus. Le réacteur Gibbs permet de calculer les énergies libres en fonctions des valeurs des enthalpies et entropies tabulées du NIST (ALLISON, 1996). Les réactions prises en compte ici, liées à la synthèse du méthanol à partir de CO_2 , sont :



En réalité, il existe d'autres réactions présentes dans le système telles que la réaction de Boudouard, la formation de diméthyléther et de formaldéhyde, entre autres (OLAH *et al.*, 2009b). Cependant, les sélectivités obtenues envers ces espèces à l'équilibre thermodynamique pour les conditions évaluées sont tellement faibles (de l'ordre de traces) par rapport au CH_3OH et CO que nous les négligerons dans ce travail. La Figure 1.1 illustre l'effet de la température à une pression donnée (ici 36 bar) sur les grandeurs d'intérêt.

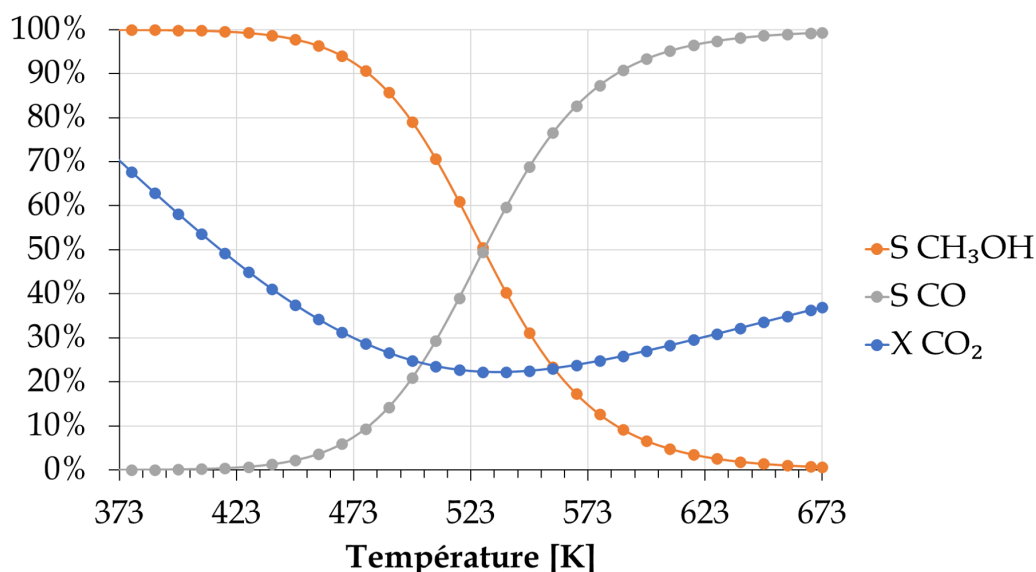


FIGURE 1.1 – Effet de la température sur la conversion du CO₂ et les sélectivités en méthanol et en CO à l'équilibre pour les réactions impliquées dans l'hydrogénation de CO₂ en méthanol, P = 36 bar, H₂/CO₂ = 3/1

La conversion du CO₂ diminue initialement avec la température jusqu'à 538 K, valeur à partir de laquelle la conversion augmente avec la température. À des températures inférieures à 418 K la sélectivité en CH₃OH est maximale et diminue progressivement avec la température jusqu'à atteindre moins de 1 % à 673 K. Cela est ainsi, car les deux réactions qui produisent le méthanol, (1) et (3), sont exothermiques et selon le principe de Le Chatelier une augmentation de la température leur est défavorable. Le même raisonnement répond à la tendance observée pour le CO dont la sélectivité augmente avec la température en accord avec l'endothermicité de la réaction (2), puisque compte tenu des équations considérées, la sélectivité en CO est de fait, le complément à 100 % de la sélectivité en méthanol. Donc, pour maximiser la sélectivité du méthanol, une opération à basse température est souhaitable. Pourtant, le comportement de la réaction sous conditions réelles est loin de l'équilibre. Le haut besoin énergétique nécessaire pour activer la molécule de CO₂ fait qu'à des températures inférieures à 473 K la conversion expérimentale du CO₂ est presque nulle à cause d'une cinétique de réaction trop lente. Cet écart à l'équilibre met en évidence un des défis principaux de la catalyse conventionnelle évoqués dans l'introduction : l'optimisation de la réaction à basse température. L'effet de la pression sur la conversion et les sélectivités est illustré par la Figure 1.2.

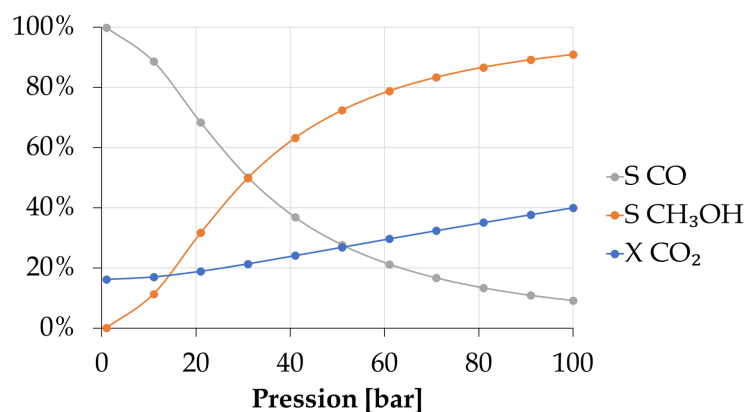


FIGURE 1.2 – Effet de la pression sur les conversions et sélectivités à l'équilibre pour les réactions impliquées dans l'hydrogénation de CO₂ en méthanol, T = 523 K, H₂/CO₂ = 3/1

L'influence de la pression est assez claire avec une augmentation progressive de la conversion de CO₂ et de la sélectivité en méthanol en accord avec le principe de Le Chatelier. Les réactions (1) et (3) possèdent un nombre total de moles inférieur du côté des produits que du côté des réactifs, indiquant qu'au cours de la réaction le nombre de moles dans le milieu diminue (bilan stœchiométrique négatif). À une température donnée, une augmentation de la pression totale du système favorise la diminution du volume du milieu réactionnel et déplace donc l'équilibre thermodynamique vers la formation de produits. La production de méthanol est donc favorisée par l'augmentation de la pression. Dans un procédé de production de méthanol, le choix de la pression opératoire est principalement économique. Elle sera celle qui permettra d'avoir le meilleur rendement par rapport au coût de compression des gaz utilisés.

1.2 Catalyseurs

1.2.1 Catalyseurs à base de cuivre

1.2.1.1 Influence du support

Les catalyseurs à base de cuivre sont les plus étudiés dans la littérature, car ils sont actuellement utilisés pour la production industrielle de méthanol à partir de gaz de synthèse. Parmi eux, le Cu/ZnO/Al₂O₃ est le catalyseur classique grâce à son excellente activité ainsi que son bas prix comparé aux autres (TURSUNOV *et al.*, 2017). Dans sa structure générale, ce catalyseur est composé d'un métal actif (le cuivre), un oxyde métallique (l'oxyde de zinc) et le support (l'alumine). Ce choix n'est pas fait au hasard et est le fruit de nombreuses recherches visant à améliorer l'activité catalytique pour la production de méthanol. L'influence ou même le besoin de cet oxyde métallique ainsi que le rôle du support doivent être analysés afin d'optimiser la performance d'un catalyseur. L'influence du support a été clairement mise en évidence par les travaux menés par LEE *et al.* (1995), illustrés par la Figure 1.3.

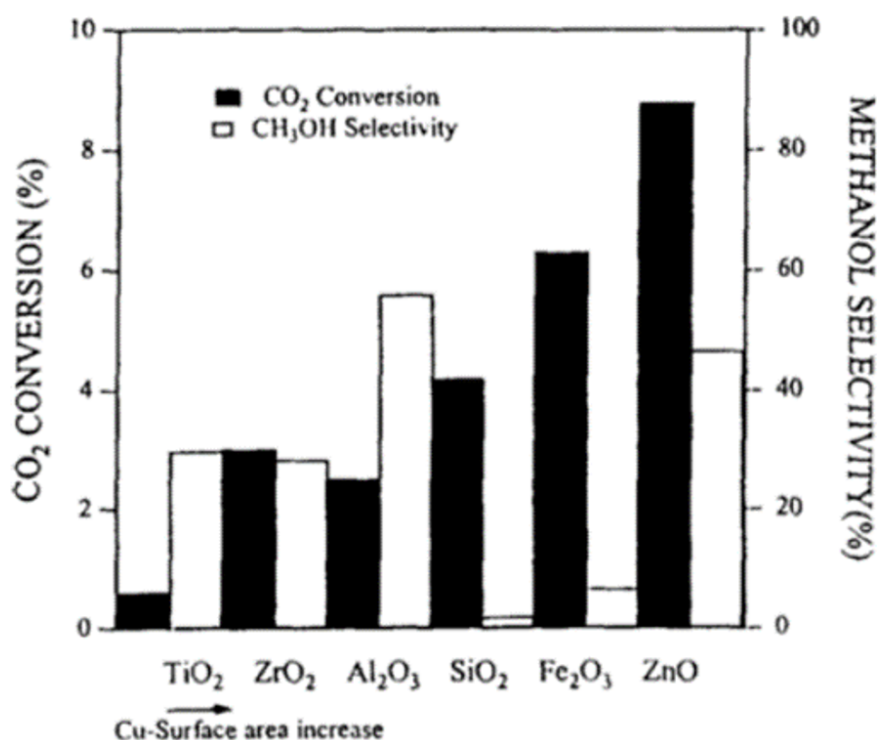


FIGURE 1.3 – Influence du support sur un catalyseur à base de Cu (24 % wt.), T = 503 K, P = 30 bar, H₂/CO₂ = 3/1 et GHSV = 6 000 h⁻¹ (LEE *et al.*, 1995)

Tout d'abord, même si la teneur en cuivre reste la même pour les catalyseurs présentés sur la Figure 1.3, la surface exposée de cuivre augmente de gauche à droite dû à une meilleure dispersion du métal sur certains supports. LEE *et al.* ont constaté deux effets in-

téressants pour deux supports différents : lorsque le cuivre est supporté sur l'alumine la sélectivité envers le méthanol est la plus élevée, tandis que le rendement en méthanol le plus important a été observé sur l'oxyde de zinc. Ils ont conclu que l'alumine améliore la sélectivité en méthanol, car elle facilite la réduction des espèces de cuivre qui seraient responsables de la synthèse du méthanol. Ils ont attribué l'effet de l'oxyde de zinc à deux raisons possibles. La première est une amélioration de la dispersion de cuivre qui se traduit par une surface métallique de celui-ci plus importante et la deuxième à une meilleure réductibilité des espèces de cuivre, quoiqu'en moindre degré que celle observée pour l'alumine. Cependant d'autres auteurs attribuent cet effet d'amélioration à des causes différentes. Un premier groupe affirme que le ZnO participe à la stabilisation des espèces Cu^+ qui, selon eux, sont un des sites actifs principaux dans la réaction (ARENA *et al.*, 2009 ; KANAI *et al.*, 1996 ; SŁOCZYŃSKI *et al.*, 2004). Cela implique qu'une augmentation de la réductibilité de cuivre n'est pas forcément bénéfique pour la synthèse du méthanol comme suggéré par LEE *et al.* car les espèces non réduites y participent aussi. Toutefois, un deuxième groupe d'auteurs a validé plus récemment les résultats trouvés initialement par LEE *et al.* (C. LI *et al.*, 2014 ; NATESAKHAWAT *et al.*, 2012). Un troisième groupe a attribué cet effet d'amélioration à la création d'un site actif Cu-O-Zn qui serait responsable de la formation d'un intermédiaire qu'ils ont jugé crucial pour la synthèse du méthanol, le formiate (NAKAMURA *et al.*, 2003). Finalement un dernier groupe suggère que la modification de la basicité du catalyseur après l'ajout du ZnO est responsable de l'augmentation du rendement constatée, puisque cette basicité accrue facilite l'adsorption de la molécule de CO_2 (DONG *et al.*, 2016).

Ce désaccord évident sur la nature du site actif de la réaction et sur l'effet du ZnO fait encore débat aujourd'hui et est présenté plus en détail dans la section 1.4.1. Quoiqu'il en soit l'effet positif du ZnO sur un catalyseur à base de Cu n'est pas remis en question et celui-ci est accepté par la majorité des auteurs comme promoteur du rendement en méthanol. D'autres supports ont été testés plus récemment, tels que le Cu/ TiO_2 (C. LIU *et al.*, 2016) et le Cu/ ZrO_2 (WISAIJORN *et al.*, 2017). Cependant, leur rendement en méthanol reste en dessous de celui du couple Cu/ZnO.

1.2.1.2 Systèmes bimétalliques : addition d'un métal/oxyde

Les travaux de LEE *et al.* ont aussi porté sur l'étude d'un autre support sur leur meilleur couple (Cu/ZnO), comme l'illustre la Figure 1.4.

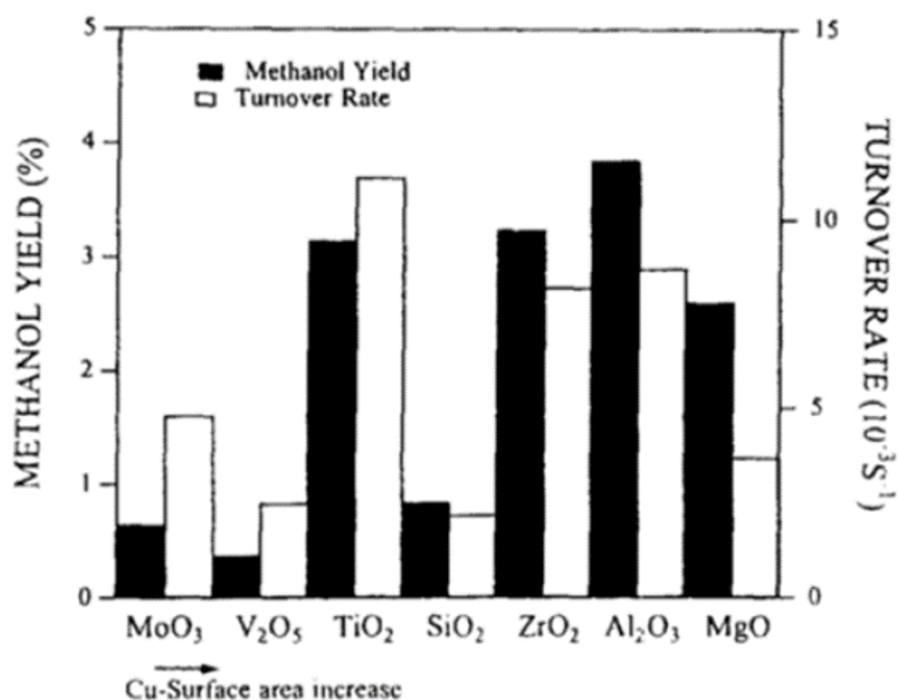


FIGURE 1.4 – Influence du support sur un catalyseur à base de Cu (20 % wt.) et ZnO (56 % wt.), $T = 503 \text{ K}$, $P = 30 \text{ bar}$, $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 3/1$ et $\text{GHSV} = 6\,000 \text{ h}^{-1}$ (LEE *et al.*, 1995)

Tel qu'il a été le cas pour la Figure 1.3, la surface exposée de cuivre augmente aussi de gauche à droite sur la Figure 1.4 dû à une meilleure dispersion du cuivre sur certains supports. Les effets des trois supports ayant donné les meilleurs résultats (Al_2O_3 , ZrO_2 et TiO_2) sont discutés ci-dessous. L'axe droit du graphique, le TurnOver Rate (TOF), est défini comme le nombre de molécules de méthanol produites par atome de cuivre présent sur le catalyseur par unité de temps.

Al₂O₃ : Le système $\text{CuZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ montre le rendement en méthanol le plus élevé combinant les deux effets d'amélioration évoqués dans la section précédente. Ils ont conclu que le caractère amphotère de l'alumine est bénéfique pour l'adsorption de CO_2 et l'hydrogénation du formiate, l'espèce intermédiaire qu'ils ont jugée comme la plus importante.

TiO₂ : Le rendement normalisé (TOF) du catalyseur $\text{CuZnO}/\text{TiO}_2$ a été le plus important, mettant en évidence l'intérêt de ce support. Toutefois, étant donné que la surface de cuivre métallique de ce catalyseur a été moins importante que celle du $\text{CuZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (4,2 vs 7,6 $\text{m}^2/\text{g}_{\text{Cu}}$), leurs résultats suggèrent qu'à surfaces métalliques égales la performance catalytique du TiO_2 serait meilleure. Cependant, des études plus récentes montrent que ce catalyseur est plutôt employé pour l'hydrogénation photo-catalytique de CO_2 en méthane (RANA *et al.*, 2017 ; ZUAS *et al.*, 2014) et que donc cette possibilité n'a pas encore été explorée.

ZrO₂ : Les auteurs n'ont pas approfondi sur le rôle de la zircone dans le catalyseur CuZnO/ZrO₂. Cependant, des études postérieures ont trouvé que la zircone améliore la dispersion du Cu et ZnO (JEONG *et al.*, 2012), ce qui pourrait expliquer l'amélioration du rendement en présence de zircone trouvée par LEE *et al.*

D'autres supports non testés par LEE *et al.* ont aussi montré des résultats prometteurs. Les travaux de SAITO *et al.* (1996) reportent que l'utilisation d'un support Ga₂O₃ permet d'obtenir un meilleur rendement en méthanol que le Al₂O₃ pour un catalyseur bimétallique CuZnO. Ils l'ont attribué à la formation et stabilisation des espèces Cu⁺, permettant d'améliorer le rendement en méthanol par modification du rapport Cu⁺/Cu⁰. Ces résultats ont été validés plus tard par LADERA *et al.* (2013) et TOYIR *et al.* (2001). ANGELO *et al.* (2015) ont travaillé, entre autres, avec un catalyseur supporté sur le CeO₂, reportant qu'il a montré un rendement plus bas que celui du Al₂O₃. L'utilisation de zéolithes en tant que support pour des catalyseurs bimétalliques CuZnO se montre comme une alternative intéressante pour augmenter le rendement en méthanol. Les travaux de ZABIDI *et al.* (2016) et KOH *et al.* (2018) avec la SBA15 montrent des rendements supérieurs à ceux obtenus normalement avec la Al₂O₃ à températures inférieures à 483 K. D'autre part, les résultats de AYODELE *et al.* (2017) et SRIAKKARIN *et al.* (2017) avec une ZSM-5 mettent en avance le potentiel des zéolithes pour la production de méthanol.

Finalement, d'autres systèmes bimétalliques à base de cuivre ont été testés (Tableau 1.1). Bien que leurs performances au niveau du rendement en méthanol par rapport au catalyseur CuZnO/Al₂O₃ soient moins bonnes, ils se montrent plus sélectifs vers la formation de méthanol et leur optimisation s'avère une alternative importante pour améliorer l'activité catalytique.

Tableau 1.1 – Autres catalyseurs bimétalliques testés dans la littérature

Auteurs	Catalyseur	Conclusions
QI <i>et al.</i> (2001)	CuMgO/Al ₂ O ₃	L'addition de MgO (jusqu'à 10% en poids) améliore la dispersion du cuivre et le rendement en méthanol par modification du rapport Cu ⁺ /Cu ⁰ .
GUO <i>et al.</i> (2011)	CuLa/ZrO ₂	L'addition de lanthane augmente la basicité des sites actifs et la dispersion du cuivre provoquant ainsi une augmentation de la sélectivité en méthanol et une diminution de la température de réduction du catalyseur.
BANSODE <i>et al.</i> (2013)	CuBa/Al ₂ O ₃ ; CuK/Al ₂ O ₃	La promotion avec du baryum facilite la réduction des espèces de cuivre au sein du catalyseur et améliore la sélectivité en méthanol alors que la promotion avec du potassium a l'effet opposé.
JIANG <i>et al.</i> (2015)	CuPd/SiO ₂	Le palladium crée des sites actifs spécifiques Pd-Cu qui améliorent la sélectivité en méthanol et augmentent la stabilité catalytique temporaire.
C. LIU <i>et al.</i> (2016)	CuMgO/TiO ₂	L'addition de l'oxyde de manganèse montre des effets d'amélioration sur la quantité et la force des sites actifs basiques, augmentant ainsi le rendement en méthanol.

1.2.1.3 Systèmes polymétalliques

Dans un effort pour améliorer les performances des catalyseurs mentionnés précédemment (et principalement du CuZnO/Al₂O₃), l'ajout des métaux présentant individuellement des effets d'amélioration sur le rendement en méthanol a été testé. Le Tableau 1.2 montre les conversions, sélectivités et rendements obtenus par les auteurs pour les catalyseurs discutés dans cette section. L'addition de Ga₂O₃ à des catalyseurs CuZnO/Al₂O₃ (AN *et al.*, 2007 ; SAITO *et al.*, 1995) ou même CuZnO/ZrO₂ (LADERA *et al.*, 2013) s'est montrée bénéfique pour l'augmentation du rendement en méthanol. L'ajout de métaux de transition (Nb,Y,Mn) et lanthanides (Pr,Ce) montre des effets d'amélioration de la dispersion du cuivre ainsi que de la basicité du catalyseur (BAN *et al.*, 2014 ; GAO *et al.*, 2013b ; ZHAN *et al.*, 2014).

Tableau 1.2 – Comparaison du rendement en méthanol des catalyseurs de la littérature

Auteurs	Catalyseur	P [bar]	T [K]	GHSV ou WHSV	X _{CO₂} [%]	S _{MeOH} [%]	STY [g _{MeOH} /g _{Cu} /h]
IPATIEFF <i>et al.</i> (1945)	Cu/Al ₂ O ₃	414	560	1 185 h ⁻¹	95,1	93,6	nd.
SAITO <i>et al.</i> (1995)	Cu/ZnO/Ga ₂ O ₃	50	523	300 mL/min	nd.	nd.	1,48
SAITO <i>et al.</i> (1996)	Cu/ZnO/ZrO ₂ /Al ₂ O ₃ /Ga ₂ O ₃	50	523	10 000 h ⁻¹	nd.	nd.	1,51
TOYIR <i>et al.</i> (2001)	Cu/Zn/Ga/SiO ₂	20	543	180 L/g/h	6,2	99,5	7,49
MELIÁN-CABRERA <i>et al.</i> (2002b)	CuPd/ZnO	60	513	14,81 L/g/h	9,2	66,2	nd.
AN <i>et al.</i> (2007)	Cu/Zn/Al/Zr	40	513	9 742 h ⁻¹	20,5	61,0	nd.
GUO <i>et al.</i> (2009)	Cu/ZnO/ZrO ₂	30	513	3 600 h ⁻¹	17,0	56,2	nd.
GAO <i>et al.</i> (2012)	Cu/Zn/Al/Zr	50	523	7,5 L/g/h	22,2	53,6	1,50
NATESAKHAWAT <i>et al.</i> (2012)	Cu/Zn/Zr/Ga/Y	20	513	30 L/g/h	5	nd.	1,83
L. ZHANG <i>et al.</i> (2012)	Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ /SiO ₂ /TiO ₂	26	533	3 600 h ⁻¹	40,7	41,2	nd.
LADERA <i>et al.</i> (2013)	Cu/Ga/ZnO/ZrO ₂	40	523	15 L/g/h	nd.	nd.	1,02
BAN <i>et al.</i> (2014)	Cu/ZnO/ZrO ₂ /Ce	30	503	0,1 mol/g/h	nd.	nd.	0,19
C. LI <i>et al.</i> (2014)	Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ /ZrO ₂	30	503	10 g/h/mol	23,2	60,3	0,30
ZHAN <i>et al.</i> (2014)	Cu/Zr/La/Zn/O	50	503	3 600 h ⁻¹	12,6	52,5	0,10
ANGELO <i>et al.</i> (2015)	Cu/ZnO/ZrO ₂	50	553	10 000 h ⁻¹	23	33	1,10
GAO <i>et al.</i> (2015)	Cu/Zn/Al/Zr	50	523	4 000 h ⁻¹	25,6	61,3	0,62
HUANG <i>et al.</i> (2015)	Cu/ZnO/ZrO ₂	26	513	3,6 L/g/h	32,9	45,8	0,90
REN <i>et al.</i> (2015)	Cu/ZnO/ZrO ₂ /MgO/Al ₂ O ₃	20,3	523	1 400 h ⁻¹	12,1	36	0,31
DONG <i>et al.</i> (2016)	Cu/ZnO/ZrO ₂	50	543	2 400 h ⁻¹	23,0	56,8	nd.
GAIKWAD <i>et al.</i> (2016)	Cu/ZnO/Al ₂ O ₃	50	523	4 000 h ⁻¹	83,3	96,8	0,89
LEI <i>et al.</i> (2016)	Cu/ZnO/Al ₂ O ₃	30	513	3 600 h ⁻¹	16,2	63,8	0,24
C. LIU <i>et al.</i> (2016)	Cu/MgO/TiO ₂	30	493	4 800 h ⁻¹	5,2	37,9	0,02
TURSUNOV <i>et al.</i> (2017)	Cu/ZnO/Al ₂ O ₃	50	543	3 600 h ⁻¹	14	55,3	1,96

nd. = non disponible dans l'article

1.2.2 Catalyseurs à base d'autres métaux

Les catalyseurs à base de cuivre n'ont pas été les seuls étudiés dans la littérature, bien qu'ils l'aient été le plus grâce à leurs bonnes performances. Néanmoins, d'autres métaux ont montré des meilleures sélectivités en méthanol à une plus faible conversion de CO₂ impliquant qu'une amélioration de la conversion les placerait au-dessus des rendements obtenus sur les catalyseurs classiques. Parmi ceux-là, des catalyseurs à base d'or et argent (SŁOCZYŃSKI *et al.*, 2004), des alliages NiGa (DUYAR *et al.*, 2020; STUDDT *et al.*, 2014), du palladium (OYOLA-RIVERA *et al.*, 2015) et d'oxyde d'indium (MARTIN *et al.*, 2016) ont reporté une sélectivité en méthanol supérieure à 90 % et méritent d'être mentionnés.

1.2.3 Désactivation des catalyseurs

Dans un procédé catalytique, il est d'un intérêt vital que le catalyseur garde sa stabilité pendant le déroulement de la réaction et qu'il puisse être réutilisé autant de fois que possible. Si tel n'est pas le cas, les phénomènes menant à la désactivation des catalyseurs doivent alors être analysés afin d'essayer d'accroître la durée de vie catalytique. Deux causes sont classiquement à l'origine de la désactivation d'un catalyseur : l'empoisonnement de ses sites actifs et le frittage des particules métalliques. Aux températures habituelles des expériences de synthèse du méthanol (> 500 K), l'eau a été reportée comme un agent d'empoisonnement par oxydation de la surface catalytique selon la réaction $\text{Cu} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuO} + \text{H}_2$ (C. LI *et al.*, 2014; WU *et al.*, 2001). L'utilisation de supports hydrophobes tels que le SiO₂ avait déjà été proposé pour éviter ceci (WU *et al.*, 1998), mais la diminution significative du rendement en méthanol sur ce support met des barrières à cette approche. Une autre possibilité est l'élimination d'eau par filtration membranaire qui aurait l'effet secondaire de déplacer l'équilibre vers la formation de méthanol. Les travaux de GALLUCCI *et al.* (2004) montrent qu'il est possible d'augmenter le rendement en méthanol dans un réacteur en lit fixe de 2,4 à 8,7 % en utilisant une membrane en zéolithe à 479 K et 20 bar. Bien que cette augmentation mette en évidence l'effet positif de l'utilisation des membranes, leur rendement reste en dessous de ceux des essais conventionnels (Tableau 1.2). Une augmentation de la température opératoire pourrait y remédier. Cependant, cette élévation de température affecte négativement la performance des membranes diminuant leurs facteurs de sélectivité et leur stabilité structurelle.

Le frittage, évoqué comme deuxième source potentielle de désactivation, est la tendance à la cohésion des grains de catalyseur sous effet de la température. La température de Huttig, égale à 1/3 de la température de fusion (en °C) d'un matériel, est souvent utilisée pour une estimation théorique de la température à partir de laquelle les phénomènes de frittage se manifestent de façon prononcée (TWIGG *et al.*, 2003). Pour le cuivre, dont la température de fusion est 1 336 K, cette valeur est de 627 K. Les températures habituelles d'opération

sont inférieures à 600 K limitant donc la vitesse de frittage du catalyseur. AN *et al.* (2007) ont trouvé que la dispersion des cristaux de Cu et ZnO présents dans le catalyseur a aussi un impact sur sa tendance au frittage. Selon leurs résultats, la probabilité de frittage est proportionnelle à la taille des particules.

Cependant, l'existence de ces phénomènes de désactivation n'empêche pas que certains catalyseurs reportés dans la littérature aient eu des stabilités remarquables. Le Tableau 1.3 met en évidence leurs performances lors de leurs essais catalytiques respectifs.

Tableau 1.3 – Stabilité catalytique dans le temps des catalyseurs disponibles dans la littérature

Auteurs	Catalyseur	Temps de réaction [h]	Désactivation observée
SAITO <i>et al.</i> (1996)	Cu/ZnO/ZrO ₂ /Al ₂ O ₃ /Ga ₂ O ₃	3 400	Y _{MeOH} ↓ de 17 %
WU <i>et al.</i> (1998)	Cu/ZnO/ZrO ₂ /Al ₂ O ₃ /SiO ₂	500	Y _{MeOH} ↓ de 16 %
TOYIR <i>et al.</i> (2001)	Cu/Zn/Ga/SiO ₂	80	Aucune
AN <i>et al.</i> (2007)	Cu/Zn/Al/Zr	300	Y _{MeOH} ↓ de 10 %
BONURA <i>et al.</i> (2014)	Cu/ZnO/ZrO ₂	200	Aucune
C. LI <i>et al.</i> (2014)	Cu/ZnO/ZrO ₂ /Al ₂ O ₃	100	Aucune
GAO <i>et al.</i> (2015)	Cu/Zn/Zr/Al	1 000	Y _{MeOH} ↓ de 7 %
LEI <i>et al.</i> (2016)	Cu/ZnO/Al ₂ O ₃	100	Y _{MeOH} ↓ de 1 %

↓ = Réduction

1.2.4 Préparation des catalyseurs

a) Influence de la méthode de préparation

La méthode de préparation du catalyseur joue un rôle très important sur son activité catalytique pouvant affecter des paramètres clés tels que la dispersion, la taille de particule et la réductibilité des espèces métalliques. Les deux méthodes les plus utilisées dans la littérature pour la préparation de catalyseurs à base de cuivre sont l'imprégnation humide et la coprécipitation. Ces deux méthodes sont connues pour générer des particules cristallines amorphes et bien dispersées (TURSUNOV *et al.*, 2017). Dans la méthode d'imprégnation humide, une solution contenant les cations des précurseurs est mise en contact avec le support et agitée vigoureusement pendant une durée déterminée (souvent 24 h), suivi par une évaporation de l'eau contenue dans un évaporateur rotatif (SILVA *et al.*, 2016). Dans celle de la coprécipitation, les précurseurs sont précipités avec du carbonate de sodium (Na₂CO₃), ensuite vieillis, filtrés, rincés avec de l'eau distillée et finalement calcinés (ANGELO *et al.*, 2015). Pourtant, bien qu'à moindre degré, d'autres méthodes visant la création de nouveaux sites actifs qui favorisent la synthèse du méthanol sont aussi utilisées (BANSODE *et al.*, 2014). Nous pouvons citer principalement celle par pseudo-gel (ANGELO *et al.*, 2015), par combustion (GUO *et al.*, 2010; LEI *et al.*, 2016) et par chauffage micro-ondes (CAI *et*

al., 2015). Malgré le fait que sous certaines conditions elles leur ont permis de trouver de meilleurs rendements en méthanol que les méthodes conventionnelles, la complexité de ces techniques de préparation a freiné leur utilisation. Les travaux de SILVA *et al.* (2016) comparent l'influence des deux méthodes les plus utilisées sur deux catalyseurs (CuZnO/Al₂O₃ et CuZnO/Nb₂O₅), à deux températures différentes (Figure 1.5). Pour le CuZnO/Al₂O₃, les barres rouges représentent la méthode par imprégnation et les bleues par coprécipitation. Pour le CuZnO/Nb₂O₅, les barres vertes représentent la méthode par imprégnation et la mauve par coprécipitation.

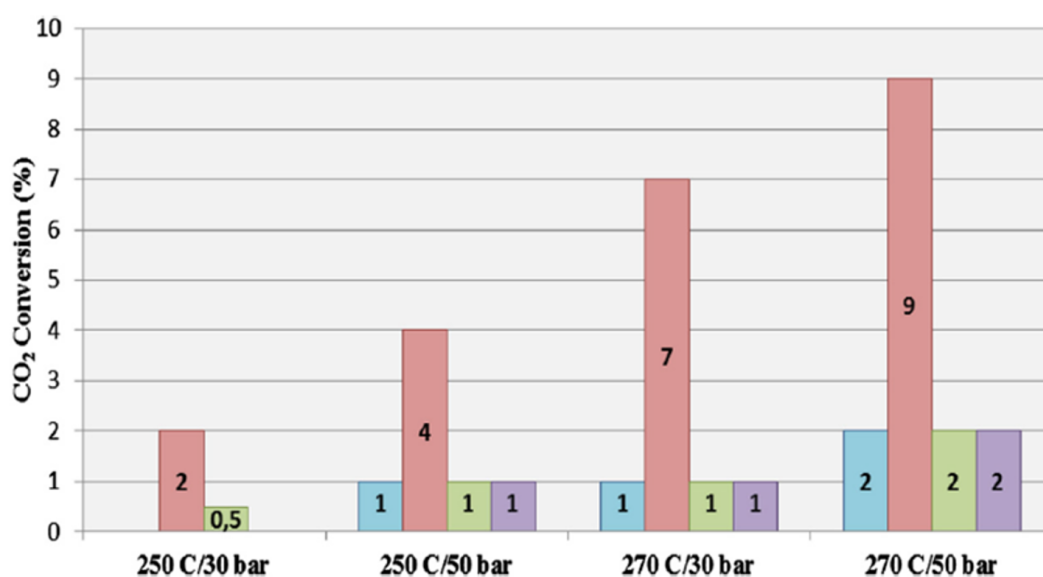


FIGURE 1.5 – Influence de la méthode de préparation sur la conversion de CO₂, d'après SILVA *et al.* (2016)

Bien que la conversion de CO₂ soit indifférente à la méthode de préparation pour le catalyseur CuZnO/Nb₂O₅, la méthode d'imprégnation montre des améliorations évidentes pour le CuZnO/Al₂O₃. Ils l'ont attribué à une diminution de l'interaction métal-support permettant une meilleure réduction du CuO en Cu⁰. Cela met en évidence l'avantage d'utiliser la méthode d'imprégnation par voie humide pour la préparation de catalyseurs à base de cuivre.

b) Influence de la température de calcination

La calcination a comme but de permettre la décomposition des nitrates et des carbonates des précurseurs métalliques (issus de la préparation du catalyseur) pour donner lieu à la formation des phases cristallines des oxydes de ces métaux. La température à laquelle ce phénomène a lieu joue aussi un rôle important dans l'activité catalytique. En ce qui concerne le cuivre, par exemple, les travaux de PEPLINSKI *et al.* (1992) conseillent une température

minimale de 555 K, car c'est à partir de cette valeur que la phase cristalline de CuO est formée. La plupart des travaux suggèrent une température optimale de 673 K (ANGELO *et al.*, 2015 ; GUO *et al.*, 2011 ; W. LI *et al.*, 2018). Ils affirment qu'à 673 K l'interaction métal-support est affaiblie permettant d'optimiser la réductibilité du cuivre et qu'au-delà de cette valeur une perte d'activité catalytique due au frittage est constatée. D'autres auteurs ont travaillé avec des valeurs plus élevées (REN *et al.*, 2015) mais n'ont pas étudié l'effet de cette nouvelle température. Le Tableau 1.4 montre des exemples de conditions de calcination typiques trouvés dans la littérature :

Tableau 1.4 – Conditions typiques de calcination trouvées dans la littérature

Auteurs	Catalyseur	T [K]	Gaz	Temps de réaction [h]
GAO <i>et al.</i> (2013a)	Cu/ZnO/ZrO ₂	773	Air	4
CAI <i>et al.</i> (2015)	Cu/ZnO/Ga ₂ O ₃	623	N ₂	nd.
REN <i>et al.</i> (2015)	Cu/ZnO/ZrO ₂ /Ga ₂ O ₃	873	Air	6
DONG <i>et al.</i> (2016)	Cu/ZnO/ZrO ₂	573	N ₂	6
M. M.-J. LI <i>et al.</i> (2016)	Cu/ZnO/Ga ₂ O ₃	603	Air	3

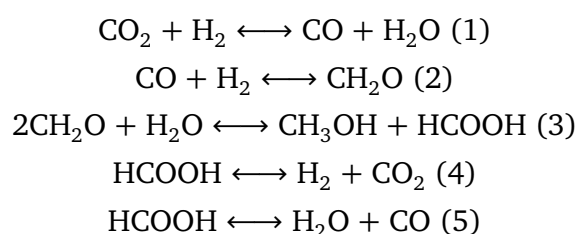
nd. = non disponible dans l'article

1.3 Cinétique de la réaction

1.3.1 Mécanisme de réaction

Malgré de nombreuses études dans la matière, le mécanisme de réaction de la synthèse du méthanol à partir de CO₂ est sujet à débat depuis plus de 75 ans (IPATIEFF *et al.*, 1945). Ce mécanisme est principalement proposé pour des catalyseurs à base de cuivre, le catalyseur utilisé en industrie. La discussion porte surtout sur la source du méthanol dans un système où deux voies de production semblent possibles : à partir de CO₂ et CO. De ce débat plusieurs grandes questions en découlent : le méthanol est-il produit par hydrogénation directe du CO₂ ou par l'hydrogénation du CO fourni par la RWGS ? Est-il possible d'avoir les deux voies simultanément ? Quel(s) est/sont le ou les mécanisme(s) de réaction ? Quelles sont les espèces intermédiaires et quels sont les sites actifs ?

Les premiers procédés industriels de synthèse du méthanol ont utilisé le gaz de synthèse (mélange CO/H₂) comme réactif et datent de 1923 (SHELDON, 2017), donc dans ces procédés la source de formation du méthanol était le CO. Les travaux de IPATIEFF *et al.* (1945) avec une alimentation CO₂/H₂ sur un catalyseur Cu/Al₂O₃ ont suggéré que le CO₂ se transforme d'abord en CO et que ce dernier est hydrogéné ultérieurement en méthanol, ces deux réactions ayant lieu donc en série. Le mécanisme de réaction proposé a été le suivant :



Le CO₂ est d'abord réduit en CO par la RWGS, et ce CO est hydrogéné en formaldéhyde. À partir du formaldéhyde et de l'eau produite par la RWGS il est possible de synthétiser le méthanol. Les réactions (4) et (5) permettent de décomposer l'acide formique produit en réactifs. Toutefois, dans ce schéma, la source du méthanol reste le CO, qu'il soit fourni en tant que réactif ou généré par le système. CHINCHEN *et al.* (1987) ont travaillé avec un mélange CO₂/CO/H₂ sur un catalyseur CuZnO/Al₂O₃ et ont trouvé qu'aucune espèce carbonée formée n'est commune entre la production de méthanol à partir de CO₂ et la RWGS et que donc le chemin CO₂→CO→CH₃OH n'est pas possible. Pour leur étude ils ont utilisé des isotopes tracés de ¹⁴C et ¹²C. Ils ont déterminé que pour le cas où ils ont alimenté ¹⁴CO₂/¹²CO/H₂ ils n'ont observé que du ¹⁴CH₃OH et pour le cas où l'alimentation a été en ¹²CO₂/¹⁴CO/H₂ que du ¹²CH₃OH. Cela ne contredit pas directement les propositions de IPATIEFF *et al.* pour un mélange d'alimentation sans CO, mais simplement met en évidence que pour un système CO₂/CO la source de méthanol est le CO₂. Cependant, S.-i. FUJITA *et al.*

(1992) ont trouvé la même conclusion que CHINCHEN *et al.* mais cette fois-ci pour un mélange CO_2/H_2 sur un catalyseur Cu/ZnO , en contradiction apparente avec les propositions de IPATIEFF *et al.* Ils ont conclu que les chemins réactionnels de la production de méthanol à partir de CO_2 et la RWGS sont en réalité parallèles ($\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}$ et $\text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$), car aucune espèce intermédiaire ne leur est commune. Des travaux plus récents continuent à étudier cette contradiction apparente pour un mélange CO_2/H_2 sur un catalyseur $\text{CuZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$: un groupe d'auteurs continue à affirmer que ces deux chemins sont parallèles (KUNKES *et al.*, 2015 ; Y.-M. LIU *et al.*, 2017 ; OLAH *et al.*, 2009b), tandis que d'autres suggèrent qu'ils sont en série (BANSODE *et al.*, 2014 ; C. LI *et al.*, 2014). Un troisième groupe soutient que les deux possibilités (série et parallèle) sont possibles et que cela varie en fonction de la composition du catalyseur et des conditions opératoires (YANG *et al.*, 2013). Cette dernière possibilité est très intéressante, car elle pourrait être l'explication des différences rapportées par les trois groupes d'auteurs. La composition du catalyseur pourrait à son tour avoir un impact sur la distribution ou le type de sites actifs, modifiant les barrières énergétiques des étapes et ainsi le mécanisme réactionnel apparent.

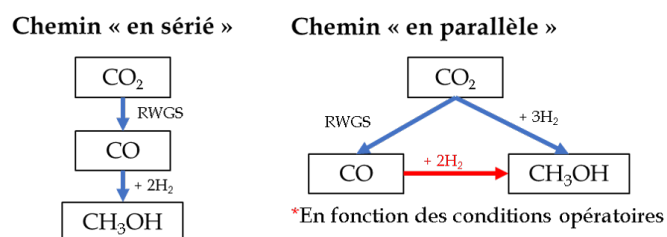


FIGURE 1.6 – Chemins réactionnels proposés pour la synthèse du méthanol à partir de CO_2 et la RWGS

La discussion à propos des espèces intermédiaires et des sites actifs devient donc nécessaire. Autour de la première thématique, la plupart des auteurs semblent d'accord sur les espèces impliquées. Les expériences de spectroscopie à température programmée de M. BOWKER *et al.* (1988) ont montré que l'ion formiate (HCOO^-), obtenu par hydrogénation de CO_2 , est l'espèce intermédiaire dont l'hydrogénation est l'étape cinétiquement déterminante pour la synthèse du méthanol à partir de CO_2 . Cependant, ils n'ont pas proposé formellement un mécanisme réactionnel. Les travaux de ARAKAWA *et al.* (1992) ont appuyé le point de vue de M. BOWKER *et al.* confirmant la présence de l'ion formiate par FTIR et proposant cette fois-ci un mécanisme (illustré par la Figure 1.7) où cet ion est hydrogéné en ion méthoxy (CH_3O^-) et finalement en méthanol. Ils ont aussi suggéré que la réaction commence par la création d'un ion carbonate (CO_3^-) sur les atomes d'oxygène des sites partiellement oxydés.

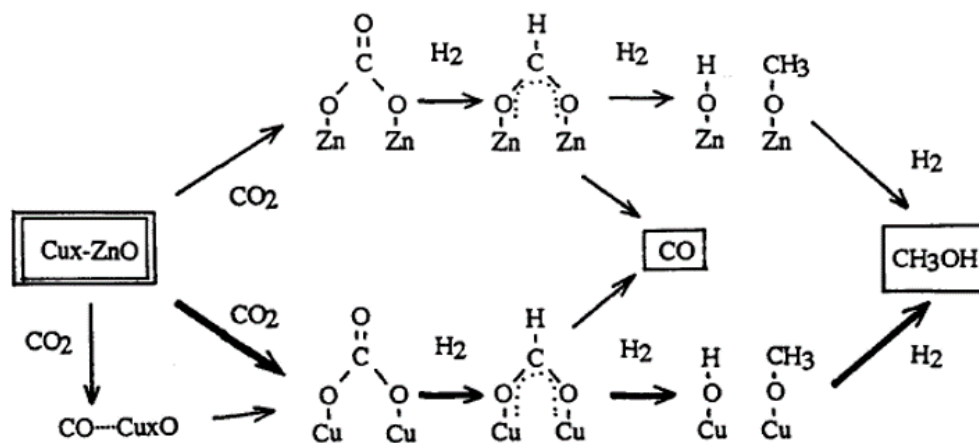


FIGURE 1.7 – Mécanisme de réaction la synthèse du méthanol à partir de CO₂ (ARAKAWA *et al.*, 1992)

Les travaux de S.-i. FUJITA *et al.* (1992) et X. WANG *et al.* (2010) ont confirmé l'existence du formiate et du méthoxy. Néanmoins, S.-i. FUJITA *et al.* ont trouvé que la formation du méthoxy, d'un point de vue énergétique, est plus favorable à partir de l'hydrogénation de CO et que celle-ci pourrait être l'étape déterminante de cette autre voie. Les simulations théoriques par calcul DFT de GRABOW *et al.* (2011) sur une surface du Cu(111) ont affiné les connaissances existantes sur le mécanisme réactionnel. Leurs travaux confirment l'existence des espèces mentionnées précédemment, ainsi que la participation d'autres non prises en compte (Figure 1.8).

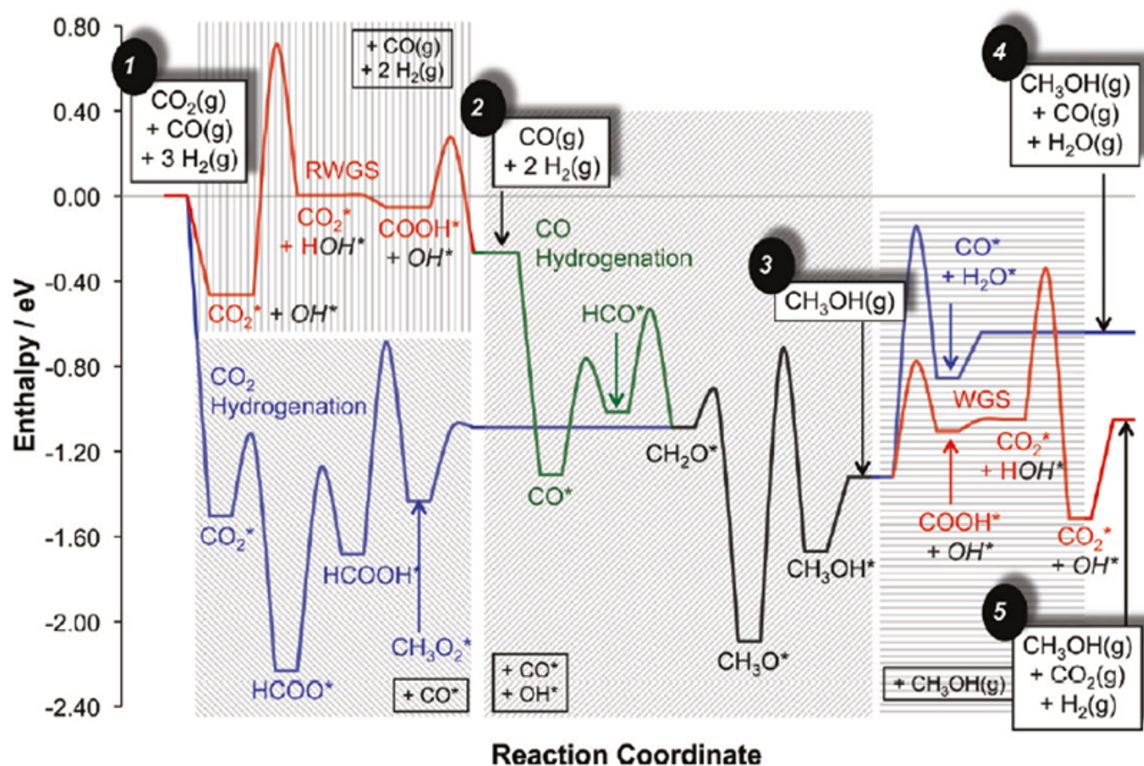


FIGURE 1.8 – Mécanisme de réaction pour la RWGS et la synthèse du méthanol à partir de CO_2 et CO (GRABOW *et al.*, 2011)

Notamment, ils ont trouvé que l'hydrogénation de CO_2 passe par un intermédiaire hydroxyméthoxy (CH_3O_2^-) après l'hydrogénation du formiate en acide formique. Ils ont rapporté que les deux voies de formation présentent un intermédiaire commun : le formaldéhyde (CH_2O), qui est finalement hydrogéné en méthoxy pour donner lieu au méthanol. Leurs résultats représentent aussi un compromis autour du débat sur le mécanisme réactionnel : les deux voies de synthèse sont possibles et peuvent co-exister simultanément, et que le CO obtenu par RWGS peut aussi s'hydrogéner en méthanol. Cette conclusion sera confirmée plus tard par YANG *et al.* (2013). Plus récemment, les travaux théoriques de KATTEL *et al.* (2017) y rajoutent une nouvelle voie potentielle : $\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$. Ils ont proposé l'hydroxylation du CO en un isomère du HCOO^* : le HOCO^* , ce dernier pouvant se décomposer en CO_2 et H^* à cause des barrières énergétiques plus favorables. Le CO_2 obtenu pourrait s'hydrogéner en méthanol suivant un mécanisme très similaire à celui proposé par GRABOW *et al.*, la différence la plus marquante étant les valeurs estimées des barrières énergétiques.

Le dernier point à traiter est la nature des sites actifs. Sur un catalyseur $\text{CuZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ il existe plusieurs types de sites, parmi lesquels nous trouvons principalement : les sites métalliques (Cu^0 , Zn^0), partiellement ou totalement oxydés (Cu^+ , Cu^{2+} , Zn^+ , Zn^{2+}), les alliages (Cu-Zn et Cu-O-Zn) et les spinelles ($\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_4$, $\text{Zn}/\text{Al}_2\text{O}_4$ et $\text{CuZn}/\text{Al}_2\text{O}_4$). Ayant autant de

possibilités, il est difficile d'établir définitivement quels sites sont responsables de la synthèse du méthanol. Cependant, la plupart des auteurs affirment que ce sont les sites de cuivre qui sont actifs lors de la production de méthanol. Ils limitent les rôles de ZnO et Al₂O₃ à ceux d'amélioration des propriétés catalytiques du Cu (réductibilité, dispersion, etc.). Ces auteurs sont divisés en deux groupes : un premier qui soutient que le Cu⁰ est le seul impliqué (FLEISCH *et al.*, 1984; GAO *et al.*, 2013b; KOH *et al.*, 2018; W. LI *et al.*, 2018; NATESAKHAWAT *et al.*, 2012; RASMUSSEN *et al.*, 1994; SILVA *et al.*, 2016; WITON *et al.*, 2013), tandis que l'autre suggère que le Cu⁰ et le Cu⁺ (ARENA *et al.*, 2009; DONG *et al.*, 2016; LEI *et al.*, 2016; SAITO *et al.*, 1995, 1996) participent à la synthèse du méthanol. Ce deuxième groupe maintient que l'optimisation du rapport entre ces deux espèces augmente le rendement de la réaction. Néanmoins, d'autres auteurs soulignent que même si le cuivre est capable par lui-même de synthétiser le méthanol, ce sont les sites actifs spéciaux (Cu-Zn) créés par l'addition du ZnO qui deviennent les acteurs principaux, car responsables de la formation du formiate (CAI *et al.*, 2015; FUJITANI *et al.*, 1997; KATTEL *et al.*, 2017) et du méthoxy (LE VALANT *et al.*, 2015; NAKAMURA *et al.*, 2003; X. WANG *et al.*, 2010).

En résumé, il est possible de produire du méthanol à partir de CO₂ et du CO (qu'il soit fourni par la RWGS où présent dans l'alimentation), même si le mécanisme réactionnel n'est pas encore clair. Les espèces intermédiaires clés semblent être le formiate pour la voie CO₂→CH₃OH et le méthoxy pour la voie CO→CH₃OH. À propos des sites actifs, le Cu est proposé comme le métal actif et que le Cu⁰ autant que le Cu⁺ participent aux deux voies de synthèse, bien qu'à différents degrés. Les rôles catalytiques du ZnO et de l'Al₂O₃ restent encore à éclaircir.

1.3.2 Modélisation cinétique

1.3.2.1 Modèles de loi de type puissance

Les modèles de loi de type puissance sont utilisés lorsque très peu d'informations sur le mécanisme de réaction sont disponibles et qu'une loi avec les pressions partielles suffit donc à expliquer les taux de réaction expérimentaux. À titre d'exemple, pour une réaction de type $aA + bB \longleftrightarrow cC + dD$ ils sont souvent écrits sous la forme :

$$r_A = k \exp \frac{-E_{rx}}{RT} P_A^\alpha P_B^\beta P_C^\gamma P_D^\delta \left(1 - \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b K_{eq}} P_{ref}^{(a+b-c-d)} \right) \quad (1.3.1)$$

Où :

$$K_{eq} = \left(\frac{P_{C,eq}^c P_{D,eq}^d}{P_{A,eq}^a P_{B,eq}^b} P_{ref}^{(a+b-c-d)} \right) \quad (1.3.2)$$

Le terme à droite dans les parenthèses de l'équation 1.3.1 est appelé terme d'équilibre

et est égal à 1 si la réaction l'atteint. Pour le cas d'une réaction avec un mécanisme d'ordre élémentaire $\alpha = a$, $\beta = b$, $\gamma = 0$ et $\delta = 0$. Pour un autre cas quelconque, les valeurs des exposants sont déterminées par confrontation avec les résultats expérimentaux. Plusieurs auteurs ont reporté avoir adopté ce type de modèle pour leurs modélisations sur un catalyseur Cu/ZnO/Al₂O₃ (KOBEL *et al.*, 2016; OVESEN *et al.*, 1996; PETER *et al.*, 2012). Ces auteurs n'ont toutefois travaillé qu'avec les réactions CO₂→CH₃OH et la RWGS, suggérant le CO₂ comme seule source de carbone possible pour la synthèse du méthanol. Leurs équations de vitesses de réaction sont donc sous la forme :

$$r_{CO_2,MeOH} = k_1 \exp \frac{-E_{rx,1}}{RT} P_{CO_2}^\alpha P_{H_2}^\beta P_{H_2O}^\delta \left(1 - \frac{P_{CH_3OH} P_{H_2O} P_{ref}^2}{P_{CO_2} P_{H_2}^3 K_{eq,1}} \right) \quad (1.3.3)$$

$$r_{RWGS} = k_2 \exp \frac{-E_{rx,2}}{RT} P_{CO_2}^\epsilon P_{H_2}^\zeta P_{CO}^\eta P_{H_2O}^\theta \left(1 - \frac{P_{CO} P_{H_2O}}{P_{CO_2} P_{H_2} K_{eq,2}} \right) \quad (1.3.4)$$

Bien que cette limitation à deux équations ne soit pas en total accord avec les mécanismes de réaction discutés dans la section précédente, ces auteurs ont obtenu des représentations adéquates de leurs résultats expérimentaux. Cependant, la nature du modèle reste simple et aucune information sur les interactions entre les espèces chimiques ne peut en être déduite. Le Tableau 1.5 résume les valeurs des exposants trouvées par les auteurs mentionnés précédemment lors de leurs modélisations.

Tableau 1.5 – Valeurs des paramètres cinétiques issus d'un modèle de loi de type puissance disponibles dans la littérature sur un catalyseur CuZnO/Al₂O₃

Auteurs	E _{rx,1} [kJ/mol]	E _{rx,2} [kJ/mol]	α	β	δ	ε	ζ	η	θ
OVESEN <i>et al.</i> (1996)	–	78,2	–	–	–	-0,70	-0,70	1	1,50
PETER <i>et al.</i> (2012)	113,1	158,4	1,25	0,55	-0,70	0,57	–	–	–
LEDAKOWICZ <i>et al.</i> (2013)	43,0	–	1,17	0,31	–	–	–	–	–
KOBEL <i>et al.</i> (2016)	61,1	156	1,40	0,26	–	0,27	0,37	–	–

le symbol (–) représente non étudié/non pris en compte

Les différences constatées autour des énergies d'activation apparentes et les exposants sont liées aux différentes compositions des catalyseurs utilisés et les conditions opératoires. OVESEN *et al.* ont travaillé avec un mélange CO/CO₂/H₂/He entre 5-20 bar et 453-493 K sur un catalyseur dont le pourcentage massique de Cu était autour de 50 %, et n'ont étudié que la RWGS. PETER *et al.* ont utilisé un mélange CO/CO₂/H₂/N₂ entre 5-60 bar et 463-523 K sur un catalyseur Cu/ZnO/Al₂O₃ dont la composition n'a pas été spécifiée. Toutefois, une particularité de leur modèle est l'utilisation d'un terme (ξ) pour tenir compte de l'inhibition des réactions par la formation d'eau (désactivation du catalyseur, cf. section 1.2.3) ainsi que l'utilisation des fugacités au lieu des pressions partielles. Nous analysons l'utilité de cette stratégie appliquée à notre modèle cinétique dans la section 3.3.3.1. Leurs

fugacités ont été calculées à partir d'un modèle thermodynamique statistique basé sur la fonction de partition et sa relation avec la pression partielle. Cela leur a permis d'obtenir des expressions des vitesses de réaction sous la forme :

$$r_{CO_2, MeOH} = k_1 \exp \frac{-E_{rx,1}}{RT} f_{CO_2}^\alpha f_{H_2}^\beta (f_{H_2O} - \xi)^\delta \left(1 - \frac{f_{CH_3OH} f_{H_2O} P_{ref}^2}{f_{CO_2} f_{H_2}^3 K_{eq,1}} \right) \quad (1.3.5)$$

$$r_{RWGS} = k_2 \exp \frac{-E_{rx,2}}{RT} f_{CO_2}^\epsilon f_{H_2}^\zeta f_{CO}^\eta (f_{H_2O} - \xi)^\theta \left(1 - \frac{f_{CO} f_{H_2O}}{f_{CO_2} f_{H_2} K_{eq,2}} \right) \quad (1.3.6)$$

Où ils ont estimé $\xi = 317$ Pa. Ils n'ont reporté aucune signification physique réelle pour cette valeur, le coefficient ξ servant aussi à éviter d'avoir une vitesse de réaction nulle en absence d'eau (en entrée du réacteur, par exemple). LEDAKOWICZ *et al.* n'ont considéré que la réaction $CO_2 \rightarrow CH_3OH$ et ont négligé le terme d'équilibre. Ils ont utilisé une alimentation composée de CO/CO₂/H₂ entre 24-30 et 493-533 K sur quatre catalyseurs différents : Cu/ZnO/Al₂O₃, 2 catalyseurs Cu/ZnO/Al₂O₃/MgO avec des teneurs différentes en MgO et Cu/ZnO/Al₂O₃/ZrO₂. Leur teneur massique en cuivre était d'environ 55 %. Finalement, KOBL *et al.* ont travaillé avec un mélange CO₂/H₂/N₂ à 50 bar et 473 - 513 K sur un catalyseur Cu(37,5 % wt.)/ZnO(41,0 % wt.)/Al₂O₃(21,5 % wt.).

1.3.2.2 Modèles de Langmuir-Hinshelwood

Le modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood vise à établir une expression de la vitesse de réaction en se basant sur la proposition d'un mécanisme réactionnel incluant des étapes d'adsorption/désorption sur le catalyseur. Ce mécanisme contient également des étapes où les molécules interagissent pour former les intermédiaires réactionnels et les produits. L'étape la plus lente parmi toutes est qualifiée de cinétiquement déterminante et c'est sa vitesse qui contrôle celle de la production de produit final. En fonction de l'étape déterminante choisie et des équations proposées pour le mécanisme, l'expression pour la vitesse de réaction est obtenue. Les équations cinétiques issues des modèles de Langmuir-Hinshelwood se présentent souvent sous la forme :

$$r = \frac{(\text{facteur cinétique})(\text{force motrice})}{\text{terme d'adsorption}} \quad (1.3.7)$$

Le facteur cinétique correspond à la loi d'Arrhenius de l'étape cinétiquement déterminante couplé au nombre total de sites actifs disponibles. La force motrice est composée des pressions partielles des réactifs et produits et le dénominateur d'une expression des constantes d'adsorption des espèces et leurs pressions partielles respectives.

La littérature dispose d'un nombre important de travaux proposant divers mécanismes pour les réactions qui composent l'hydrogénation de CO₂ en méthanol. En fonction de la nature supposée pour le site actif, ils peuvent être classés en ceux qui assument qu'il existe

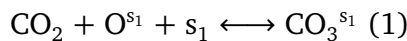
de sites dédiés pour l'adsorption de chaque réactif ($\text{CO}_2/\text{CO}/\text{H}_2$), et ceux qui soutiennent que toutes les espèces s'adsorbent sur un même type de site actif. GRAAF *et al.* (1988) ont développé un modèle où ils assument un même type de site actif pour l'adsorption de CO_2 et CO (Cu^0) et un deuxième pour l'hydrogène et l'eau (ZnO). Ils ont travaillé sur un catalyseur $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ avec une alimentation en $\text{CO}_2/\text{CO}/\text{H}_2$ à 15-50 bar et 484-517 K. Les équations de leur modèle ont la forme :

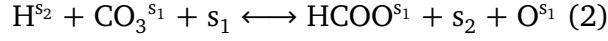
$$r_{\text{CO}_2, \text{MeOH}} = \frac{k_1 K_{\text{CO}_2} K_{\text{H}_2} \exp\left(\frac{-E_{rx,1}}{RT}\right) \left(f_{\text{CO}_2} f_{\text{H}_2} - \frac{f_{\text{CH}_3\text{OH}} f_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{eq,1} f_{\text{H}_2}^2}\right)}{\left(1 + K_{\text{CO}_2} f_{\text{CO}_2} + K_{\text{CO}} f_{\text{CO}}\right) \left(1 + \sqrt{K_{\text{H}_2} f_{\text{H}_2}} + K_{\text{H}_2\text{O}} f_{\text{H}_2\text{O}}\right)} \quad (1.3.8)$$

$$r_{\text{RWGS}} = \frac{k_2 K_{\text{CO}_2} K_{\text{H}_2} \exp\left(\frac{-E_{rx,1}}{RT}\right) \left(f_{\text{CO}_2} f_{\text{H}_2} - \frac{f_{\text{CO}} f_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{eq,1}}\right)}{\left(1 + K_{\text{CO}_2} f_{\text{CO}_2} + K_{\text{CO}} f_{\text{CO}}\right) \left(1 + \sqrt{K_{\text{H}_2} f_{\text{H}_2}} + K_{\text{H}_2\text{O}} f_{\text{H}_2\text{O}}\right)} \quad (1.3.9)$$

$$r_{\text{CO}, \text{MeOH}} = \frac{k_3 K_{\text{CO}} K_{\text{H}_2} \exp\left(\frac{-E_{rx,1}}{RT}\right) \left(f_{\text{CO}} f_{\text{H}_2} - \frac{f_{\text{CH}_3\text{OH}}}{K_{eq,1} f_{\text{H}_2}}\right)}{\left(1 + K_{\text{CO}_2} f_{\text{CO}_2} + K_{\text{CO}} f_{\text{CO}}\right) \left(1 + \sqrt{K_{\text{H}_2} f_{\text{H}_2}} + K_{\text{H}_2\text{O}} f_{\text{H}_2\text{O}}\right)} \quad (1.3.10)$$

Ils ont négligé le terme d'adsorption de CH_3OH , car ils ont trouvé son taux de couverture négligeable face aux autres espèces. LIM *et al.* (2009) ont repris leur modèle proposant une nouvelle étape déterminante pour la RWGS et l'ont modifié pour avoir des sites actifs différents pour l'adsorption de CO et celle de CO_2 , élevant le nombre de sites actifs pris en compte de deux à trois. Leur mécanisme de réaction fait l'objet d'une analyse dans cette thèse et est disponible dans la section 3.3.3.2. PARK *et al.* (2014) ont aussi travaillé avec trois sites actifs, reportant le rôle du Cu^+ en tant que site d'adsorption pour le CO . Cependant, les travaux de thèse de KOBEL (2015) ont conclu que le modèle initial à deux sites représente mieux leurs expériences. Plus récemment, PORTHA *et al.* (2017) ont travaillé à 50-80 bar entre 473-503 K et ont confirmé la validité du modèle à deux sites. Un dernier modèle à trois sites a été développé par SEIDEL *et al.* (2018) qui prend en compte l'oxydation de la surface lors de la réaction avec des expériences faites en état transitoire. Ils partent du principe que la nature du mélange d'alimentation (riche en CO_2 = fortement oxydante ; riche en CO et/ou H_2 = fortement réductrice) impacte l'état de la surface catalytique, qui est composée des espèces oxydées et réduites, au cours de la réaction. Dans leur modèle ils considèrent que le CO autant que le CO_2 ne s'adsorbent que sur les sites Cu^+ . Les sites Cu^0 serviraient à capturer l'oxygène issu de la dissociation du CO_2 (leur mécanisme proposé pour la RWGS) et la formation de méthanol à partir du CO_2 aurait lieu par l'interaction de ce dernier avec un atome d'oxygène adsorbé selon :





Suggérant ainsi un chemin alternatif à partir d'un mécanisme Eley-Rideal pour la formation du formiate. Ils n'indiquent pas explicitement le site actif pour l'adsorption d'hydrogène, établissant seulement qu'il est différent des deux autres. Ils ont travaillé entre 50-100 bar et 473-573 avec un catalyseur Cu/ZnO/Al₂O₃ et une alimentation CO/CO₂/H₂. Selon la composition de l'alimentation et le degré d'avancement de la réaction, l'évolution de l'état de la surface est suivie à l'aide d'un terme additionnel ϕ qui représente le nombre total de sites de Cu⁰ :

$$r_{\text{CO}_2, \text{MeOH}} = \frac{k_1 \exp\left(\frac{-E_{rx,1}}{RT}\right) P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}^2 \left(1 - \frac{P_{\text{CH}_3\text{OH}} P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}^3 K_{eq,1}}\right)}{A^4 (\phi C)^2} \quad (1.3.11)$$

$$r_{\text{RWGS}} = \frac{k_2 \exp\left(\frac{-E_{rx,2}}{RT}\right) P_{\text{CO}_2} \left(1 - \frac{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2} K_{eq,2}}\right)}{(1 - \phi) B \phi C} \quad (1.3.12)$$

$$r_{\text{CO}, \text{MeOH}} = \frac{k_3 \exp\left(\frac{-E_{rx,3}}{RT}\right) P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}^2 \left(1 - \frac{P_{\text{CH}_3\text{OH}}}{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}^2 K_{eq,3}}\right)}{A^4 (1 - \phi) B} \quad (1.3.13)$$

Avec

$$A = 1 + \sqrt{K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2}} \quad (1.3.14)$$

$$B = 1 + K_{\text{CO}} P_{\text{CO}} + K_{\text{CO}_2}^1 P_{\text{CO}_2} + K_{\text{CH}_3\text{OH}}^1 P_{\text{CH}_3\text{OH}} \quad (1.3.15)$$

$$C = 1 + K_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2\text{O}} + (K_{\text{H}_2\text{O}}/K_{\text{H}_2})(P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}) + K_{\text{CO}_2} P_{\text{CO}_2} + K_{\text{CH}_3\text{OH}}^2 P_{\text{CH}_3\text{OH}} \quad (1.3.16)$$

$$\frac{d\phi}{dt} = k_1^+ \left(y_{\text{H}_2} (1 - \phi) - \frac{1}{K_{eq,1}} y_{\text{H}_2\text{O}} \phi \right) + k_2^+ \left(y_{\text{CO}} (1 - \phi) - \frac{1}{K_{eq,2}} y_{\text{CO}_2} \phi \right) \quad (1.3.17)$$

Où ils ont trouvé $k_1^+ = 4,06 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ et $k_2^+ = 3,94 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Les exposants sur les constantes d'adsorption indiquent le site sur lequel l'espèce a été formée : ¹ pour Cu⁺ et ² pour Cu⁰.

D'autre part, BUSSCHE *et al.* (1996) ont développé un modèle cinétique où ils ne considèrent qu'un seul type de site actif (Cu⁰). Ils ont jugé les termes d'adsorption du CO et CO₂ négligeables face à ceux de l'eau et l'hydrogène. Leurs conditions opératoires ont été 15-51

bar et 453-553 K pour un catalyseur CuZnO/Al₂O₃. Leur modèle a été plus tard repris par PETER *et al.* (2012) et les paramètres recalculés pour un intervalle de pressions plus étendu (5-60 bar). Leurs équations sont sous la forme :

$$r_{CO_2,MeOH} = \frac{k_1 \exp \frac{-E_{rx,1}}{RT} f_{CO_2} f_{H_2} \left(1 - \frac{f_{CH_3OH} f_{H_2O}}{f_{CO_2} f_{H_2}^3 K_{eq,1}} \right)}{\left(1 + \sqrt{K_{H_2} f_{H_2}} + K_{H_2O} f_{H_2O} + (K_{H_2O}/K_{H_2})(f_{H_2O}/f_{H_2}) \right)^3} \quad (1.3.18)$$

$$r_{RWGS} = \frac{k_2 \exp \frac{-E_{rx,2}}{RT} f_{CO_2} \left(1 - \frac{f_{CO} f_{H_2O}}{f_{CO_2} f_{H_2} K_{eq,2}} \right)}{1 + \sqrt{K_{H_2} f_{H_2}} + K_{H_2O} f_{H_2O} + (K_{H_2O}/K_{H_2})(f_{H_2O}/f_{H_2})} \quad (1.3.19)$$

Un autre groupe d'auteurs qui a travaillé avec un modèle à un type de site actif a été SKRZYPEK *et al.* (1991). Ils ont travaillé avec un catalyseur du même type et un mélange CO₂/CO/H₂ entre 30-90 bar et 463-553 K. Ils ont considéré les termes d'adsorption de toutes les espèces ainsi que trois réactions possibles. Cependant, leur proposition d'étape limitante est une réaction tri-moléculaire entre une molécule CO₂ et deux molécules H₂. Aucun détail sur le mécanisme ni sur cette réaction assez peu probable n'est disponible dans leur étude. KUBOTA *et al.* (2001) ont aussi reporté l'utilisation d'un modèle à un type de site. Cette fois-ci le catalyseur a été CuZnO/Al₂O₃/ZrO₂/SiO₂, avec un mélange CO₂/H₂ entre 30-67 bar et 473-548 K. Sur la base de leurs résultats expérimentaux, ils ont considéré que la seule source de méthanol est le CO₂, et ont développé une équation sous la forme :

$$r_{CO_2,MeOH} = \frac{k_1 \exp \frac{-E_{rx,1}}{RT} \left(P_{CO_2} P_{H_2} - \frac{P_{CH_3OH} P_{H_2O}}{P_{H_2}^2 K_{eq,1}} \right)}{\left(1 + K_{CO_2} P_{CO_2} + K_{H_2O} P_{H_2O} \right)^2} \quad (1.3.20)$$

$$r_{RWGS} = \frac{k_2 \exp \frac{-E_{rx,2}}{RT} \left(P_{CO_2} - \frac{P_{CO} P_{H_2O}}{P_{H_2} K_{eq,2}} \right)}{1 + K_{CO_2} P_{CO_2} + K_{H_2O} P_{H_2O}} \quad (1.3.21)$$

Globalement, la plupart des auteurs sont d'accord sur deux points : la nature dissociative de l'adsorption de H₂ et les étapes déterminantes pour la synthèse du méthanol, qui sont l'hydrogénation du formiate HCOO- pour la route CO₂→CH₃OH et l'hydrogénation du méthoxy CH₃O- pour CO→CH₃OH. Cependant, il n'existe pas d'accord général sur le mécanisme de la RWGS ni sur la nature ni sur le type de sites où ces trois réactions se déroulent. Le Tableau 1.6 résume quelques-uns des paramètres issus des modèles de Langmuir-Hinshelwood trouvés dans la littérature. En vue de la non-homogénéité dans l'écriture des équations des modèles présentés dans cette section, une comparaison directe entre les valeurs des constantes de vitesse et celles d'adsorption obtenues serait mathématiquement inadéquate (nombre et nature inégaux des termes). C'est de ce fait que ces valeurs ne sont pas disponibles dans le Tableau 1.6.

Tableau 1.6 – Extrait des conditions opératoires et des paramètres obtenus par des modèles de Langmuir Hinshelwood disponibles dans la littérature avec un catalyseur CuZnO/Al₂O₃

Auteurs	NSA	P [bar]	E _{a, rx 1} [kJ/mol]	E _{a, rx 2} [kJ/mol]	E _{a, rx 3} [kJ/mol]	NCA
GRAAF <i>et al.</i> (1988)	2	15-50	88	153	113	4
SKRZYPEK <i>et al.</i> (1991)	1	30-90	104,7	104,7	ne.	5
BUSSCHE <i>et al.</i> (1996)	1	15-50	36,7	94,8	ne.	4
KUBOTA <i>et al.</i> (2001)	1	30-67	32,1	113,4	ne.	2
PETER <i>et al.</i> (2012)	1	5-60	72±2	168±1	ne.	4
PARK <i>et al.</i> (2014)	3	50	114	127	68	3
KOBL (2015)	2	50	77	107	227	3
BUKHTIYAROVA <i>et al.</i> (2017)	1	30	44±1	83±1	ne.	2
PORTHA <i>et al.</i> (2017)	2	50-80	52±0,1	140±0,5	ne.	4
SEIDEL <i>et al.</i> (2018)	3	50-100	15	102	113,9	7

NSA = Nombre de Sites Actifs considérés ; ne. = non estimé (réaction non prise en compte) ;

NCA = Nombre de Constantes d'Adsorption considérées

Les valeurs des énergies d'activation disponibles dans la littérature sont assez variables selon la composition du catalyseur, les conditions opératoires, le nombre de sites actifs et des constantes d'adsorption pris en compte par chaque modèle. Cependant, la grande majorité d'auteurs semble d'accord sur l'idée que la réaction (1), CO₂ ↔ CH₃OH, montre une énergie d'activation inférieure à celle de la réaction (2), la RWGS. L'accord est moins évident sur la réaction (3), CO ↔ CH₃OH, où certains auteurs reportent son énergie d'activation comme étant supérieure aux deux autres, alors que d'autres auteurs l'ont trouvée inférieure ou même entre celles des réactions (1) et (2). À titre d'exemple, les modèles de PARK *et al.* et KOBL présentent comme seule différence au nombre de sites actifs considérés. Les énergies d'activation qu'ils reportent sont néanmoins, très éloignées les unes des autres, mettant en évidence le désaccord sur les valeurs précises de ces énergies estimées.

1.3.2.3 Modèles micro-cinétiques

La modélisation micro-cinétique est une technique utilisée pour étendre les observations expérimentales et théoriques afin d'établir le lien entre la chimie de surface et la catalyse hétérogène. Jointe à la théorie fonctionnelle de la densité, elle permet de mettre plus en évidence les concentrations des espèces intermédiaires sur la surface catalytique, éclaircissant encore plus les étapes impliquées dans le mécanisme réactionnel. Ce type de modèle ne fait pas partie de l'objet d'étude de cette thèse et ne sera donc que brièvement présenté.

Jusqu'à présent, seulement trois modèles micro-cinétiques pour la synthèse du méthanol à partir de CO₂ et la RWGS sur des surfaces de Cu ont été écrits. Des travaux sur d'autres surfaces, qui ne sont pas discutées ci-dessous, ont aussi été menés tels que sur le palladium

(YE *et al.*, 2014), le In_2O_3 (FREI *et al.*, 2018) et le Ni(111) (MAULANA *et al.*, 2019). Le premier modèle à analyser a été développé par ASKGAARD *et al.* (1995) sur des monocristaux de Cu(100), Cu(110) et Cu(111) sous ultravide. L'hydrogénation du dioxyméthylène H_2CO_2 en méthoxy a été trouvée comme l'étape cinétiquement déterminante. Leurs résultats théoriques ont été confrontés aux expériences réalisées entre 483–563 K et 1–4 bar, obtenant des équations cinétiques de la forme :

$$r_{\text{CO}_2, \text{MeOH}} = k_{11} K_{10} \frac{\theta_{\text{HCOO}} \theta_{\text{H}}^2}{\theta^*} - \frac{k_{11}}{K_{11}} \theta_{\text{H}_3\text{CO}} \theta_{\text{O}} \quad (1.3.22)$$

$$r_{\text{RWGS}} = \frac{k_7}{K_7} \theta_{\text{CO}_2} \theta^* - k_7 \theta_{\text{CO}} \theta_{\text{O}} \quad (1.3.23)$$

Où les indices 7, 10 et 11 correspondent à des étapes de leur proposition de mécanisme réactionnel et θ aux taux de couverture des espèces chimiques, avec θ^* représentant les sites actifs libres.

L'énergie d'activation pour la synthèse du méthanol à partir de CO_2 a été estimée entre 75-100 kJ/mol. Le modèle a été extrapolé aux conditions opératoires industrielles (493 – 573 K et 50 – 100 bar) afin de mieux comprendre la distribution d'intermédiaires sur la surface catalytique. Dans ces conditions, les espèces dont les taux de couverture sont les plus élevés sont l'hydrogène et le formiate. Cependant, ils reportent qu'en dessous de 500 K l'espèce formiate, très stable et abondante, inhibe la synthèse du méthanol, car elle bloque une partie considérable des sites actifs libres disponibles. Même si l'équation 1.3.22 est favorisée avec un θ^* de plus en plus faible, l'énergie nécessaire pour faire réagir ces formiates devient trop importante au point qu'elle inhibe la formation de méthanol dans ces conditions. Ils ont aussi trouvé que le taux de couverture de l'oxygène est très faible lors de la réaction, impliquant que le méthanol est produit sur une surface de cuivre relativement libre d'oxygène. Leur modèle a été repris plus tard par OVESEN *et al.* (1997) en rajoutant un terme qui tient compte des variations dans l'état de l'alimentation pour avoir un modèle cinétique pouvant représenter des expériences faites en état transitoire. Ils ont étudié la synthèse du méthanol avec un mélange $\text{CO}/\text{CO}_2/\text{H}_2$ et ont suivi l'évolution de la variation de l'état de la surface de cuivre par rapport à une alimentation très réductrice (rapport $P_{\text{CO}}/P_{\text{CO}_2}$ et/ou $P_{\text{H}_2}/P_{\text{CO}_2}$ important) et très oxydante (rapport $P_{\text{CO}}/P_{\text{CO}_2}$ et/ou $P_{\text{H}_2}/P_{\text{CO}_2}$ faible). Cette modification leur a permis de mieux représenter les résultats expérimentaux obtenus par GRAAF *et al.* que le modèle de départ de ASKGAARD *et al.*, d'où qu'ils ont conclu que la prise en compte de l'état de la surface est nécessaire pour bien prédire les performances catalytiques. Plus récemment PETER *et al.* (2012) ont utilisé leur modèle, mais ont seulement ajusté les paramètres cinétiques pour leur catalyseur sans ajouter d'autres conclusions importantes.

Le deuxième modèle micro-cinétique est celui développé par GRABOW *et al.* (2011) sur

une surface de Cu(111). Leur modèle contient 49 réactions élémentaires et a été confronté aux résultats expérimentaux de GRAAF *et al.*, obtenant un coefficient de régression linéaire $R^2 = 0,92$. À cause du nombre de réactions, les équations de leur modèle cinétique ne sont pas présentées. Ils ont trouvé que sous ces conditions le CO₂ autant que le CO participe à la synthèse du méthanol même si l'alimentation ne contient pas de CO. L'hydrogénation de CO₂ serait responsable de $\sim 2/3$ du méthanol produit, le tiers restant fourni par le CO obtenu par RWGS. Les étapes déterminantes pour les deux voies de synthèse du méthanol ont été l'hydrogénation du formiate et méthoxy respectivement. Même s'ils n'ont étudié la réaction que sur une surface de Cu, ils n'excluent pas la possibilité des effets de synergie en présence du ZnO. Ils ont ajouté aussi qu'un meilleur R^2 pourrait être obtenu en présence d'une surface couverte partiellement par de l'oxygène impliquant un rôle potentiel des espèces Cu⁺.

Le troisième et dernier modèle est celui de TANG *et al.* (2015), qui ont utilisé un catalyseur Cu(111)/ZnO(10 $\bar{1}$ 0). Cette fois-ci 38 réactions élémentaires ont été prises en compte et la RWGS n'a pas été étudiée. Ils ont conclu que le ZnO ne participe pas directement à la synthèse du méthanol, car l'hydrogénation des espèces intermédiaires est énergétiquement plus favorable sur le Cu que sur ZnO. Cependant, la présence du ZnO améliore de façon considérable l'adsorption d'hydrogène à l'interface Cu-ZnO, l'augmentant de 20 %. Le rôle du ZnO serait donc de transférer ces atomes d'hydrogène adsorbés à la surface de Cu par débordement/renversement (effet *spill-over*). Cet "excès" d'hydrogène sur la surface de Cu servirait à améliorer l'activité catalytique, mettant en évidence l'utilité de doper les catalyseurs de cuivre avec de l'oxyde de zinc.

La complexité de calcul et d'écriture derrière les modèles micro-cinétiques limite leur utilisation, bien qu'ils fournissent des conclusions plus approfondies sur les enjeux liés aux mécanismes réactionnels. De manière générale les modèles de type Langmuir-Hinshelwood restent les plus utilisés pour établir des mécanismes juste assez détaillés pour mettre en évidence des étapes clés telles que la dissociation des réactifs ou les étapes cinétiquement déterminantes. Les modèles de loi de puissance sont toujours utiles pour représenter de façon simple un système réactionnel lorsque peu d'informations sur le mécanisme sont disponibles, ou si ce dernier n'a pas encore été établi définitivement. Cela est donc la raison pour laquelle seulement ces deux derniers types de modèles sont étudiés dans cette thèse lors de la modélisation cinétique présentée sur le Chapitre 3.

1.4 Production de méthanol par catalyse conventionnelle

1.4.1 Réacteurs utilisés

Le réacteur est le cœur d'un procédé de production industrielle et la source des transformations chimiques qui valorisent les matières premières. Son choix est fait en fonction de la nature de la réaction et de la difficulté et coût de sa fabrication. La synthèse du méthanol est assez exothermique, un contrôle de la température est donc nécessaire afin d'éviter la création de points chauds au sein du réacteur qui peuvent conduire au frittage. La Figure 1.9 classe les réacteurs utilisés pour la production de méthanol en fonction du nombre de phases présentes et de la température dans le réacteur.

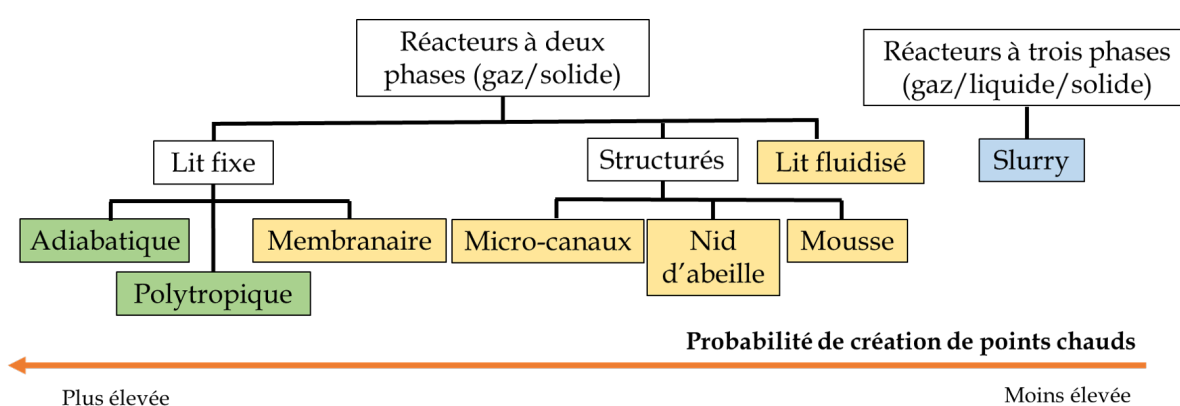


FIGURE 1.9 – Réacteurs utilisés en catalyse conventionnelle pour la synthèse du méthanol, inspiré de RÖNSCH *et al.* (2016). En bleu les réacteurs qui ont été testés en unités pilotes, en jaune ceux n'ayant été testés qu'en laboratoire et en vert les réacteurs utilisés en industrie.

La facilité d'opération et le bas coût de fabrication des réacteurs en lit fixe font d'eux les réacteurs les plus utilisés pour la synthèse du méthanol, que ce soit en industrie ou en laboratoire. Cependant, ils sont aussi connus pour entraîner de grosses pertes de charge en fonction des diamètres de particules du catalyseur, ainsi que des limitations diffusionnelles aux transferts de matière et énergie. Ce sont des tubes cylindriques remplis de catalyseur à travers lesquels les réactifs s'écoulent et se transforment en produits. Ils sont de type adiabatique lorsqu'aucun moyen de contrôle de température n'est prévu et que c'est le déroulement de la réaction qui établit le profil de température. Si la température est régulée par un fluide caloporteur, ils sont de type polytropique. Pour obtenir des rendements importants, ces réacteurs sont souvent opérés à des pressions modérées (30 – 60 bar) et des températures assez élevées (503 – 560 K), comme il a été observé dans le Tableau 1.2 (cf. section 1.2.1.3). À cause des conditions opératoires utilisées, c'est dans ces réacteurs qu'il y a le plus de possibilité de création de points chauds et donc de frittage. Une des solutions suggérées a été la dilution du catalyseur avec du SiC ou celle du mélange réactionnel

avec un gaz inerte afin de diminuer la quantité de chaleur dégagée (PHONGAMWONG *et al.*, 2017). Une autre suggestion a été l'optimisation du design du réacteur. Dans cette optique, une stratégie proposée est l'utilisation de membranes, dont le but est d'obtenir un meilleur rendement en déplaçant l'équilibre vers la formation de méthanol par extraction de l'autre produit, la vapeur d'eau, du milieu réactionnel (Figure 1.10). Un gaz est utilisé pour transporter la vapeur d'eau qui passe à travers la membrane afin d'empêcher son accumulation. Les travaux de GALLUCCI *et al.* (2004) montrent qu'il est possible de les opérer à des températures (473 K) et des pressions plus basses (20 bar) et d'avoir une meilleure performance que les autres types de lits fixes aux mêmes conditions. Pourtant, le rendement obtenu avec ces réacteurs reste globalement inférieur à celui des réacteurs conventionnels en conditions optimisées à cause de la fragilité des membranes, ne supportant pas de travailler à des températures plus élevées pour optimiser leur performance.

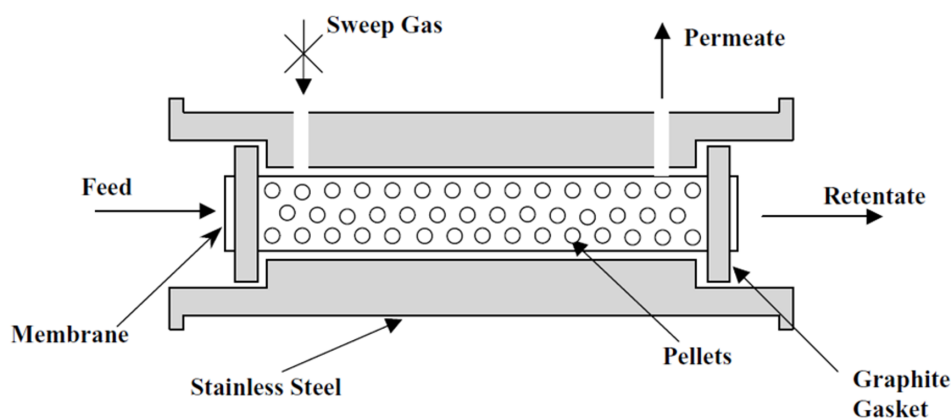


FIGURE 1.10 – Exemple d'un réacteur membranaire (GALLUCCI *et al.*, 2004).

L'utilisation de réacteurs structurés est une des autres alternatives répondant aux défis principaux présents dans les réacteurs en lit fixe. Ce sont des réacteurs ayant des dimensions intérieures inférieures à 1 mm, où le catalyseur est déposé sous forme de couche sur les parois du réacteur (EHRFELD *et al.*, 2004). Un fluide caloporteur circule (en parallèle ou perpendiculaire) dans les canaux contenant le catalyseur afin de réguler la température (Figure 1.11). Leur rapport surface-volume élevé leur confère la possibilité d'une meilleure évacuation de la chaleur du milieu réactionnel, permettant d'opérer dans des conditions quasi isothermes. Cependant, leur mécanisme d'évacuation de chaleur par conduction présente la possibilité d'une séparation de la couche de catalyseur de la paroi à cause des différences entre leurs coefficients de dilatation thermique (MONTEBELLI *et al.*, 2013). Ce phénomène, couplé à la complexité de leur fabrication et opération, empêche leur utilisation de façon plus répandue. Peu de travaux expérimentaux ont été faits et seulement sur les réacteurs à micro-canaux (DALY *et al.*, 2004 ; PHAN *et al.*, 2010), mais ils montrent de meilleurs rendements que les réacteurs conventionnels dans leurs essais. Les travaux de MONTEBELLI *et al.* sur la modélisation de réacteurs type nid d'abeille et de mousse les montrent aussi

comme une alternative prometteuse. Plus de recherche dans leur optimisation et design est nécessaire afin de pouvoir surmonter leurs barrières techniques.

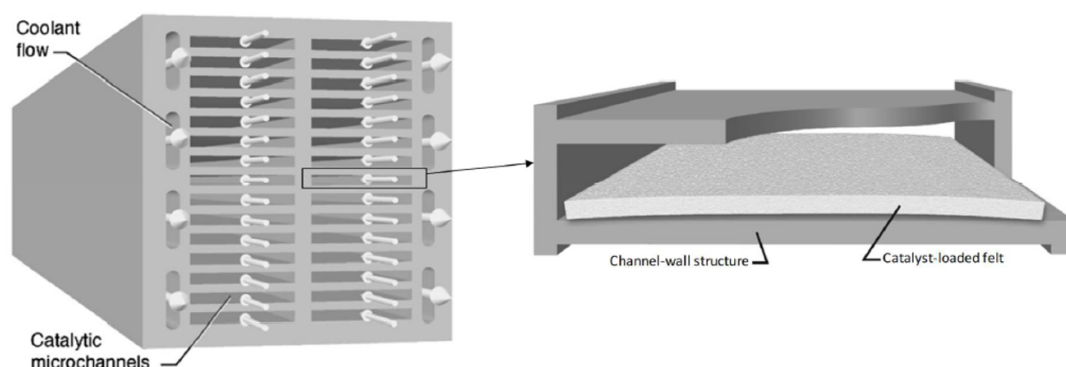


FIGURE 1.11 – Exemple d'un réacteur à micro-canaux (HU *et al.*, 2007).

L'avantage principal des réacteurs à lit fluidisé est leur contact amélioré entre les phases qui permet de diminuer les gradients de température et de concentration. En revanche, des pressions élevées sont nécessaires afin de pouvoir fluidiser le lit catalytique. L'attrition des particules de catalyseur par collision avec les parois du réacteur, ainsi que l'entraînement de ces particules par le courant de sortie sont d'autres problèmes associés à ce type de réacteur. Cependant, la valeur de leur avantage est telle que leur performance pour la synthèse du méthanol a été étudiée par plusieurs auteurs. Les travaux de G. WANG *et al.* (2011) et TABIŠ (2001) montrent des rendements supérieurs à ceux obtenus en lit fixe à 523 K et 40 bar. Finalement, le réacteur slurry est celui où le catalyseur, sous forme de poudre, est suspendu dans une phase liquide formant une sorte de boue (slurry). Ce système triphasique permet un transfert de chaleur encore plus efficace que le lit fluidisé, ainsi que la presque absence des limitations aux transferts de matière. Pourtant, leur utilisation présente de sérieux inconvénients. Le plus important est la difficulté de retenir le catalyseur dans le réacteur. De plus, de faibles conversions sont souvent obtenues en raison d'un retro-mélange important à cause de longs temps de séjour (INGLEZAKIS *et al.*, 2006). D'un point de vue procédé industriel, ce sont les réacteurs à membranes et structurés qui semblent être les prometteurs pour atteindre et dépasser la performance des réacteurs conventionnels à lit fixe.

1.4.2 Procédés industriels

Le principe d'un procédé de production de méthanol à partir de CO_2 est assez simple (Figure 1.12). Le mélange H_2/CO_2 est envoyé vers le réacteur, dont le courant de sortie est dirigé vers une section de séparation où le méthanol (accompagné d'eau et quelques petits pourcentages d'alcools d'ordre supérieur) est condensé. Les gaz n'ayant pas réagi sont renvoyés dans le réacteur afin de maximiser le rendement, car la conversion par passe est

souvent autour de 20 %. Le méthanol est finalement purifié par distillation. Des échangeurs de chaleur sont placés à certains endroits stratégiques afin d'améliorer l'efficacité énergétique du procédé.

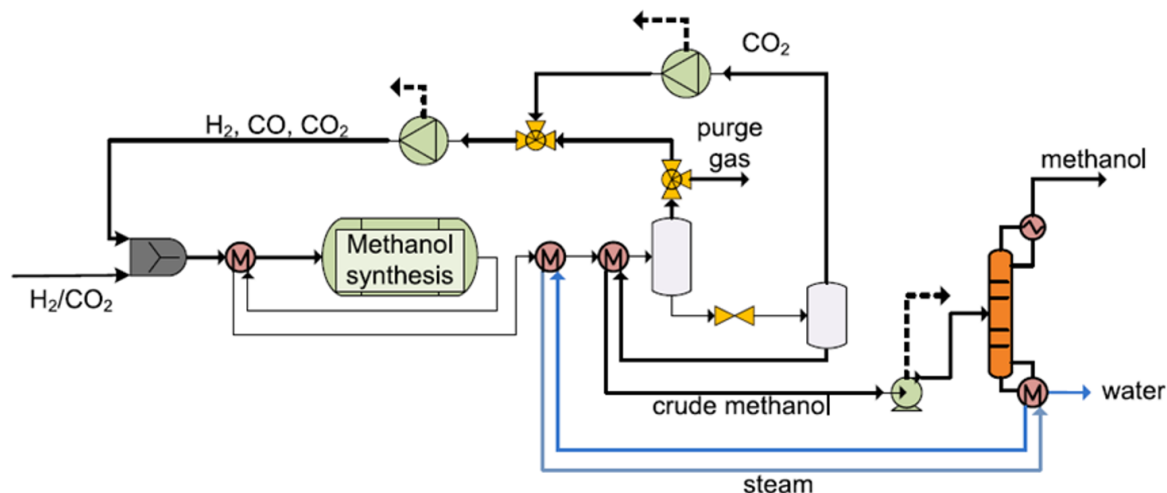


FIGURE 1.12 – Exemple d'un procédé de production de méthanol à partir de CO₂ (ATSONIOS *et al.*, 2016a).

Jusqu'à présent, la seule technologie commerciale pour la synthèse du méthanol à partir de CO₂ est celle développée par CRI (Carbon Recycling International), appelée ETL (*Emissions-To-Liquids*), dont le schéma est illustré par la Figure 1.13.

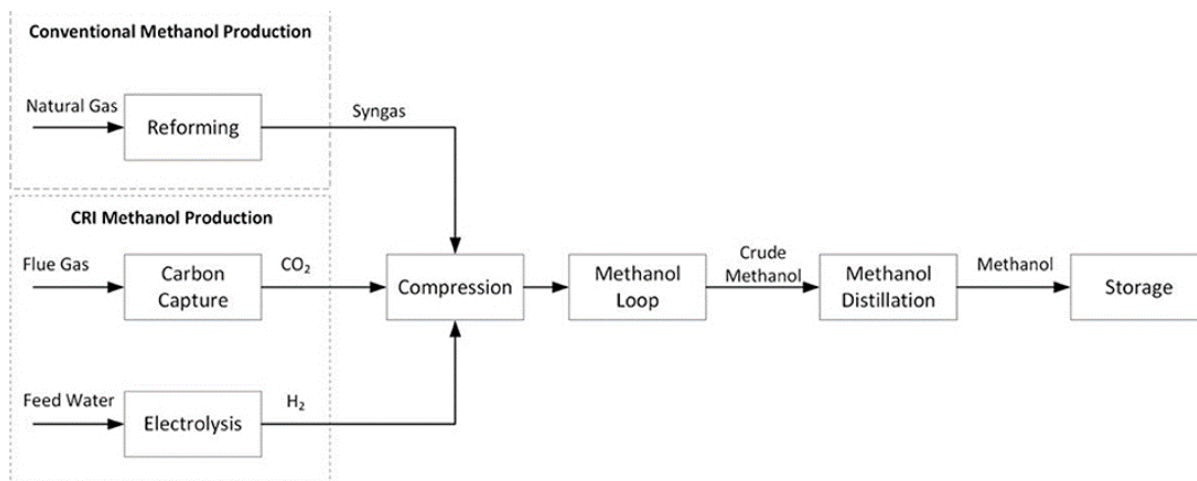


FIGURE 1.13 – Schéma du procédé de production de méthanol à partir de CO₂ développé par CRI (MARLIN *et al.*, 2018).

Cette technologie utilise un réacteur multitubulaire refroidi à l'eau avec un recyclage des gaz non condensables, comme sur la Figure 1.12, afin d'atteindre des conversions globales > 99 %. Leur CO₂ est extrait et purifié à partir des gaz de combustion d'une centrale géothermique voisine, tandis que l'hydrogène nécessaire est généré par électrolyse de l'eau

alcaline en utilisant le réseau électrique entièrement renouvelable d'Islande. Le coût principal de cette technologie reste toutefois l'électricité nécessaire pour obtenir l'hydrogène. Des efforts sur l'optimisation de l'efficacité des électrolyseurs sont en cours afin de réduire ce coût. La production de cette usine a été établie à 5 000 tonnes/an de méthanol en 2012. Des études techno-économiques reportent que l'utilisation de cette technologie n'est limitée qu'aux endroits où le prix de l'électricité est suffisamment bas pour que le procédé soit rentable malgré le coût élevé de la production d'hydrogène par électrolyse (ATSONIOS *et al.*, 2016b; BELLOTTI *et al.*, 2017; PÉREZ-FORTES *et al.*, 2016). Leur technologie est toutefois en train d'être utilisée par divers projets tels que le MefCO₂ en Allemagne, le GAMER en Islande et le FResMe en Suède. En 2019, le projet MefCO₂ a terminé avec la construction d'une usine pilote capable de produire 500 tonnes/an de CH₃OH en utilisant 1,5 tonnes/j de CO₂. Cette dernière utilise un catalyseur Cu/ZnO/Al₂O₃ à 500 K et 50 bar pour un mélange d'alimentation dont le rapport H₂/CO₂ est de 3 (Michael BOWKER, 2019).

Actuellement, la grande majorité de la production mondiale de méthanol est toutefois faite à partir de gaz de synthèse. Ce gaz de synthèse est souvent obtenu soit par gazéification de charbon soit par reformage du méthane. Le principe du procédé est très similaire : la différence principale étant l'élimination de la section de condensation, car aucune eau n'est produite. Les deux procédés industriels les plus utilisés actuellement sont celui développé par Lurgi[®] et celui développé par Johnson-Matthey, le LPM (*Low-Pressure Methanol*) (SHELDON, 2017), illustrés par la Figure 1.14.

Le procédé LPM travaille avec un catalyseur Cu-ZnO-MgO/Al₂O₃ (composition inconnue), des pressions entre 30 et 120 atm et des températures entre 473 et 573 K afin de produire un méthanol avec une sélectivité supérieure à 99,5%. Deux réacteurs refroidis par tubes sont nécessaires pour obtenir des rendements adéquats tout en opérant avec des températures peu élevées afin de contrôler l'apparition de points chauds. Une étape de condensation intermédiaire est utilisée pour retirer les produits formés et garder ainsi la force motrice de la réaction dans le deuxième réacteur. Le procédé Lurgi travaille aussi avec deux réacteurs, dont le premier est refroidi par le courant de gaz d'entrée (qui passe dans des tubes à l'intérieur en contrecourant) et le deuxième par de l'eau bouillante. La réaction se déroule d'abord dans le réacteur refroidi par l'eau (à une température élevée pour favoriser la cinétique) puis dans le réacteur refroidi par les gaz d'alimentation (opéré à une température plus basse pour favoriser l'équilibre).

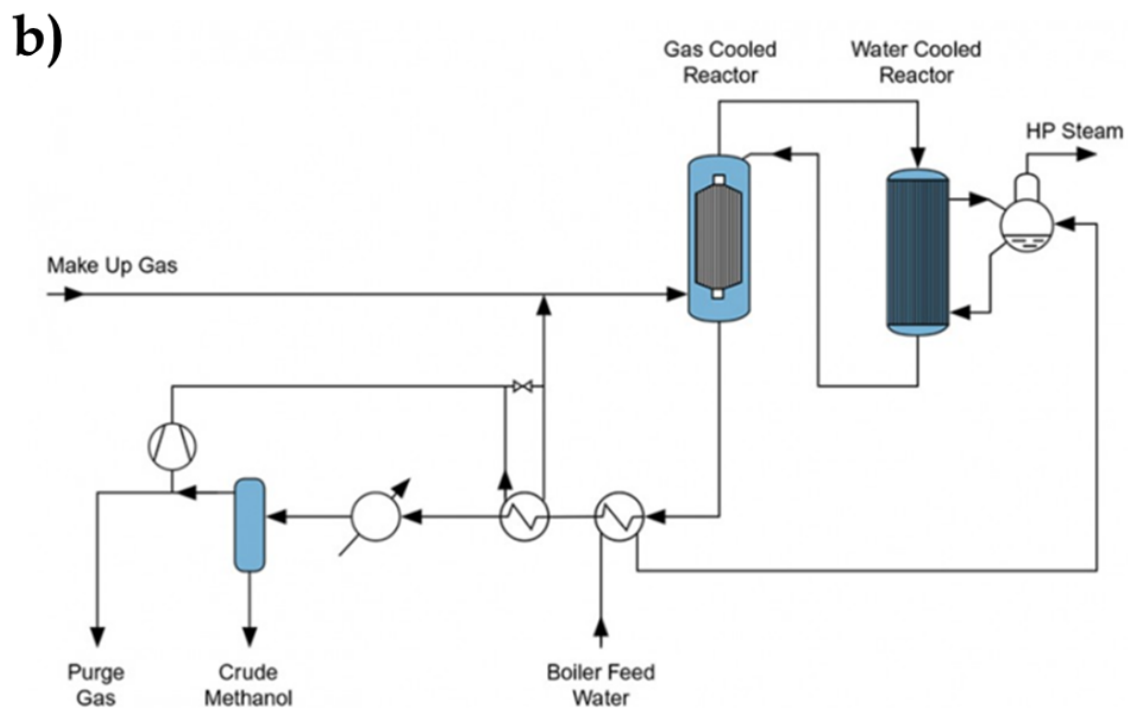
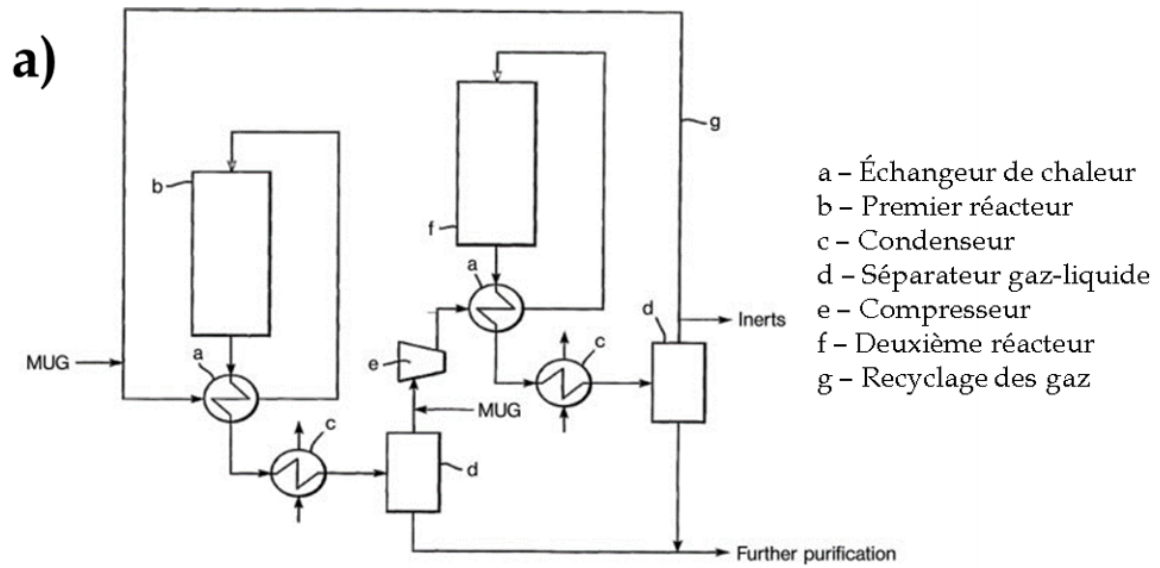


FIGURE 1.14 – Schémas de quelques procédés de production de méthanol à partir de gaz de synthèse : a) développé par ICI (aujourd'hui Johnson-Matthey) (OTT *et al.*, 2000) ; b) développé par Lurgi (AIR LIQUIDE, 2017)

Un dernier type de procédé basé sur un réacteur slurry et appelé LPMeOH (*Liquid Phase Methanol*) a été testé en unité pilote (KIRKLAND *et al.*, 2004), et illustré par la Figure 1.15. Dans celui-ci, la réaction se déroule dans un milieu d'huile minérale qui contient 30 % en poids de catalyseur.

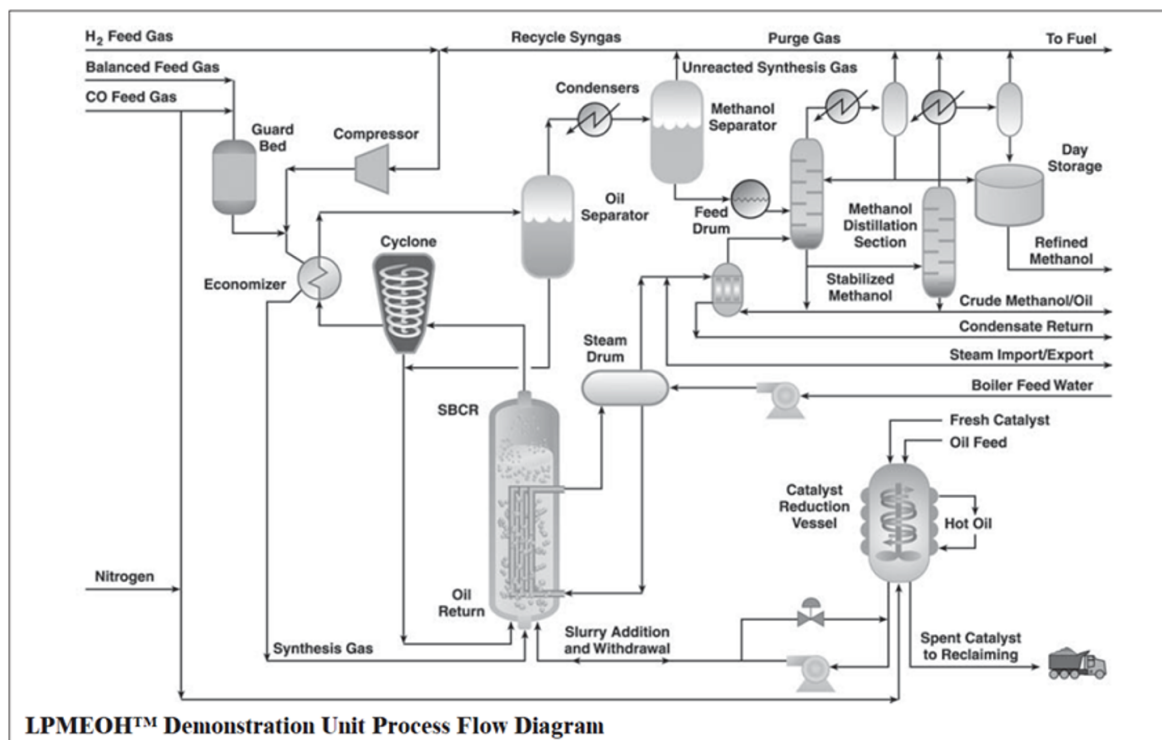


FIGURE 1.15 – Schéma du procédé de production de méthanol LPMeOH développé par Air Products (KIRKLAND *et al.*, 2004)

Dans ce procédé, la source du gaz de synthèse est la gazéification du charbon qui est d'abord ajusté (avec un courant d'hydrogène pur) pour avoir un mélange stœchiométrique $\text{CO}/\text{H}_2 = 1/2$. Ce courant est dirigé vers un échangeur de chaleur, et puis dans le réacteur. Les conditions opératoires du réacteur sont 500-544 K et 50 bar. Dans le réacteur, il y a des tubes avec de l'eau à l'intérieur qui servent comme source de refroidissement (la chaleur de la réaction est transférée au milieu liquide et ensuite vers les tubes). Les gaz de sortie sont refroidis et séparés de toute huile entraînée. Ensuite, ils sont refroidis encore une fois et menés dans un séparateur gaz liquide, où les gaz n'ayant pas réagi sont recyclés à l'alimentation. Finalement, le méthanol (avec les autres composants, comme l'eau et les alcools) va dans un évaporateur flash et dans les colonnes de distillation destinées à sa purification.

Les procédés de production de méthanol à partir de CO_2 sont encore dans leur première étape d'industrialisation. Jusqu'à présent, la production mondiale de méthanol est presque totalement à partir de CO. La formulation de procédés qui profitent mieux des avantages principaux de l'hydrogénation de CO_2 (au lieu du CO) en méthanol, qui sont un meilleur contrôle de la température et une réduction des émissions de CO_2 , est nécessaire. Ces avantages sont cependant accompagnés d'un inconvénient majeur : la production d'eau. Le besoin de séparer l'eau du méthanol ajoute une nouvelle complexité au procédé qui doit être maîtrisée afin d'optimiser cette nouvelle voie de synthèse. Des catalyseurs moins sélectifs envers la formation d'eau, ainsi que de nouveaux concepts de réacteurs et procédés

sont fondamentaux afin de pouvoir développer un procédé qui puisse mettre en avant la production de méthanol par hydrogénation directe de CO₂ à un niveau industriel.

1.5 Procédés sous plasma et leur application à la synthèse de méthanol

Le plasma a été décrit pour la première fois par le chimiste Irving Langmuir dans les années 1920 (MOROZOV, 2012). C'est l'un des quatre états fondamentaux de la matière, représentant 99,9 % de l'univers visible. Le plasma est composé d'ions, qui sont des atomes dont certains de leurs électrons orbitaux ont été retirés, de radicaux libres, d'atomes, d'électrons et de molécules excitées. L'intérêt de son utilisation en catalyse dérive du fait que la synergie plasma-catalyseur a été reportée comme capable d'améliorer les rendements de certaines réactions (NEYTS *et al.*, 2014). Le plasma peut modifier les propriétés du catalyseur (capacité d'adsorption, surface spécifique, état d'oxydation de la phase active, entre autres) et le catalyseur peut à son tour modifier les conditions du plasma (champ électrique, type de décharge, entre autres). Dans le domaine de la catalyse sous plasma, il existe principalement deux types de configurations (IPC et PPC), illustrés par la Figure 1.16 (CARREON, 2019). La première consiste à générer le plasma autour du lit catalytique à l'aide d'une des électrodes qui se situe au centre du lit. La deuxième place la génération de plasma avant le lit catalytique, activant préalablement les espèces qui réagiront sur la surface catalytique.

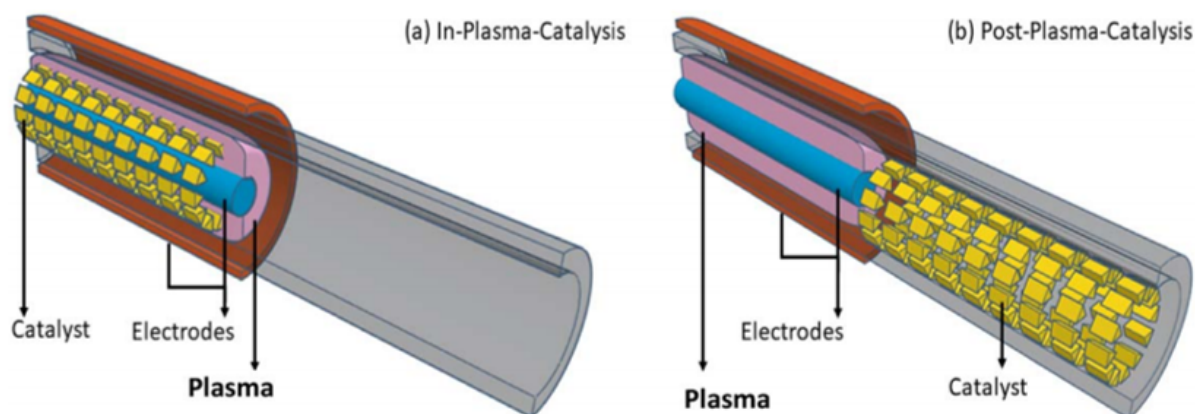


FIGURE 1.16 – Configurations principales utilisées en catalyse sous plasma, (CARREON, 2019)

Les deux sont utilisées couramment et dépendent des besoins spécifiques. D'autre part, il existe deux grandes catégories de plasmas : thermiques et non-thermiques, dont la caractérisation se fait principalement par rapport à deux paramètres : la température électronique T_e , qui est celle des électrons libres et la température ionique T_i , qui représente celle des ions et/ou des espèces excitées. Bien que ce soit ces deux températures qui permettent de classer les types de plasmas, ces derniers présentent aussi des températures d'autre type,

tels que celles de translation, rotation, vibration et d'excitation électronique. La température réelle du plasma (T) est donc la moyenne des contributions de toutes ces températures. Un plasma est considéré thermique lorsque $T_e \approx T_i \approx T \geq 10^4$ K. Ce type de plasma est souvent généré à des pressions supérieures à 1 bar, et l'approximation $T_e \approx T_i$ implique qu'il est à l'équilibre thermodynamique. Ils ne sont utilisés pratiquement qu'en recherche dans les domaines d'astronomie et physique des particules. Les plasmas non-thermiques sont ceux dont $T_i \ll T_e \leq 10^5$ K, ayant une température moyenne entre 300 et 500 K. Ils sont aussi appelés plasmas hors-équilibre à cause de cette différence de température entre les ions et les électrons, qui leur confère la possibilité d'avoir une quantité d'espèces activées plus importante que le plasma thermique.

Pour mieux comprendre les mécanismes de fonctionnement du plasma, il est possible de les classer en deux grands groupes : ionisation et recombinaison. Les différents mécanismes associés à l'ionisation se divisent en 5 sous-catégories (A et B sont des atomes et e des électrons) :

1. *Ionisation directe par impact avec un électron*, $A + e^- \rightarrow A^+ + 2e^-$. Ce type d'ionisation a lieu entre les électrons qui ont suffisamment d'énergie pour ioniser les atomes, radicaux et molécules neutres présents dans le plasma avec une seule collision. Elle est très présente dans les plasmas non-thermiques à cause des fortes différences de température entre les électrons et les espèces neutres.
2. *Ionisation successive par impact avec un électron*. Correspond à l'ionisation d'une espèce déjà excitée. Ce type de mécanisme est très présent dans les plasmas thermiques.
3. *Ionisation par collisions entre particules lourdes*, $A^+ + B \rightarrow A + B^+$. Ce type d'ionisation a lieu lorsque l'énergie des molécules en collision dépasse le potentiel d'ionisation.
4. *Ionisation par photon*. Correspond à la formation d'une paire électron-ion lors de la collision d'une espèce neutre avec un photon.
5. *Ionisation en surface*, $A^+ + \text{Surface} \rightarrow A + e + \text{Surface}^-$. Ce type d'ionisation a lieu lorsqu'un électron, un ion ou un photon a une collision contre une surface.

Pour le mécanisme de recombinaison, les trois sous-catégories sont montrées ci-dessous :

1. *Recombinaison dissociative*, $e + AB^+ \leftrightarrow AB^* \leftrightarrow A + B^*$.
2. *Recombinaison entre espèces*, $e^* + A \leftrightarrow A^* + e$, appelée aussi excitation/relaxation.
3. *Recombinaison radiative*, $e + A^+ \leftrightarrow A^* \rightarrow A + \text{Énergie}$.

C'est à travers ces deux groupes de mécanismes qu'il est possible d'avoir ces espèces chimiquement plus réactives qui sont au centre de l'intérêt de l'utilisation des plasmas en catalyse. L'apparition de ces espèces permet de diminuer les barrières énergétiques des réactions, augmentant ainsi leurs vitesses. Les divers types de plasmas non-thermiques utilisés pour ce type d'application sont présentés ci-dessous.

1.5.1 Types de plasmas non-thermiques

a) Décharge par radio-fréquences (RF)

Dans ce type de décharge des ondes radio dont la fréquence est comprise entre 500 kHz et 300 MHz sont utilisées pour exciter le gaz. Selon la source de la décharge, les réacteurs peuvent être de type capacitif (CCP) ou inductif (ICP). Les ICP sont souvent opérés à pression atmosphérique, tandis que les CCP le sont sous vide. Les réacteurs ICP sont couramment utilisés pour la synthèse chimique des matériaux spécialisés tels que les nanostructures de carbone, alors que les CCP sont utilisés pour des torches à plasma, détecteurs, atomiseurs, etc (CARREON, 2019). Les CCP sont utilisés en catalyse presque exclusivement pour la synthèse de NH₃ (SHAH *et al.*, 2018) et les réactions gaz-charbon (CHA, 1993). Leurs très basses pressions opératoires (< 10 Torr) les rendent peu attractifs pour la synthèse de méthanol, qui est défavorisée par une diminution de la pression.

b) Décharge par microondes

Le principe d'opération des décharges par microondes est très similaire aux RF, la différence étant le type d'onde derrière la génération du plasma. La fréquence de fonctionnement est comprise entre 300 MHz à 300 GHz, mais la plupart des applications industrielles travaillent avec une fréquence de 2,45 GHz. Dû aux fortes températures associées à ce type de génération de plasma, pouvant atteindre les 5 000 K (HARDER *et al.*, 2017), il est conseillé de refroidir constamment la chambre à plasma. Ces réacteurs sont souvent utilisés pour la décomposition de déchets (BAILIN *et al.*, 1978) ainsi que pour la dissociation de CO₂. Leurs fortes températures opératoires ainsi que la nécessité d'opération sous vide les rendent peu intéressants pour l'hydrogénation de CO₂.

c) Décharge luminescente

C'est le type le plus courant des plasmas non-thermiques. Il est créé en appliquant une tension entre deux électrodes dans un tube en quartz contenant un gaz sous vide. Lorsque la tension dépasse une certaine valeur, l'ionisation du gaz s'autoentretient et le tube brille d'une lumière colorée. La couleur du plasma dépend du gaz utilisé. Ce type de réacteur est souvent utilisé pour l'hydrogénation de CO₂ en méthane, le reformage sec du méthane ainsi que la synthèse de méthanol à partir du méthane (DEBEK *et al.*, 2019). Cependant, et tel qu'il était les cas pour les deux autres réacteurs mentionnés précédemment, les réacteurs à décharge luminescente sont souvent opérés sous vide. De ce fait, nous les jugeons aussi peu attractifs pour la synthèse de méthanol.

d) Décharge corona

Les décharges corona ont lieu dans des zones avec des champs électriques très forts et non homogènes. Dans cette décharge, le champ électrique près d'une ou des deux électrodes doit être plus fort que dans le reste du gaz. Cela permet de former région conductrice, mais pas d'arriver à la tension de claquage dans le gaz (A. A. FRIDMAN, 2008). Dans les décharges corona, l'intensité du courant peut atteindre quelques mA et la température des électrons peut dépasser les 10^4 K, même si la température moyenne du plasma reste autour de 298 K (CARREON, 2019). Les décharges corona sont utilisées principalement pour le traitement de polymères, mais aussi pour les précipitateurs, la photocopie et le traitement d'eau. Elles ne sont généralement pas utilisées en catalyse.

e) Décharge d'arc glissant

Lorsque l'espace de décharge entre les deux électrodes est trop petit ou qu'un courant élevé circule dans un champ électrique assez fort une décharge d'arc glissant est formée. Cette décharge se déplace le long des dimensions des électrodes (d'où son nom), dont la distance de séparation augmente le long du réacteur. Une fois la longueur du plasma générée dépasse sa valeur critique, une transition vers une étape hors-équilibre a lieu (A. FRIDMAN *et al.*, 1999). L'intensité de courant de ce type de plasma peut varier de quelques ampères à quelques centaines d'ampères. Leur usage en catalyse est très similaire à celui des réacteurs à décharge luminescente, auxquels ils sont souvent comparés. Pour cette même raison, son utilisation pour la synthèse du méthanol nous semble peu désirable.

f) Décharge à barrière diélectrique

Ce type de décharge est produit entre deux électrodes séparées par une barrière diélectrique dont le but est d'empêcher la formation de l'arc. Il a été découvert par Ernst Werner Von Siemens en 1857 (KOGELSCHATZ *et al.*, 1999). Les électrodes sont souvent faites en métal ou graphite, tandis que les diélectriques les plus courants sont le quartz, le verre, la céramique et le téflon. Ce type de plasma opère avec une fréquence entre 0,05 et 500 kHz, une tension entre 1-100 kV, à température ambiante et pression atmosphérique (BRANDENBURG, 2017). Cette dernière les rend très attractifs pour les applications industrielles, où ils sont utilisés principalement pour la purification d'air. Leur intensité de courant est souvent autour de quelques μ A – mA. Un exemple de réacteur DBD utilisé en catalyse est illustré par la Figure 1.17.

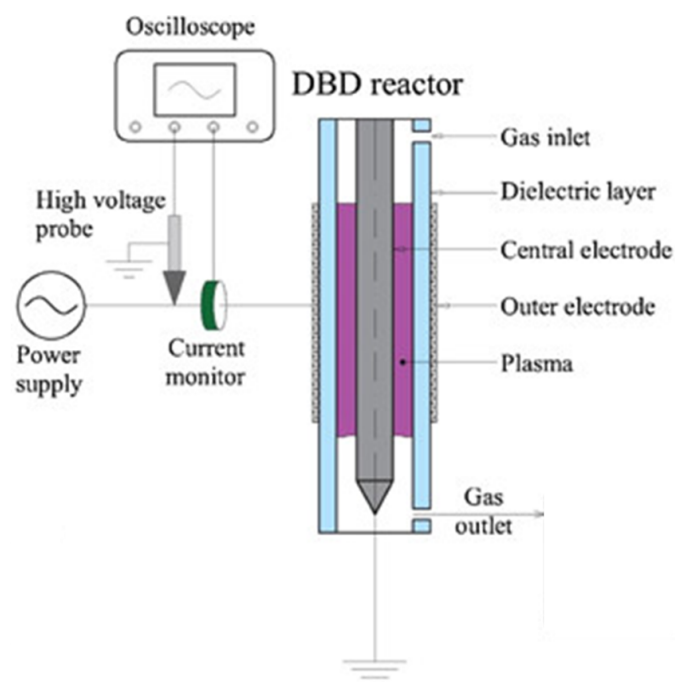


FIGURE 1.17 – Exemple d'un réacteur à décharge à barrière diélectrique (DBD), (BELOV *et al.*, 2016)

L'une des électrodes est choisie pour être l'électrode à haute tension et l'autre agit comme électrode de masse, ces deux électrodes séparées par la couche du diélectrique. La longueur de l'électrode de masse détermine celle du plasma. Leur distance de séparation (de l'ordre de quelques mm) est d'un intérêt crucial, car elle gouverne la formation du plasma. Lors de l'utilisation d'une décharge DBD, les avalanches d'électrons créées provoquent des décharges filamenteuses. Le champ électrique autour de ces décharges augmente momentanément le champ d'électrons augmentant ainsi la quantité de molécules excitées par vibration. La densité électronique (n_e) nécessaire pour pouvoir former ces filaments doit être supérieure à $3 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-3}$, où $n_e = \exp(\nu L)$; ν est le coefficient d'ionisation et L la distance de séparation entre les électrodes (A. A. FRIDMAN *et al.*, 2004). Cela n'est possible que si $\nu L \geq 20$, d'où le besoin d'avoir une distance de séparation adéquate. Lorsqu'un catalyseur est utilisé il est supporté par un fritté placé autour de l'électrode de haute tension. Dans le domaine de la catalyse, la formation de micro-décharges associées à ce type de plasma sur la surface catalytique améliore l'interaction entre les espèces activées et le catalyseur. Cette synergie plasma-catalyseur augmente de façon importante la performance de ces systèmes (NEYTS *et al.*, 2014), et ils ont été amplement étudiés pour ce type d'application. La nature du catalyseur affecte le champ électrique, modifiant la génération du plasma. Pour un matériau diélectrique, les effets de polarisation peuvent entraîner une augmentation des champs électriques aux points de contact entre les grains résultant en une concentration plus élevée d'espèces excitées, et l'utilisation de catalyseurs supportés sur ce type de matériau a été conseillée par NEYTS *et al.* Les températures associées à ce type de plasma sont autour de 300 - 425 K (SNOECKX *et al.*, 2017), un intervalle très intéressant pour les

réactions d'hydrogénation de CO_2 qui sont souvent menées à des températures supérieures à 500 K en catalyse conventionnelle. Ce type de réacteur nous semble le plus prometteur pour la synthèse de méthanol grâce à sa capacité de travailler à pression atmosphérique et dans un intervalle de température très attractif à cette fin.

1.5.2 Hydrogénation de CO_2 en méthanol sous plasma

Les réactions d'hydrogénation de CO_2 ont été le sujet de nombreuses études dans la littérature. Cependant, la plupart de ces études ont été menées sur la dissociation (LINDON *et al.*, 2014) et la méthanation (ZENG *et al.*, 2017) de CO_2 , ainsi que sur la production d'alcools d'ordre supérieur (LAN *et al.*, 2019). L'hydrogénation de CO_2 en méthanol sous plasma reste un domaine très peu développé. ELIASSON *et al.* (1998) ont reporté l'utilisation d'un réacteur DBD pour la production de méthanol sur un catalyseur $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ à 8 bar. Leur rendement maximal en méthanol a été de 1,0 % à 373 K, ce qui est assez faible par rapport à ceux obtenus en catalyse conventionnelle. Les travaux de KANO *et al.* (2012) avec un réacteur à radio-fréquence reportent l'observation de très petits pourcentages de méthanol pendant leurs expériences sous vide. Un résultat similaire a été reporté par ALRAFEI (2019) pendant ses travaux avec un plasma micro-ondes sous vide. D'autre part, L. WANG *et al.* (2018) ont reporté des rendements en méthanol de 11 % avec un catalyseur $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ à température ambiante et pression atmosphérique avec un réacteur DBD, mettant en évidence le potentiel non-exploité de la catalyse sous plasma pour l'hydrogénation de CO_2 dans des conditions où la catalyse conventionnelle n'en est pas capable. Leurs résultats montrent qu'un refroidissement du réacteur est nécessaire afin de maintenir la température autour de 303 K et favoriser la sélectivité en méthanol. Pour ce faire, ils ont utilisé de l'eau qui a servi à la fois de fluide caloporteur et d'électrode de masse.

Dans cette optique, le réacteur à plasma à DBD nous semble celui qui possède les caractéristiques les plus intéressantes pour l'hydrogénation de CO_2 en méthanol. Il permet en effet de travailler à basse température et de coupler les effets de synergie avec le catalyseur selon la littérature. Face au nombre très réduit d'études en la matière, il est évident que des recherches supplémentaires sont nécessaires afin de mieux comprendre ces phénomènes et les effets mentionnés précédemment. La production de méthanol sous plasma à DBD à pression et températures très inférieures à celles utilisées en catalyse conventionnelle s'avère comme une vraie alternative aux défis traditionnels, notamment pour l'activation de la molécule de CO_2 . Comme conséquence, nous avons décidé d'étudier cette voie de synthèse qui sera décrite dans le Chapitre 5.

1.6 Conclusion

Ce premier chapitre met en évidence les enjeux liés à l'hydrogénation de CO₂ en méthanol. Bien que la synthèse du méthanol ait été amplement étudiée dans la littérature, de nombreuses inconnues persistent pour les investigations à suivre. Le nombre réduit de procédés industriels existants pour la synthèse de méthanol à partir de CO₂ en est la preuve. La littérature montre que l'optimisation du catalyseur et le design du réacteur sont les points clés de la performance du système.

Par rapport à la première thématique, la principale solution proposée a été le développement de catalyseurs plus sélectifs et plus stables. Les résultats obtenus avec le cuivre, couplés à son bas prix, le situent comme métal actif préféré pour la synthèse de méthanol. D'autres métaux sont en train d'être étudiés (Au, Ag, Pd et In), mais leur performance reste toujours inférieure à celle du cuivre. L'utilisation de supports autres que le support classique (Al₂O₃) ainsi que des promoteurs se présentent comme des alternatives prometteuses à l'amélioration de la sélectivité et la stabilité des catalyseurs à base cuivre. En ce qui concerne les supports, la zircone et les zéolithes montrent un potentiel sous-exploité jusqu'à alors. Les promoteurs les plus performants sont le ZnO, le Ga₂O₃, le MgO et le PdO. Plus de travaux dans la matière sont donc nécessaires afin d'optimiser la performance des catalyseurs.

Le design du réacteur est le deuxième paramètre clé. L'importance de développer des procédés qui puissent travailler à des conditions opératoires plus optimisées est évidente. Nous parlons notamment de procédés où de bons rendements puissent être obtenus à basses pressions et températures. Dans cette optique, la littérature propose trois choix innovants : l'utilisation de microréacteurs, des réacteurs membranaires et des réacteurs à plasma. Les avantages des microréacteurs (opération quasi-isothermique et volume réduit du réacteur) sont contrés par la difficulté de leur fabrication et opération. Les réacteurs membranaires, capables de déplacer l'équilibre vers la formation de méthanol par élimination de la vapeur d'eau du milieu réactif, représentent une possibilité très intéressante. Ils nécessitent cependant de membranes plus résistantes à la température et avec de meilleurs facteurs de sélectivité que celles existantes actuellement afin d'optimiser le rendement. La troisième alternative, les réacteurs à plasma, est capable d'hydrogéner le CO₂ en méthanol à des températures inférieures à 373 K et à pression atmosphérique. Cependant, l'intérêt pour cette voie est assez récent et donc plus de recherches à ce sujet sont nécessaires.

Cette thèse s'intéresse à ces deux grandes thématiques. Son objectif est de contribuer à l'optimisation de la production de méthanol par hydrogénation de CO₂ en synthétisant de nouveaux catalyseurs sous forme d'extrudés pour un usage industriel et en les utilisant dans

des procédés conventionnels et non conventionnels. Du côté conventionnel, une unité pilote de synthèse de méthanol permettra d'obtenir les paramètres cinétiques nécessaires pour la simulation d'un procédé de production de méthanol sous ASPEN Plus. Finalement, du côté non conventionnel, l'analyse de la catalyse sous plasma à DBD sera testée afin d'évaluer le potentiel de cette voie de synthèse.

Chapitre 2

Matériaux et méthodes

Au cours de ce chapitre, nous allons expliquer les raisonnements sur lesquels nous nous sommes basés pour choisir nos catalyseurs ainsi que les étapes de préparation nécessaires afin de les synthétiser. Nous visons un catalyseur composé d'un métal actif supporté sur un autre matériel. Cependant, un catalyseur réussi n'est pas qu'un métal actif sur un support. Un support adéquat, une bonne teneur et une bonne dispersion du métal actif ne sont que quelques-unes des propriétés qu'il va falloir maîtriser et optimiser pour maximiser la performance du catalyseur. Les techniques qui permettent l'étude et l'analyse desdites propriétés sont appelées techniques de caractérisation. Nous les aborderons aussi dans ce chapitre. Une dernière partie sera consacrée à la description de l'appareillage expérimental qui a été utilisé lors des tests catalytiques en réacteur à lit fixe sous chauffage conventionnel.

2.1 Préparation des catalyseurs à base de Cu

2.1.1 Critères pour le choix des métaux et des supports

Comme expliqué dans le chapitre précédent, le cuivre est le métal le plus utilisé pour l'hydrogénation de CO₂ en méthanol. Cela se justifie par sa bonne activité catalytique et son faible prix face aux autres métaux utilisés (Pd, Ga, ou métaux nobles). C'est aussi pour ces raisons que nous avons décidé de travailler avec un catalyseur à base de cuivre en tant que métal actif. Le choix de la teneur en cuivre pour nos catalyseurs semble moins évident. La littérature reporte l'utilisation d'une gamme assez large de teneurs massiques en cuivre : depuis 4,7 % (TOYIR *et al.* (2001), catalyseur Cu-Zn-Ga/SiO₂) jusqu'à 88 % (IPATIEFF *et al.* (1945), catalyseur Cu/Al₂O₃). De plus, ce n'est pas que la teneur en cuivre directement, mais aussi les paramètres suivants qui influencent ultérieurement le rendement en méthanol : 1) la dispersion du cuivre (AN *et al.*, 2007 ; NATESAKHAWAT *et al.*, 2012 ; SŁOCZYŃSKI *et al.*, 2004), 2) sa surface métallique exposée (DONG *et al.*, 2016 ; LADERA *et al.*, 2013 ; LEI *et al.*, 2016 ; REN *et al.*, 2015), et 3) son état d'oxydation (ARENA *et al.*, 2009 ; GAO *et al.*, 2013b ; SAITO *et al.*, 1996 ; SILVA *et al.*, 2016). Le Tableau 2.1 montre une comparaison entre les rendements maximaux en méthanol obtenus (pression, température et vitesse spatiale optimisées) sur des catalyseurs de cuivre supporté sur de l'alumine, ainsi que les paramètres précédemment évoqués.

Tableau 2.1 – Rendement en méthanol par gramme de cuivre pour des catalyseurs supportés sur de l'alumine ou ZSM-5 sous chauffage conventionnel

Auteurs	Catalyseurs	% Cu (% wt)	% Al ₂ O ₃ ou ZSM-5 (% wt)	Rapport massique Cu:Zn	d _{Cu} [%]	Surface de Cu ⁰ [m ² /g]	STY [g _{MeOH} /g _{Cu} /h]
L. ZHANG <i>et al.</i> (2012)	Cu-ZnO/Al ₂ O ₃	50	10	1,25 :1	nd.	5,80	1,96
C. LI <i>et al.</i> (2014)	Cu-ZnO-ZrO ₂ /Al ₂ O ₃	40	15	1,33 :1	8,6	17,4	0,30
ANGELO <i>et al.</i> (2015)	Cu-ZnO/Al ₂ O ₃	30	30	1 :1,37	nd.	7,1	1,04
REN <i>et al.</i> (2015)	Cu-ZnO-MgO-ZrO ₂ /Al ₂ O ₃	10	80	2 :1	68	45,4	0,31
LEI <i>et al.</i> (2016)	Cu-ZnO/Al ₂ O ₃	55	20	2,4 :1	7,3	49,4	0,24
AYODELE <i>et al.</i> (2017)	Cu-ZnO/ZSM-5	10,5	85	7 :3	nd.	nd.	nd.
SRIAKKARIN <i>et al.</i> (2017)	Cu-Fe/ZSM-5	10	80	nd.	nd.	nd.	1,33
TURSUNOV <i>et al.</i> (2017)	Cu-ZnO/Al ₂ O ₃	14,3	71,4	1 :1	nd.	nd.	1,96
CHOI <i>et al.</i> (2018)	Cu-ZnO/Al ₂ O ₃	60	10	2 :1	nd.	15,9	0,54

nd. = non disponible dans l'article

À première vue, aucun lien entre les paramètres mentionnés précédemment et les rendements en méthanol n'existe dans le Tableau 2.1. Les trois catalyseurs aux surfaces de cuivre métallique les plus importantes (49,4 ; 45,4 et 17,4 %) ont les rendements en méthanol les plus faibles. De plus, deux catalyseurs avec des teneurs en cuivre très différentes (50 et 14,3 %) présentent des rendements en méthanol identiques. Cependant, ces tests catalytiques n'ont pas tous été faits aux mêmes conditions expérimentales (pression, température et vitesse spatiale), d'où une comparaison uniquement en termes des paramètres liés au cuivre

est insuffisante pour justifier les tendances observées. De plus, les influences (non présentées dans le tableau) de la méthode de préparation des catalyseurs, des précurseurs et de l'état d'oxydation du cuivre sur les catalyseurs sont des facteurs aussi importants que les autres quant à l'optimisation de l'activité catalytique, et rendent la comparaison encore plus difficile. Le choix d'une teneur en cuivre dite "adéquate" n'est donc pas évident. Cependant, il a été montré par LEI *et al.* (2016) qu'aux conditions de procédés identiques, le rendement en méthanol augmente avec la surface métallique de cuivre. AN *et al.* (2007) ont reporté une même conclusion par rapport à sa dispersion. La surface spécifique d'un métal supporté est proportionnelle à sa dispersion, et toutes les deux sont affectées par sa teneur : plus la teneur en métal est élevée plus la formation d'agrégats métalliques est favorisée, et donc sa dispersion et surface spécifique diminuent. Il semblerait alors qu'une teneur en cuivre peu élevée serait la plus judicieuse pour optimiser la dispersion du métal. Néanmoins, cela ne nous donne pas une idée de l'ordre de grandeur. En examinant les teneurs massiques en cuivre utilisées couramment, la plupart des catalyseurs ont une teneur massique en cuivre supérieure à 30 %, alors que les teneurs en alumine sont assez basses. Cela est un peu contradictoire au regard de la définition d'un catalyseur "supporté", puisque la fonction du support est de fournir une surface où le métal actif peut se distribuer et augmenter ainsi sa surface spécifique et sa dispersion. Dans cet esprit, la teneur massique du support devrait être plus importante que celle du métal actif, alors que dans la plupart des catalyseurs trouvés dans la littérature, l'inverse est remarqué. Toutefois, comme montré par TURSUNOV *et al.* (2017), il est possible d'avoir un catalyseur à basse teneur en cuivre avec un excellent rendement en méthanol. Aucune information sur la dispersion ni la surface spécifique de cuivre n'ont été trouvées dans leur article. Nonobstant, leur teneur nous a servi comme base pour fixer la nôtre à 10 %. Nous estimons que cette teneur nous permettra d'avoir une dispersion et une surface de cuivre assez importantes, permettant ainsi un rendement en méthanol mesurable.

Une deuxième conclusion qui peut être émise à partir du Tableau 2.1 est le dopage du cuivre avec d'autres métaux, principalement du zinc. Comme évoqué dans la section 1.2.1.2, l'ajout du zinc promet une meilleure réductibilité du cuivre ainsi qu'une augmentation de la dissociation d'hydrogène et du nombre de sites basiques dans le catalyseur. Toutes ces modifications ont un effet positif sur le rendement en méthanol, comme reporté par de nombreux auteurs (ARENA *et al.*, 2009 ; KANAI *et al.*, 1996 ; LEE *et al.*, 1995 ; C. LI *et al.*, 2014 ; MELIÁN-CABRERA *et al.*, 2002a ; NATESAKHAWAT *et al.*, 2012 ; SŁOCZYŃSKI *et al.*, 2004). Étant donné que les rapports massiques Cu:Zn sont assez variables dans la littérature, nous avons choisi d'utiliser celui reporté par TURSUNOV *et al.* (2017) égale à 1 :1, afin de ne pas surcharger le support en métal.

Nous avons choisi de travailler avec deux supports : l'alumine-gamma ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), et la

Zéolithe Socony Mobil 5 (ZSM-5). Selon l'état de l'art, la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ est le support le plus utilisé pour la réaction d'hydrogénation de CO_2 en méthanol (cf. section 1.2.1.1). Une des raisons est son caractère amphotère, qui lui donne des propriétés acido-basiques. Ce caractère, couplé au métal actif, lui permet de disposer des sites basiques pour l'adsorption du CO_2 , et des sites acides pour l'hydrogénation de ce CO_2 en méthanol (TAGAWA *et al.*, 1995). De plus, elle possède une importante surface spécifique de l'ordre de $150 \text{ m}^2/\text{g}$ (AZZOLINA-JURY, 2019), permettant ainsi une dispersion importante du métal actif. Ce dernier point explique aussi notre choix de la Zéolithe Socony Mobil 5 (ZSM-5) en tant que deuxième support à étudier. Bien que la ZSM-5 ait une nature plus acide que la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, elle est aussi connue pour avoir une surface spécifique plus importante que cette dernière, pouvant atteindre les $379 \text{ m}^2/\text{g}$ (BACARIZA *et al.*, 2019 ; SETHIA *et al.*, 2010). Une plus grande surface spécifique permettrait d'augmenter encore plus la dispersion du métal actif, tandis qu'une acidité plus élevée pourrait diminuer l'adsorption du CO_2 . À première vue, il est difficile de juger lequel de ces deux paramètres pourrait avoir l'impact le plus important. De plus, très peu d'études ont été faites sur l'hydrogénation de CO_2 en méthanol sur des catalyseurs supportés sur une ZSM-5 (SRIAKKARIN *et al.*, 2017), d'où aussi l'intérêt que nous lui portons. Finalement, nous avons choisi de travailler avec la forme sodique de la ZSM-5 puisque sa forme protonique, qui est utilisée pour la conversion de méthanol en oléfines (LIANG *et al.*, 2016), est significativement plus acide et donc moins attractive pour notre application.

2.1.2 Préparation des supports

a) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: La $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a été obtenue à partir de boehmite commerciale DISPAL 23N4-80 (Sasol) avec une taille de particule de $50 \mu\text{m}$. Cette boehmite a été déshydratée par calcination à 823 K pendant 3 h.

b) ZSM-5 : Nous avons préparé deux types de ZSM-5, l'une avec un rapport atomique Si/Al de 23, et l'autre un rapport atomique Si/Al de 46. Toutes les deux ont été préparées sous forme sodique (NaZSM-5) suivant une méthode sans ensemencement et sans modèle (SCHNEE *et al.*, 2019). Les réactifs suivants ont été utilisés : de la silice colloïdale LUDOX HS-30 de Sigma Aldrich (30 % en poids de SiO_2 en suspension dans l'eau), numéro CAS 7631-86-9, comme source de silice ; des pastilles de NaOH de VWR Chemicals, numéro CAS 1310-73-2 ; NaAlO_2 de Sigma Aldrich (Al_2O_3 : 50–56 % en poids, Na_2O : 37–45 % en poids), numéro CAS 11138-49-1, comme source d'aluminium ; et de l'eau distillée. La procédure suivante a été la même pour les deux zéolithes. D'un côté, les réactifs NaOH et NaAlO_2 sont dissout dans de l'eau distillée et de l'autre une solution de silice LUDOX est préparée et ajoutée goutte à goutte à la solution de réactifs à température ambiante sous agitation continue, jusqu'à la formation d'un gel. Ce gel est placé à vieillir pendant 24 h à température ambiante sous agitation puis il est transféré dans un autoclave. Cet autoclave

est ensuite placé dans une étuve à 453 K pour une cristallisation pendant 72 heures. Après cette étape, l'autoclave est retiré du four et placé à refroidir à température ambiante. La poudre obtenue est filtrée et lavée à l'eau distillée jusqu'à ce qu'un pH de 7 soit atteint. La poudre est finalement séchée dans un four à 393 K pendant 1 h.

c) Préparation d'extrudés à partir des supports : Les poudres des supports de γ -alumine et de ZSM-5 ont été façonnées en extrudés cylindriques (5 mm de long et 2 mm de large) en utilisant de la boehmite comme liant et en suivant la méthode de préparation de AZZOLINA-JURY (2019). Cette procédure est décrite ci-dessous. Premièrement, les poudres de ZSM-5 ou γ - Al_2O_3 et de boehmite sont mélangées mécaniquement. Un rapport massique zéolithe/boehmite de 7:3 est utilisé. Une quantité d'acide nitrique (65 % en masse, de Sigma Aldrich, numéro CAS 7697-37-2) est diluée dans de l'eau distillée (15 % en poids), et cette solution est lentement ajoutée aux poudres jusqu'à l'obtention d'une pâte. Le rapport massique entre solides et liquides est de 1,3:1. Les extrudés cylindriques sont ensuite fabriqués à l'aide d'une extrudeuse Steel Makin's Professional dont le diamètre est de 2 mm. Enfin, les extrudés de ZSM-5 sont calcinés sous air dans un four à moufle à 873 K pendant 3 heures avec une rampe de chauffage de 3 K/min. Le liant utilisé dans la fabrication des extrudés ZMS-5 (de la boehmite) est transformé en γ - Al_2O_3 lors de l'étape de calcination. Par conséquent, les extrudés de zéolithe contiennent également de l'alumine. Dans le cas du support de γ - Al_2O_3 , les extrudés sont composés uniquement de γ - Al_2O_3 pure après la calcination. La Figure 2.1 (a et b) montre une fraction des extrudés obtenus par cette méthode.

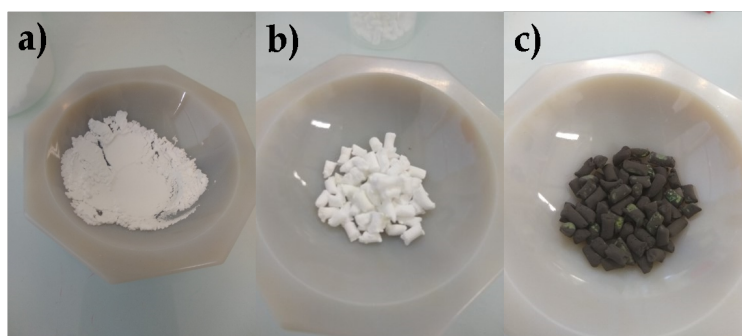


FIGURE 2.1 – Étapes pour la préparation des catalyseurs : a) poudre initiale du support, b) extrudé du support, c) extrudé du support imprégné et calciné (catalyseur)

d) Imprégnation des supports : Du cuivre (10 % en masse) et du zinc (10 % en masse) ont été ajoutés dans les supports d'alumine et de zéolithe par imprégnation humide, qui d'après la littérature est la méthode la plus appropriée pour ce type de catalyseur (cf. section 1.2.4.1). Une solution aqueuse ou organique des ions métalliques est d'abord préparée, et ensuite le support est mis en contact avec cette solution. L'effet capillaire s'occupe de transporter la solution dans les pores du support, permettant leur imprégnation. Pour éliminer les résidus de la solution et les composants volatiles, le support imprégné (nommé cataly-

seur dorénavant) est ensuite séché et calciné. Pour notre cas, le nitrate de cuivre trihydraté, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ de Sigma-Aldrich ($\geq 99\%$), CAS 10031-43-3, et le nitrate de zinc hexahydraté, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ont été utilisés comme précurseurs métalliques. Leurs teneurs ont été calculées en appliquant la formule suivante :

$$\% \text{ wt}_i = \frac{m_i}{m_i + m_j + m_{\text{support}}} \quad (2.1.1)$$

Les indices i et j représentent le cuivre et le zinc respectivement. Des solutions aqueuses avec une concentration en métal de 0,1 M ont été préparées. Les extrudés du support ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ou zéolithe) ont été séchés à 373 K pendant 40 min afin d'éliminer toute eau adsorbée avant de les introduire dans la solution aqueuse. Ensuite, les supports séchés ont été introduits dans la solution aqueuse contenant le métal (ou les métaux) et l'eau de la solution a été éliminée en utilisant un évaporateur rotatif à 353 K sous vide partiel (200 mbar). Finalement, les catalyseurs ont été calcinés sous air à 673 K dans un four à moufle avec une rampe de chauffage de 2 K/min pendant 4 h. La Figure 2.1c montre le résultat final. Le Tableau 2.2 montre une liste détaillée de tous les supports/catalyseurs préparés.

Tableau 2.2 – Caractéristiques et nomenclature des catalyseurs préparés

Support	Rapport molaire Si/Al*	% Cu (% wt)	% Zn (% wt)	Code
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	-	-	-	A
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	-	10	-	Cu/A
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	-	10	10	CuZn/A
ZSM-5	23	-	-	Z23
ZSM-5	23	10	-	Cu/Z23
ZSM-5	23	10	10	CuZn/Z23
ZSM-5	46	-	-	Z46
ZSM-5	46	10	-	Cu/Z46
ZSM-5	46	10	10	CuZn/Z46

* = Déterminé par ICP

2.2 Techniques de caractérisation des catalyseurs

2.2.1 Vérification de la structure par diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est utilisée principalement pour la vérification de la structure des réseaux cristallins d'un échantillon (sous forme de poudre). Il s'agit d'une technique non destructive basée sur les interactions entre un faisceau de rayons X et les plans réticulaires des réseaux cristallins de l'échantillon. Ces interactions provoquent l'apparition de plusieurs phénomènes à l'échelle atomique, tels que l'absorption des rayons, leurs transmission, fluorescence et diffusion. Une fois les plans réticulaires atteints, les directions dans l'espace des rayons X sont modifiées (diffraction), mais seules les directions issues des interférences constructives (appelées pics de diffraction) seront préservées. Ces directions peuvent être suivies par la loi de Bragg :

$$2L_{ir}\sin\theta = n\lambda \quad (2.2.1)$$

Où L_{ir} est la longueur/distance interréticulaire, θ est l'angle d'incidence et de diffraction des rayons X (angle de Bragg), n est un entier (ordre de la réflexion) et λ est la longueur d'onde des rayons X. L'incidence des rayons X sur chaque plan réticulaire, situé à une distance d , entrainera un angle de diffraction différent, ce qui provoquera une réponse caractéristique sous forme de pic de diffraction. Une illustration du principe est montrée sur la Figure 2.2.

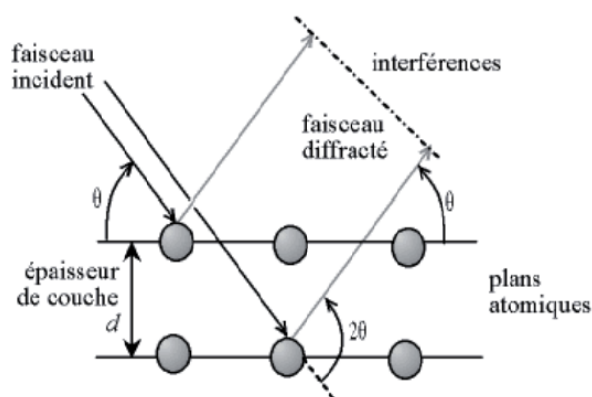


FIGURE 2.2 – Principe de la diffraction des rayons X (SERNA *et al.*, 2014)

Les structures des supports et des catalyseurs ont été vérifiées en utilisant un diffractomètre PANalytical X'Pert PRO avec radiation $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,15418$ nm, 40 mA, 45 kV). Les diffractogrammes ont été enregistrés avec un 2θ (angle de Bragg) entre $5^\circ - 75^\circ$ pour le support et catalyseurs supportés sur $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, et avec un 2θ entre $5^\circ - 60^\circ$ pour les supports et catalyseurs supportés sur les ZSM-5, avec un pas de $0,01673^\circ$ et un temps par pas de 40 s.

Pour le calcul de la taille de particules des oxydes métalliques, nous avons utilisé l'équation de SCHERRER (1912) :

$$\Gamma = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2.2.2)$$

Où Γ représente la taille de la particule [\AA], λ la longueur de l'onde incidente [\AA], β la largeur à mi-hauteur du pic évaluée en *rad*, et finalement θ l'angle de Bragg du pic.

2.2.2 Mesure de la surface BET par physisorption de N_2

L'adsorption physique de N_2 est une technique utilisée pour mesurer la surface spécifique d'un échantillon en appliquant la méthode BET (BRUNAUER *et al.* (1938)). La méthode est basée sur l'hypothèse d'une adsorption des molécules du gaz en plusieurs couches (multi-couche), où chaque couche n'interagit qu'avec la couche qui est au-dessus et/ou en dessous. Pendant l'expérience, une quantité connue d'azote est envoyée vers l'échantillon, et la pression dans la phase gaz est suivie et enregistrée. Cela est réalisé à la température de l'azote liquide (77,36 K), et la quantité de N_2 adsorbée est calculée à partir de l'équation suivante :

$$\frac{P}{V_{ads}(P_{sat} - P)} = \frac{P(\zeta - 1)}{P_{sat}(V_{mono}\zeta)} + \frac{1}{V_{mono}\zeta} \quad (2.2.3)$$

Où P représente la pression partielle de N_2 à l'équilibre, P_{sat} la pression de vapeur saturante de N_2 à la température de l'expérience, V_{ads} le volume de N_2 adsorbé à pression et température standard (STP, 1 bar et 273 K), V_{mono} le volume de N_2 adsorbé à pression et température standard nécessaire pour couvrir une couche de la surface de l'échantillon, et ζ une constante adimensionnelle. L'équation 2.2.3 peut être transformée en l'équation d'une droite de forme $y = ax + b$, où x est représenté par l'expression $\frac{P}{P_0}$. Lorsque nous traçons $y = f(x)$ entre 0,05 et 0,3, une droite est obtenue. La Figure 2.3 montre un exemple de la méthode.

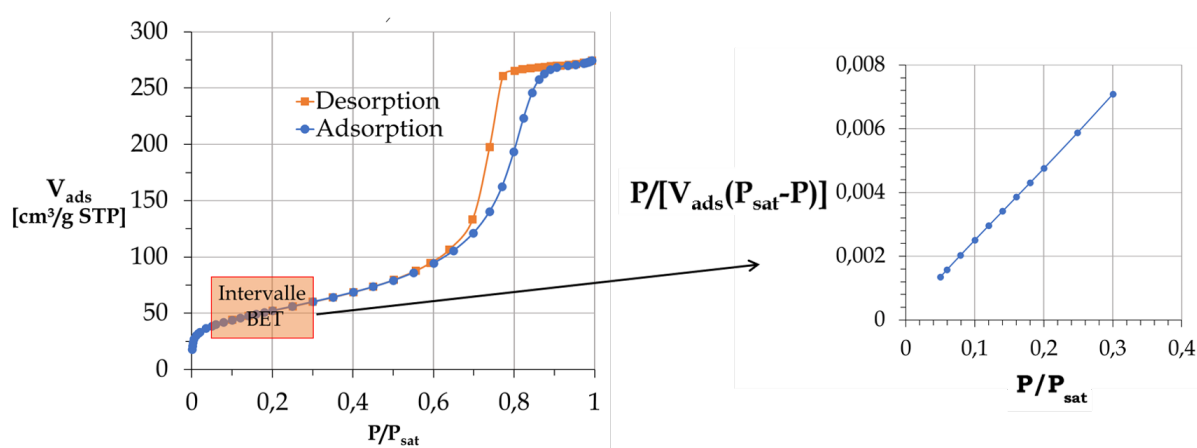


FIGURE 2.3 – Principe de calcul de la surface BET, support $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Les valeurs de **a** et **b** permettent d'obtenir les valeurs de ζ et V_{mono} . À partir des valeurs obtenues de V_{mono} , il est possible de calculer la surface spécifique en appliquant l'équation suivante :

$$SS_{BET} = \frac{AV_{mono} \cdot \mathcal{A}}{m} \quad (2.2.4)$$

Où SS_{BET} représente la surface spécifique BET en m^2/g , \mathcal{A} le nombre d'Avogadro, A l'aire transversale d'une molécule de N_2 (0.162 nm^2) et m la masse de l'échantillon. Pour notre cas, nous avons effectué ces mesures dans un appareil d'adsorption volumétrique Micrometrics Model ASAP 2020. Une masse d'échantillon de 100 mg a été utilisée pour chaque expérience. Avant chaque expérience, les échantillons ont été dégazés à 593 K pendant toute une nuit. La méthode de BJH (BARRETT *et al.*, 1951) a été utilisée pour calculer la distribution de taille et volume de pores, d'après l'équation de Kelvin appliquée à $\frac{P}{P_0} = 0,99$:

$$\left(\frac{d_{pore}}{2} - t \right) = \frac{2\gamma V_{mol,N_2}}{RT \ln\left(\frac{P}{P_0}\right)} \quad (2.2.5)$$

Où d_{pore} représente le diamètre de pore [m], t l'épaisseur totale des couches d'azote adsorbées [m], γ la tension superficielle de l'azote ($8,88 \cdot 10^{-3} \text{ N/m}$) et V_{mol,N_2} le volume molaire d'azote [m^3/mol].

2.2.3 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) *in situ*

La FTIR est une technique utilisée pour identifier les groupes fonctionnels et les types de liaisons chimiques d'un échantillon à travers l'analyse de son spectre d'absorption ou d'émission. Le terme *in situ* est utilisé pour indiquer que l'analyse est faite sur place, exactement à l'endroit où le phénomène d'absorption/émission a lieu. L'échantillon est illuminé par un faisceau de lumière polychromatique (avec une combinaison de fréquences définies), et l'absorption de la lumière par l'échantillon est mesurée dans un intervalle de longueur d'onde prédéfini. La lumière est absorbée si sa longueur d'onde est égale à celle de vibration d'un des groupes fonctionnels/liaisons chimiques présents dans l'échantillon. Un détecteur récupère la lumière qui n'a pas été absorbé par l'échantillon. Le processus est répété en faisant varier la combinaison des fréquences du faisceau, et les données sont enregistrées. Un ordinateur récupère tous les résultats bruts et, par transformée de Fourier, calcule l'absorption de la lumière à chaque longueur d'onde. Dans notre cas, nous avons travaillé avec un spectromètre FTIR NicoletMagna 550 équipé d'un détecteur en tellurure de mercure-cadmium (HgCdTe, *MCT* en anglais) et des fenêtres en KBr. Nos spectres ont été pris entre 4000 et 600 cm^{-1} avec une résolution optique de 4 cm^{-1} . Chaque analyse était composée de 32 scans, et leur moyenne représente le spectre final obtenu. L'appareillage expérimental

est illustré par la Figure 2.4.

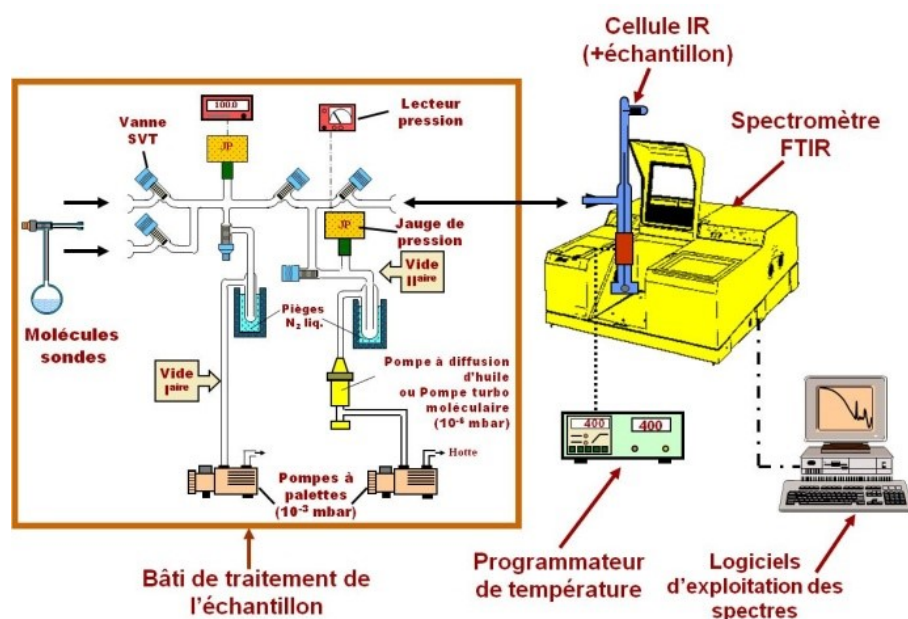


FIGURE 2.4 – Installation expérimentale pour l'analyse infrarouge *in situ*, prise du site web du LCS ENSICAEN

Avant son introduction dans la cellule expérimentale, l'échantillon (précédemment sous forme de poudre) est pressé à $2 \cdot 10^8$ Pa afin de former une pastille d'une surface de 2 cm^2 et une masse de 20 mg. Cette pastille est introduite dans la cellule, et le système est mis sous vide secondaire ($6 \cdot 10^{-4}$ Pa). Par la suite, la pastille est activée par traitement thermique à 623 K pendant 4 h avec une rampe de chauffage de 3 K/min. Cette activation a comme but la désorption de l'eau adsorbée physiquement, ainsi que toute autre impureté. Subséquemment, deux cycles de réduction statique de 30 min avec de l'hydrogène (pour les pastilles contenant des métaux) à 673 K ont lieu. Une pression d'hydrogène de 100 Torr est utilisée pour chaque cycle et les deux cycles sont séparés par une étape de dégazage sous vide secondaire pour éliminer l'eau formée par la réduction des oxydes métalliques. Après la réduction, l'adsorption des molécules-sondes a lieu.

a) Adsorption de pyridine

La pyridine ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) est une molécule chimique utilisée pour la détection et quantification des sites acides de Lewis et Brønsted. C'est une base de Lewis, qui lui confère la possibilité de s'adsorber sur les sites acides de Lewis à travers d'une liaison de coordination ($\text{Py} \cdot \text{BH}_3$)* et sur les sites acides de Brønsted à travers l'ion pyridinium (PyH^+) (PARRY, 1963).

Pour les expériences d'adsorption de pyridine, la cellule est d'abord refroidie à 423 K. Des petites doses ($1,57 \text{ cm}^3$) de pyridine sont envoyées vers la pastille d'échantillon jusqu'à la saturation de sa surface. Une fois la surface de la pastille saturée, les sites acides de Lewis et Brønsted sont quantifiés à partir de leurs bandes infrarouges caractéristiques, situés à 1452 et 1545 cm^{-1} respectivement. Les coefficients d'extinction molaire utilisés pour leurs quantifications sont de $2,22 \text{ cm}/\mu\text{mol}$ et $1,3 \text{ cm}/\mu\text{mol}$ respectivement pour l'alumine (EMEIS, 1993 ; SCHOONHEYDT, 2012), et de $1,7$ et $1,1 \text{ cm}/\mu\text{mol}$ respectivement pour les ZSM-5 (ZHOLOBENKO *et al.*, 2020). Une deuxième partie de l'expérience sert à évaluer la force des sites acides précédemment mentionnés. Pour ce faire, la cellule est mise sous vide partiel à 423 K pendant 15 min et un spectre infrarouge est enregistré. Ensuite, la température est augmentée de 50 K, et un autre spectre est enregistré après 15 min de stabilisation. La procédure est répétée jusqu'à atteindre la température finale d'évaluation, 723 K. La formule utilisée pour calculer la quantité de pyridine adsorbée sur l'échantillon en fonction de l'aire du pic obtenue par intégration des spectres est donnée ci-dessous :

$$\frac{\mu\text{mol}_{\text{pyridine}}}{g_{\text{pastille}}} = \frac{A_{\text{pic}} S_{\text{pastille}}}{\varepsilon_{\text{mol}} m_{\text{pastille}}} \quad (2.2.6)$$

Où A_{pic} représente l'aire du pic intégré [cm^{-1}], S_{pastille} la surface de la pastille [cm^2] et m_{pastille} sa masse [g].

b) Adsorption de monoxyde de carbone

L'adsorption de CO sur une surface métallique est utilisée pour l'identification des états d'oxydation des métaux présents ainsi que pour le calcul de leurs dispersions et la taille de leurs cristaux. Les molécules de CO peuvent interagir avec les électrons de valence d des atomes des métaux ainsi qu'avec les ions permettant l'apparition des bandes IR caractéristiques correspondant aux complexes métal-CO. La fréquence de la vibration d'élongation ν_{CO} de ces complexes dépend de la charge effective de l'adsorbant (PESTRYAKOV *et al.*, 2005).

Pour l'adsorption de CO la cellule est d'abord refroidie à température ambiante (298 K). Des petites doses ($1,57 \text{ cm}^3$) de CO sont envoyées vers la pastille d'échantillon jusqu'à la saturation de sa surface. Des spectres sont pris lors de chaque dosage, et les pics obtenus nous permettent d'identifier et quantifier les espèces précédemment mentionnées. L'aire de ces pics est tracée en fonction de la quantité de CO adsorbée pour pouvoir quantifier les molécules de cuivre présentes sur la surface. La valeur utilisée pour la quantité de CO adsorbée est celle qui correspond à la formation de la première couche de CO sur la surface métallique. En fonction du type de liaison entre les molécules de CO et Cu il est possible d'obtenir le nombre de molécules de cuivre présentes et de calculer la dispersion du métal

selon la formule :

$$D_{Cu} [\%] = \frac{n_{Cu,surface}}{n_{Cu,total}} \times 100 \quad (2.2.7)$$

c) Adsorption de dioxyde de carbone

Le principe, les conditions opératoires et la méthode de calcul des expériences d'adsorption de CO₂ sont les mêmes que celles utilisées avec le monoxyde de carbone. La quantité de CO₂ adsorbée est utilisée comme indicateur de la basicité du matériau analysé.

2.2.4 Réduction à Température Programmée

La Réduction à Température Programmée (TPR en anglais) est une technique de caractérisation des matériaux solides qui permet de déterminer la température de réduction optimale d'un échantillon. Un schéma d'une installation expérimentale de TPR est montré dans la Figure 2.5.

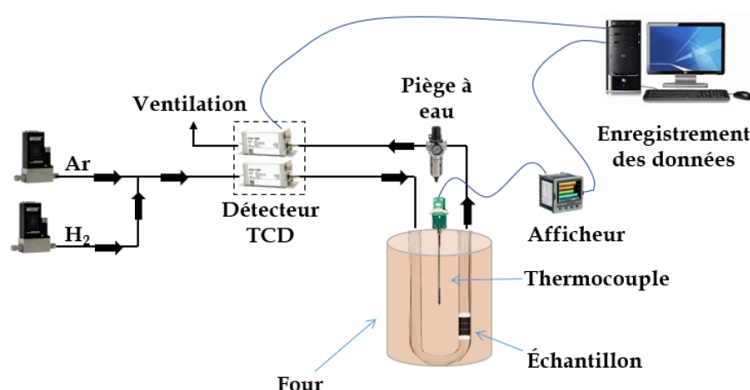


FIGURE 2.5 – Schéma de l'installation expérimentale de réduction à température programmée

L'échantillon (50 mg) est placé dans un tube en quartz en forme de U situé à l'intérieur d'un four. Un débit d'hydrogène dilué dans un gaz inerte (5 % H₂ en N₂) est envoyé vers l'échantillon, qui est maintenue en place avec de la laine de quartz. Un détecteur de conductivité thermique (TCD) permet de suivre l'évolution de la concentration d'hydrogène dans la phase gaz. La température du four est augmentée avec une rampe de chauffage prédéfinie depuis la température ambiante et jusqu'à une température élevée (normalement 1273 K), intervalle où la réduction des métaux présents sur l'échantillon a lieu. La quantité d'hydrogène consommée par l'échantillon est calculée à partir de l'intégration de l'aire sous la courbe d'un graphique du débit d'hydrogène en fonction du temps de réduction.

Il est possible de calculer la quantité de moles de cuivre réduites en supposant le mécanisme de réduction suivant :



Cette quantité, couplée à l'équation suivante, permet de calculer le pourcentage d'espèces de cuivre réduites :

$$\text{Réductibilité [\%]} = \frac{n_{\text{Cu}_{\text{réduits}}}}{n_{\text{Cu}_{\text{totaux}}}} \times 100 \quad (2.2.9)$$

Pour ce faire, nous avons utilisé un appareil Micromeritics AutoChem II, avec des échantillons de 50 mg de catalyseur. L'expérience a été réalisée avec un débit d'hydrogène dilué dans l'argon (5% v/v), avec un débit total de 40 mL/min (STP). Une rampe de chauffage de 10 K/min a été utilisée entre 298 K et 1273 K.

2.2.5 Analyse élémentaire par spectrométrie à plasma à couplage inductif

La spectrométrie à plasma à couplage inductif (ICP, abréviation de *Inductively Coupled Plasma*), est une technique d'analyse qui permet de quantifier la teneur d'un élément inorganique présent dans un échantillon. L'échantillon (sous forme de solide) est d'abord dissout dans un acide fort et ensuite injecté sous forme d'un fin aérosol dans un plasma d'argon, qui est placé à très hautes températures. Les phénomènes d'ionisation et de séparation des éléments qui y ont lieu permettent de caractériser et de détecter les éléments présents dans l'échantillon.

Cette technique a été utilisée pour déterminer les teneurs en métaux des catalyseurs préparés. Pour l'analyse, 50 mg de catalyseur ont été pesés et introduits dans un flacon en PTFE. Ensuite, 0,5 mL d'eau régale ($\text{HNO}_3 + 3\text{HCl}$) et 5 mL d'acide fluorhydrique ont été ajoutés à la bouteille qui, par la suite, a été placée au four à 383 K pendant 1 heure. Après cela, 100 mL d'eau distillée et 2 g d'acide borique ont été ajoutés à la bouteille et cette solution a été maintenue sous agitation continue pendant la nuit afin de neutraliser l'acide fluorhydrique. Finalement, la solution a été filtrée et analysée par ICP.

2.2.6 Mesure de la taille et morphologie des catalyseurs par microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique permettant d'obtenir des images en haute résolution de la surface d'un échantillon. À travers ces images il est possible d'examiner la taille et morphologie des particules présentes dans l'échantillon. Pour ce faire, un faisceau d'électrons est utilisé pour balayer la surface de l'échantillon à analyser. Cette surface réémet certaines particules qui vont être analysées et qui permettront de

reconstruire une image en trois dimensions de la surface de l'échantillon.

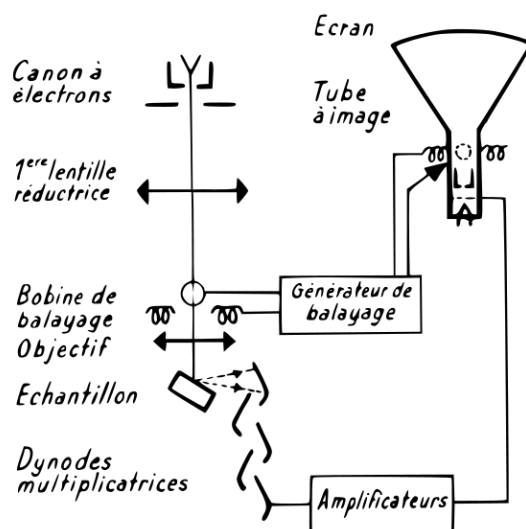


FIGURE 2.6 – Principe de fonctionnement du MEB

La figure 2.6 montre le principe de fonctionnement de la technique. Tout d'abord, le faisceau d'électrons est projeté sur l'échantillon à analyser. L'interaction entre ce faisceau et l'échantillon génère des électrons secondaires qui sont dirigés vers un détecteur qui amplifie leurs signaux. Les signaux correspondent aux points d'impact des électrons sur la surface de l'échantillon, et leurs intensités dépendent de la topographie et de la nature de l'échantillon à ces points. Le traitement de ces signaux permet d'obtenir la cartographie de la zone balayée par le faisceau. Pour cette étude nous avons utilisé un microscope électronique Philips XL-30 avec une tension d'accélération de 30 kV.

2.2.7 Mesure de la permittivité diélectrique

La permittivité diélectrique d'un matériau est une propriété physique qui caractérise sa réponse à l'application d'un champ électrique. C'est une grandeur complexe. La partie réelle est liée à la capacité du matériau à stocker l'énergie lorsqu'il est soumis à un champ électrique externe (ϵ'_r), et la partie imaginaire traduit la capacité du matériau à dissiper l'énergie sous forme de chaleur (ϵ''_r). Les deux composantes dépendent de la température et de la fréquence. Pour un échantillon, cette permittivité complexe peut être mesurée par deux techniques : la méthode des petites perturbations en cavité résonante ou la méthode de réflexion. La première est généralement utilisée pour mesurer les permittivités à une fréquence donnée en fonction de la température et a été développée au LSPC spécifiquement pour les fréquences micro-ondes. Sa description détaillée est reportée dans POLAERT *et al.* (2015). La deuxième permet la caractérisation précise des solides dans un large domaine de fréquences. Les permittivités complexes de nos catalyseurs ont été mesurées par

la technique en réflexion, comme décrite par LEGRAS *et al.* (2011) et POLAERT *et al.* (2017). À partir des résultats obtenus, les constantes diélectriques statiques et infinies ainsi que la conductivité électrique ont été estimées par identification paramétrique à l'aide du modèle de Debye modifié (AZZOLINA JURY *et al.*, 2013; LEGRAS *et al.*, 2011) :

$$\varepsilon_r' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_{stat_1} - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau_1^2} + \frac{\varepsilon_{stat_2} - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau_2^2} \quad (2.2.10)$$

$$\varepsilon_r'' = \frac{\sigma}{\omega \varepsilon_0} + \frac{(\varepsilon_{stat_1} - \varepsilon_\infty) \omega \tau_1}{1 + \omega^2 \tau_1^2} + \frac{(\varepsilon_{stat_2} - \varepsilon_\infty) \omega \tau_2}{1 + \omega^2 \tau_2^2} \quad (2.2.11)$$

Où ω [rad/s] est la pulsation de l'onde ($\omega = 2\pi f$, f est la fréquence), ε_∞ est la permittivité à fréquence infinie, ε_{stat} est la permittivité statique, τ [s] est le temps de relaxation ($\tau = 1/2\pi f$) et σ [S/m] est la conductivité électrique. La permittivité électrique est mesurée en F/m. La Figure 2.7 illustre l'appareillage expérimental utilisé.

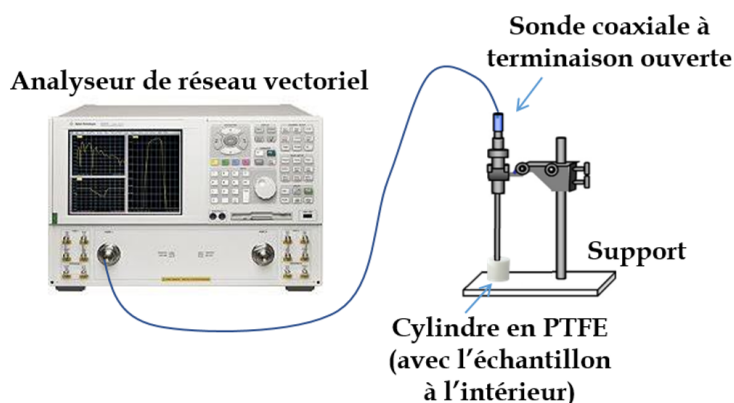


FIGURE 2.7 – Schéma de l'installation expérimentale pour la mesure des propriétés diélectriques

Avant chaque mesure, l'échantillon a été tamisé afin d'avoir une granulométrie inférieure à 100 μm . Ensuite, il a été compacté manuellement dans le cylindre en PTFE (20 mm de haut et 20 mm de large). Les données de permittivité complexes ont été acquises dans la gamme des micro-ondes entre 0,5 et 20 GHz à l'aide de l'analyseur de réseau vectoriel (ARV) Agilent 2-PortPNA-L de la série 5230A connecté à une sonde coaxiale (à terminaison ouverte) à haute température. Les mesures de permittivité complexes ont été faites à température ambiante et répétées trois fois pour chaque échantillon.

2.3 Description des installations expérimentales d'hydrogénéation

2.3.1 Installation à pression atmosphérique

2.3.1.1 Sous chauffage classique

La Figure 2.8 montre l'installation expérimentale utilisée pour les expériences d'hydrogénéation de CO_2 sous chauffage conventionnel à pression atmosphérique au LCS de l'ENSI Caen. Un débit total de 40 mL/min (STP) composé de 7,5% de CO_2 (Linde 4,5, pureté $\geq 99,995$ % en volume), 22,5% de H_2 (Linde 5,0, pureté $\geq 99,999$ % en volume) et 70% d'Ar (Linde 4,5, pureté $\geq 99,995$ % en volume) a été utilisé lors des manipulations. Ces débits ont été régulés par des débitmètres massiques. Le réacteur était en verre, de diamètre extérieur de 1,3 cm, de diamètre intérieur de 1,0 cm et de longueur de 13 cm. Ce réacteur a été placé à l'intérieur d'un four afin de pouvoir modifier la température de réaction. Des tests catalytiques à sept températures différentes ont été effectués : 298, 348, 423, 473, 523, 573 et 623 K. Une rampe de chauffage de 3 K/min a été utilisée pour modifier la température de réaction. Le courant de gaz en sortie du réacteur a été chauffé à 393 K pour éviter la condensation des produits avant leur analyse (lignes rouges dans le schéma). Après réaction, le courant a été envoyé vers deux appareils d'analyse pour l'identification et quantification des produits : un spectromètre Bruker Vertex 80 v FTIR et un spectromètre de masse quadripolaire (Pfeiffer Omnistar GSD 301, avec une température de chambre de 393 K). La résolution optique du spectromètre Bruker est de $0,2 \text{ cm}^{-1}$, et les spectres étaient pris entre 4000 et 600 cm^{-1} . Chaque spectre obtenu a été le résultat d'une moyenne de 16 scans.

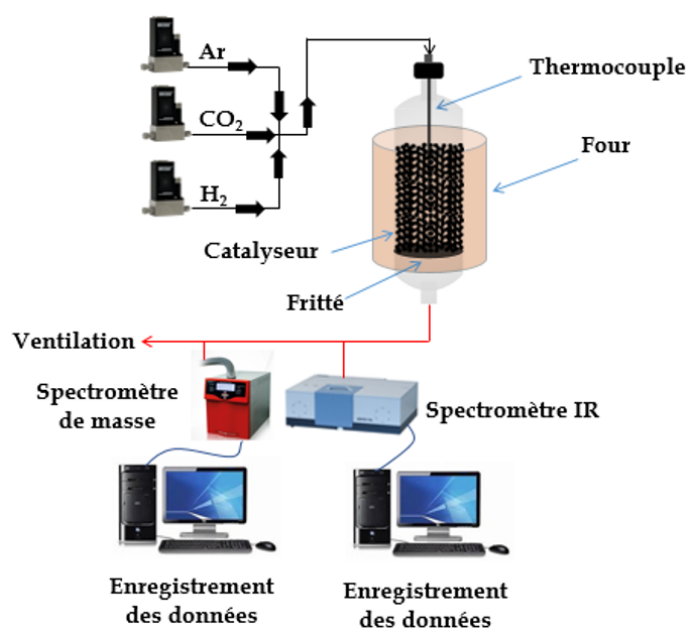


FIGURE 2.8 – Installation expérimentale d'hydrogénation de CO_2 sous chauffage conventionnel à pression atmosphérique

Pour les tests catalytiques sous chauffage conventionnel les particules de catalyseur ont été broyées à une taille comprise entre 400 et 800 μm . La masse de catalyseur utilisée a été de 2 g, et la hauteur du lit égale à 3 cm pour tous les cas. Le lit catalytique a été maintenu en place par un fritté en verre d'une porosité égale à 0,35. Un thermocouple type K (1,0 mm de diamètre) a été placé à l'intérieur du lit catalytique pour mesurer la température en son centre pendant la réaction. Avant chaque test catalytique, les catalyseurs ont été réduits in-situ à 673 K jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de consommation d'hydrogène (suivie par GC-MS). La conversion des réactifs (CO_2 et H_2), leurs sélectivités envers les produits formés (CH_3OH , CO et H_2O) et les rendements ont été calculés d'après les équations suivantes :

$$X_{\text{réactif}} [\%] = \frac{F_{\text{réactif}}^0 - F_{\text{sortie,réactif}}}{F_{\text{réactif}}^0} \times 100 \quad (2.3.1)$$

$$S_{\text{produit}} [\%] = \frac{F_{\text{sortie,produit}}}{F_{\text{réactif}}^0 - F_{\text{sortie,réactif}}} \times 100 \quad (2.3.2)$$

$$Y_{\text{produit}} [\%] = \frac{F_{\text{sortie,produit}}}{F_{\text{réactif}}^0} \times 100 \quad (2.3.3)$$

Les vitesses spatiales horaires (par unité de masse et par unité de volume) ont été calculées comme suit :

$$WHSV [L/g_{\text{cat}}h] = \frac{\dot{V}^0}{m_{\text{catalyseur}}} \quad (2.3.4)$$

$$GHSV [h^{-1}] = \frac{\dot{V}^0}{V_{lit\ catalytique}} \quad (2.3.5)$$

2.3.1.2 Installation sous plasma à DBD

L'installation pour les expériences d'hydrogénation de CO_2 sous plasma à DBD a été celle utilisée sous chauffage conventionnel (au LCS de l'ENSI Caen) avec quelques modifications. L'installation modifiée est illustrée par la Figure 2.9. Le même réacteur qu'auparavant a été utilisé, ainsi que les mêmes débitmètres et appareils d'analyses. Pour la génération de la décharge du plasma, un générateur de basse fréquence (FI5350GA) couplé à un amplificateur d'état solide (modèle Trek 20/20 C) a été utilisé. La décharge plasma a eu lieu entre deux électrodes : l'une en fer (de 0,5 cm de diamètre) placée au centre du réacteur, appelée électrode de haute tension, et l'autre un cylindre creux en cuivre (d'une longueur de 9 cm) enveloppant le réacteur en verre, appelée électrode de masse. La distance entre les électrodes est égale à 4,0 mm.

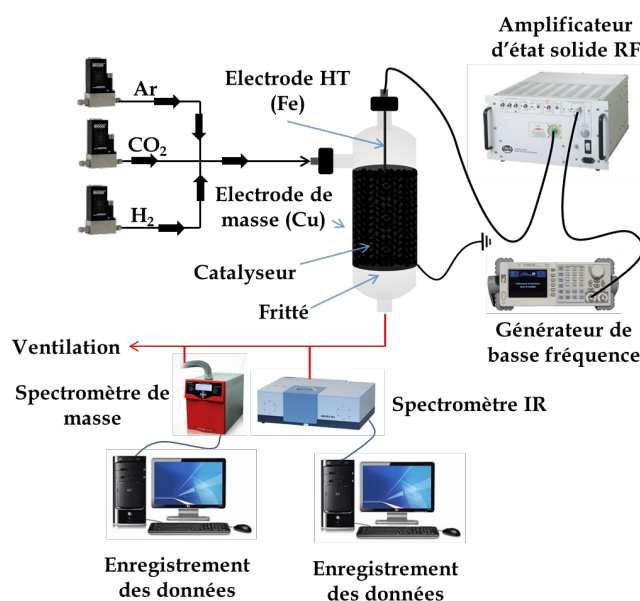


FIGURE 2.9 – Schéma de l'installation expérimentale d'hydrogénation de CO_2 sous plasma à DBD à pression atmosphérique

Une onde sinusoïdale de tension de 10 kV (crête à crête) et une fréquence de 9 kHz ont été utilisées lors des tests catalytiques. Le débit total des réactifs a été réglé à 80 mL/min (STP) composé de 3,75% de CO_2 , 11,25% de H_2 et 85% d'Ar. Le volume d'argon dans la phase gaz a dû être augmenté par rapport aux expériences sous chauffage conventionnel pour assurer une meilleure stabilité du plasma. La masse de catalyseur a été de 2 g, et la hauteur du lit égale à 4 cm dans tous les cas. Avant chaque test catalytique, les catalyseurs ont été réduits à 673 K dans un four à part jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de consommation d'hydrogène (suivie par GC-MS).

2.3.2 Installation à pression modérée

Pour les tests catalytiques à pression modérée, une installation en acier inoxydable dont le schéma est montré sur la Figure 2.10 a été utilisée au LSPC de l'INSA Rouen.

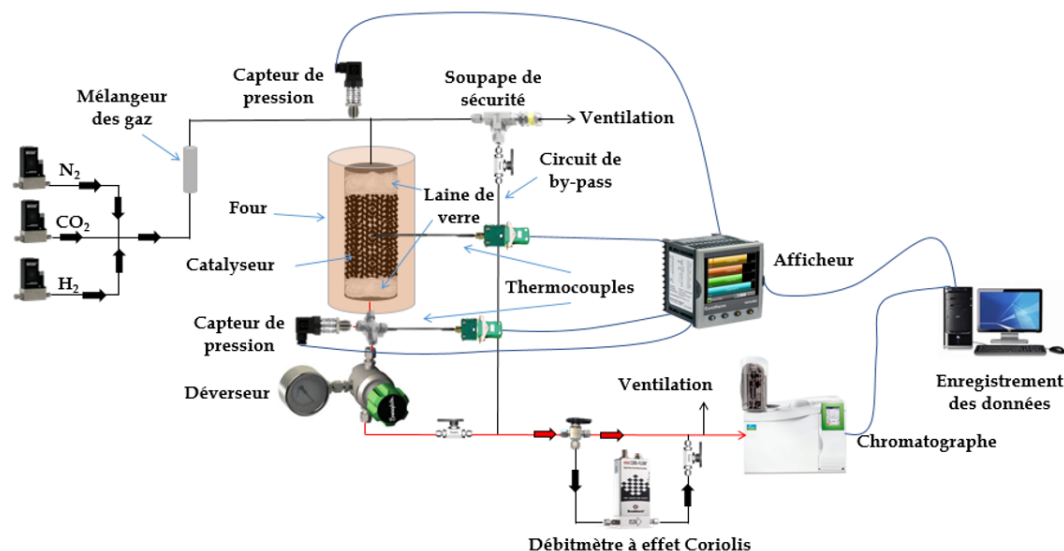


FIGURE 2.10 – Installation expérimentale d'hydrogénation de CO₂ sous chauffage conventionnel à pression modérée

Les débits des réactifs, qui sont le CO₂ (Linde 4,5, pureté $\geq 99,995$ % en volume) et l'H₂ (Linde 5,0, pureté $\geq 99,999$ % en volume), et l'étalon interne N₂ (Linde LASPUR, pureté $\geq 99,999$ % en volume) ont été réglés par des débitmètres massiques. Le débit total a traversé un mélangeur avant d'entrer dans le réacteur. Le réacteur, de 20 cm de longueur et 4 mm de diamètre interne, a été placé à l'intérieur d'un four. Le lit catalytique a été maintenu en place entre deux lits de laine de verre. Un thermocouple type K (1,0 mm de diamètre) a été placé au centre du lit et a permis de suivre la température lors de la réaction. La pression a été maintenue dans le système grâce à un déverseur positionné en sortie du réacteur. Une soupape de sécurité a été placée en amont du réacteur comme mesure de prévention contre d'éventuelles surpressions. Un circuit de by-pass du réacteur a été utilisé lors des étalonnages des débitmètres et du chromatographe. Le courant de gaz en sortie du réacteur a été chauffé à 413 K avec un cordon chauffant pour éviter la condensation des produits (lignes rouges dans le schéma). Le débitmètre massique à effet Coriolis (Bronkhorst ML120) placé en dehors du circuit chauffé a permis de quantifier le débit de réactifs, mais seulement avant le démarrage de la réaction. Le calcul du débit de gaz en sortie a été fait à partir de l'analyse chromatographique et de l'étalon interne en se basant sur le débit d'azote envoyé avant réaction, selon l'équation suivante :

$$F_{total,sortie} = \frac{\dot{m}_{N_2}^0 / M_{N_2}}{y_{N_2,sortie}} \quad (2.3.6)$$

Où F représente le débit molaire [mol/h], \dot{m}^0 le débit massique à l'entrée [g/h], M la masse molaire [g/mol] et y la fraction molaire.

Avant chaque série de tests catalytiques, l'étanchéité de l'installation a été vérifiée. Pour ce faire, l'installation a été pressurisée à 37 bar avec de l'hydrogène pur, les vannes de sortie fermées, et l'évolution de la pression dans l'installation a été suivie pendant quelques heures. Si aucune fuite n'a été détectée, les tests catalytiques ont été lancés. Les tests catalytiques ont été menés à trois pressions différentes : 26, 31 et 36 bar, et les températures du four ont été variées entre 423 et 623 K. Avant chaque test catalytique, les catalyseurs ont été réduits in-situ à 673 K jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de consommation d'hydrogène (suivie par GC-TCD). Les débits des réactifs, les masses et taille de particules des catalyseurs ont été variés lors des expériences, et seront discutés en détail dans le chapitre de résultats expérimentaux (Chapitre 3). Le mélange de gaz de sortie a été analysé avec un chromatographe Perkin Elmer Clarus 590 équipé de deux détecteurs (FID et TCD), deux colonnes Hayesep Q et un tamis moléculaire Molesieve 5A. Les données de pression et température ont été enregistrées lors des tests catalytiques.

2.4 Conclusion

Après l'introduction aux techniques de caractérisation et la présentation des installations expérimentales, les chapitres suivants aborderont directement les résultats des tests catalytiques. Ils seront menés avec les catalyseurs préparés tels que décrits dans ce chapitre. Les résultats issus des différentes techniques de caractérisation seront présentés dans les chapitres suivants, et permettront d'expliquer les phénomènes et tendances observés lors des tests catalytiques.

Chapitre 3

Tests catalytiques en procédé conventionnel et modélisation cinétique

Dans ce chapitre, les catalyseurs préparés au Chapitre 2 vont être testés afin d'étudier leur comportement vis-à-vis de la conversion du CO_2 et de la sélectivité en méthanol. Tout d'abord, les propriétés physicochimiques des catalyseurs sont étudiées à l'aide des techniques de caractérisation décrites dans le Chapitre 2. Cela permettra principalement de valider les techniques de préparation utilisées, ainsi que d'avoir une meilleure compréhension de l'état et distribution des espèces métalliques présentes sur les surfaces des catalyseurs.

Parmi les catalyseurs testés, le plus performant sera choisi pour mener une étude cinétique complète. Pour ceci, une étude préliminaire sur l'effet de la vitesse spatiale et sur les limitations à la diffusion de matière et énergie est d'abord menée. Ensuite, les effets de la température, la pression et le rapport molaire H_2/CO_2 sur la conversion du CO_2 et le rendement en méthanol sont discutés. À partir de ces résultats, un modèle cinétique est proposé et résolu sur MatLAB. Les paramètres cinétiques obtenus sont finalement soumis à une analyse de sensibilité afin d'identifier leur influence et pertinence sur la fonction objectif.

3.1 Caractérisation préliminaire des catalyseurs

3.1.1 Diffraction à rayons X et MEB

Les profils XRD des catalyseurs supportés sur la γ -Al₂O₃ et sur les zéolithes préparées sont présentés sur la Figure 3.1. La transformation de la boehmite en γ -Al₂O₃ y est vérifiée. Les pics caractéristiques de γ -Al₂O₃ apparaissant à 39,5 ° (311) ; 46,3 ° (400) et 67,5 ° (440) (AZZOLINA-JURY, 2019) peuvent être observés sur la Figure 3.1a. L'addition de cuivre à ce matériau est confirmée par la présence de nouveaux pics situés à 35,2 ° ; 38,7 ° et 48,1 ° en accord avec la littérature (JEONG *et al.*, 2012). L'addition de l'oxyde de zinc sur la γ -Al₂O₃ n'a été mise en évidence que par un petit pic à 53,8 °. Il convient de noter que la structure des catalyseurs d'alumine sous forme de poudre ou d'extrudés ne présente aucune différence, soulignant le succès de la technique de préparation employée.

Les structures des ZSM-5 avec un rapport molaire Si/Al de 23 et 46 sont confirmées par l'observation de leurs pics caractéristiques à 7,8° ; 8,9° ; 22,2° ; 23,8° ; 24,9° ; 26,8° ; 30,1° et 45,5° (AYODELE *et al.*, 2017) (Figure 3.1 b et c). L'addition de cuivre sur les zéolithes est mise en évidence par les pics situés à 35,6° (-111/002) ; 38,8° (111) et 48,7° (AKGUL *et al.*, 2014 ; AYODELE *et al.*, 2017 ; ETHIRAJ *et al.*, 2012). Finalement, la présence de ZnO sur les zéolithes est confirmée par les pics situés à 31,2° ; 34,4° ; 36,3° et 56,7°, en accord avec la littérature (W. LI *et al.*, 2018). L'intensité des pics de XRD des zéolithes diminue légèrement après la préparation des extrudés, certainement à cause du besoin d'utiliser un liant pour leur préparation (ayant d'extrudés composés donc d'un mélange zéolithe-liant). Étant donné que l'intensité des pics d'alumine (ce qui devient le liant boehmite après calcination) est inférieure à celles des pics des zéolithes, il est donc normal que l'intensité de leur mélange soit inférieure à celle des poudres pures de zéolithes.

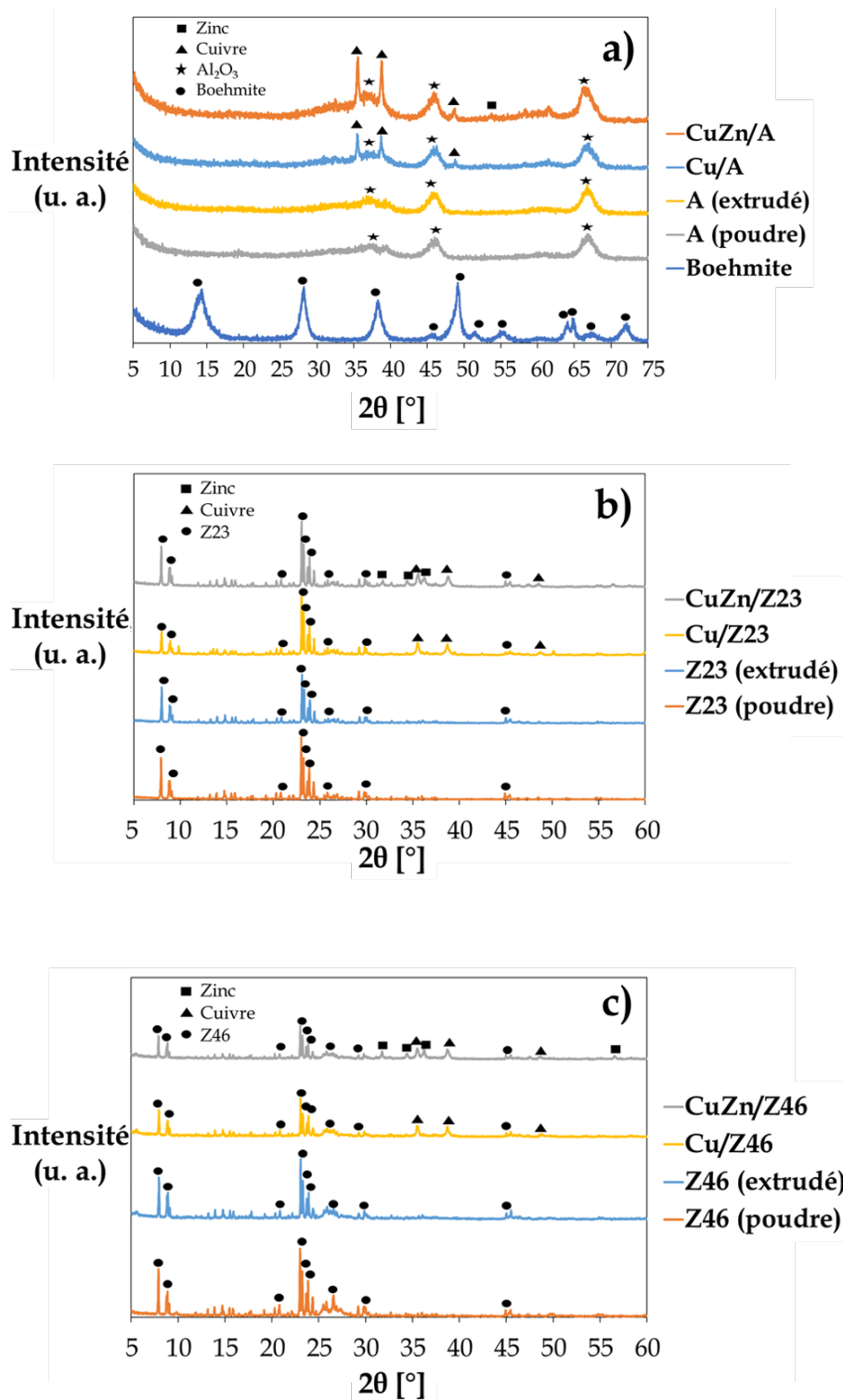
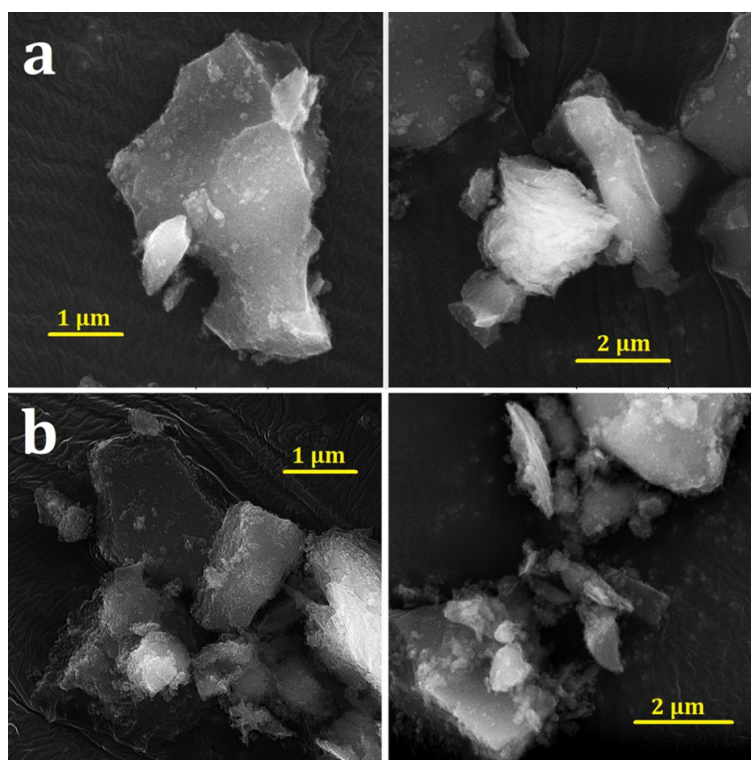


FIGURE 3.1 – Diagramme de DRX des supports et catalyseurs : a) γ -Al₂O₃ ; b) Z23 ; c) Z46

Les images de MEB révèlent une distribution granulométrique assez étroite pour les catalyseurs à base d'alumine, entre 2 et 5 μm . Les catalyseurs supportés sur les zéolithes présentent quant à eux une distribution granulométrique plus large entre 0,04 et 3 μm (Figure 3.2).

FIGURE 3.2 – Images MEB des supports catalytiques : a) γ -Al₂O₃ ; b) Z23

3.1.2 Propriétés structurales

Les propriétés texturales de tous les supports et les catalyseurs préparés sont présentées dans le Tableau 3.1.

Tableau 3.1 – Propriétés structurales des catalyseurs et supports préparés

Catalyseur	Surface de micro-pores [m ² /g]	Surface de meso-pores [m ² /g]	Surface totale [m ² /g]	Volume total de pores [cm ³ /g]	Taille moyenne de pores [nm]	Teneur en Al ₂ O ₃ [% wt]
A	0	190	190	0,43	12,3	
Cu/A	0	164	164	0,38	10,4	100
CuZn/A	0	143	143	0,32	9,7	
Z23	146	99	245	0,27	7,3	
Cu/Z23	128	64	192	0,22	6,9	17
CuZn/Z23	125	60	185	0,20	6,1	
Z46	85	79	164	0,20	8,2	
Cu/Z46	82	76	158	0,19	7,2	25
CuZn/Z46	66	62	128	0,16	6,8	

Le support Z23 présente la surface totale la plus élevée, suivi du support d'alumine. La surface la plus basse est celle du support Z46, soulignant la limitation de la méthode de préparation utilisée (sans agent structurant). Il semblerait qu'un agent structurant soit nécessaire afin d'obtenir une bonne surface spécifique pour les zéolites à rapport molaire Si/Al élevé. En ce qui concerne les catalyseurs, l'introduction de cuivre aux supports réduit

la surface spécifique totale des catalyseurs. Le volume total des pores et la taille moyenne des pores de tous les supports ont aussi diminué après l'introduction des métaux, mettant en évidence un blocage partiel des pores des supports. Les mêmes tendances sont maintenues après l'ajout de ZnO. La dernière colonne du Tableau 3.1 présente la teneur en alumine des extrudés des supports, calculée à partir de la différence entre la quantité d'alumine présente dans les poudres pures des supports et leurs extrudés respectifs (avec le liant) par analyse ICP. Elle est de 100 % pour les extrudés en alumine pur, puisque le liant redevient de l'alumine une fois calciné. Pour les zéolithes cependant, et bien que l'on ait utilisé la même méthode de préparation, la teneur finale en alumine des extrudés est différente entre les deux. Au vu des faibles quantités de supports préparées, cette différence peut avoir eu son origine dans des petites pertes de matière durant les différentes étapes d'extrusion, filtrage et/ou séchage des poudres.

3.1.3 Température à réduction programmée

Les profils TPR de tous les catalyseurs sont montrés dans la Figure 3.3. Afin de comprendre l'effet du support sur la réductibilité des catalyseurs, les catalyseurs monométalliques sont d'abord comparés (Figure 3.3a). Pour tous les catalyseurs, les pics de réduction trouvés entre 500 et 600 K ont été identifiés par déconvolution. Dans le cas du support d'alumine (Cu/A), la réduction de CuO présente deux pics, situés à 503,2 et 543,3 K. Ces pics de réduction peuvent être attribués à la réduction progressive de CuO en Cu₂O (Cu²⁺ en Cu⁺) suivie de la réduction du Cu₂O en cuivre métallique (Cu⁺ en Cu⁰) respectivement (BOUMAZA *et al.*, 2010 ; NATESAKHAWAT *et al.*, 2012). Dans le cas des supports zéolithiques, un large pic de réduction avec un petit épaulement est observé à 580,5 K. Ce pic est la contribution de deux pics de réduction : les uns à 544,1 et 580,5 K pour le Cu/Z23 et les autres à 541,9 et 580,5 K pour le Cu/Z46. Les pics autour de 540–545 K sont attribués à la réduction de Cu²⁺ en Cu⁺ sur les zéolithes (KUBO *et al.*, 2015). Les pics à 580,5 K sont attribués à la réduction de Cu⁺ en Cu⁰, tel que fait pour l'alumine. Des pics supplémentaires sont constatés pour les zéolithes entre 746 et 930 K. D'après la littérature, ils peuvent correspondre autant à la réduction des espèces isolées de Cu²⁺ (loin du sein ou "bulk" d'espèces) en Cu⁰ (KUBO *et al.*, 2015 ; T. ZHANG *et al.*, 2016) qu'aux espèces spinelles CuAl₂O₄ (GESMANEE *et al.*, 2017) issues du liant calciné.

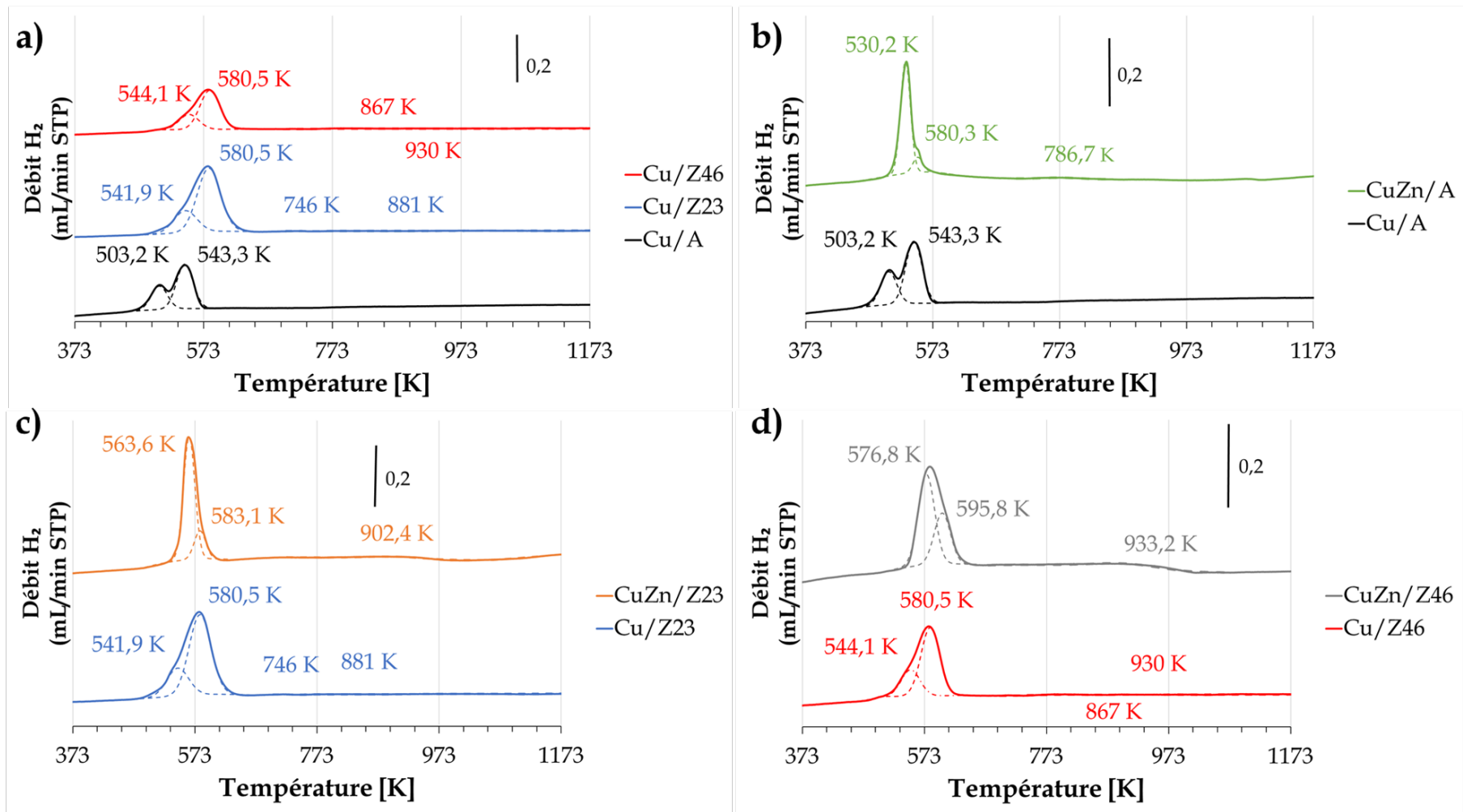


FIGURE 3.3 – Profils TPR des catalyseurs

D'après les résultats du paragraphe précédent, des températures plus basses sont nécessaires pour la réduction du Cu^{2+} en Cu^0 dans le cas du support d'alumine. Selon la littérature, deux causes peuvent être à l'origine de ce comportement : une interaction métal-support plus faible pour le cas du support d'alumine, ou une réduction plus élevée de nanoparticules de CuO de petite taille bien dispersées sur le support (HAJDUK *et al.*, 2017). Cependant, ces températures plus basses n'indiquent pas forcément une meilleure réductibilité des espèces métalliques présentes sur la surface catalytique. Il est possible, par exemple, que même si les températures de réduction sont plus basses pour le Cu/A , le nombre total d'espèces de cuivre réduites soit inférieur aux $\text{Cu}/\text{Z23}$ et $\text{Cu}/\text{Z46}$. Pour mieux analyser cela, les réductibilités des catalyseurs (calculées selon l'équation 2.2.9) ainsi que leurs teneurs en cuivre (et zinc) obtenues par ICP sont montrées dans le Tableau 3.2.

Tableau 3.2 – Teneur en métal et réductibilité des catalyseurs

Catalyseur	Teneur en Cu [% wt]	Teneur en Zn [% wt]	Réductibilité du Cu [%]	Rapport $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$
Cu/A	8,5	-	71,2	0,5
CuZn/A	7,8	7,1	75,6	6,7
$\text{Cu}/\text{Z23}$	9,8	-	98,1	0,3
$\text{CuZn}/\text{Z23}$	10,0	10,0	79,5	4,9
$\text{Cu}/\text{Z46}$	6,5	-	91,4	0,3
$\text{CuZn}/\text{Z46}$	7,8	7,7	96,8	1,2

Selon le Tableau 3.2, une réductibilité du cuivre plus élevée est obtenue dans le cas des catalyseurs $\text{Cu}/\text{Z23}$ et $\text{Cu}/\text{Z46}$, indiquant une éventuelle dispersion plus élevée des nanoparticules de cuivre par rapport au Cu/A . Par conséquent, la baisse dans la température de réduction pour les particules de CuO constatée sur la Figure 3.3a pour le Cu/A ne peut pas être attribuée à cette cause. Par élimination entre les deux causes connues, il semblerait qu'une interaction plus faible entre le CuO et le support alumine serait la responsable du comportement observé. Cela peut être confirmé en regardant le rapport des espèces $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ présentes avant réduction. Ce rapport a été estimé en divisant les aires des deux pics de réduction trouvés par TPR, en supposant les réactions $2\text{CuO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ et $\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{Cu}^0 + \text{H}_2\text{O}$ respectivement. Il a été de 0,5 et 0,3 pour les supports d'alumine et de zéolithe respectivement. Les espèces de Cu^{2+} sont donc plus faciles à réduire sur le support d'alumine que sur les supports de zéolithe, un fait que nous attribuons donc à cette interaction plus faible entre le CuO et ce support.

L'effet de l'ajout de ZnO est étudié à l'aide des Figures 3.3b, c et d. Lorsque le ZnO est ajouté, les températures et les aires des deux pics de réduction de CuO sont modifiées. Pour tous les catalyseurs, ces deux pics sont déplacés vers des températures plus élevées. De plus, la présence de nouveaux pics de réduction est observée sur les Figures 3.3b, 3.3c et 3.3d

pour tous les catalyseurs avec du ZnO. Ces pics à hautes températures, situés à 786,7 , 902,4 et 933,2 pour le CuZn/A, le CuZn/Z23 et le CuZn/Z46 respectivement, sont attribués à la réduction des spinelles mixtes CuAl_2O_4 et ZnAl_2O_4 (BOUMAZA *et al.*, 2010). Ces nouveaux pics sont accompagnés par la disparition des quelques-uns des anciens pics trouvés à hautes températures pour le Cu/Z23 et Cu/Z46 (à 746 et 867 K respectivement). La teneur plus importante en cuivre des catalyseurs bimétalliques semble avoir modifié la distribution des espèces de cuivre sur la surface catalytique, réduisant à un nombre non-détectable les espèces lointaines du sein, qui sont responsables de l'apparition de ces deux pics.

Après l'addition de ZnO, le rapport $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ se trouve considérablement modifié pour tous les catalyseurs. La présence d'espèces plus facilement réductibles Cu^{2+} augmente, indiquant que l'addition de ZnO a réduit leurs interactions avec les supports. Comme discuté dans la section 1.2.1.2, la littérature reporte aussi que l'addition de ZnO aux catalyseurs à base de cuivre augmente la réductibilité de ce dernier. Cette tendance a été constatée pour les catalyseurs CuZn/A et CuZn/Z46, où la réductibilité du cuivre a augmenté de 4,4 et 5,4 points respectivement. Néanmoins, la réductibilité du cuivre a diminué de 26,1 points dans le cas du catalyseur CuZn/Z23. La forte teneur totale en métal du CuZn/Z23 comparé aux deux autres pourrait en être la cause (Tableau 3.2). La présence d'un nombre supérieur de particules métalliques pourrait limiter leur accès au moment de la réduction. Cela implique l'existence d'une teneur (ou charge) métallique totale optimale, au-delà de laquelle la présence de particules métalliques impacte négativement la réductibilité du métal actif. Nos résultats suggèrent que le ZnO ne peut améliorer la réductibilité du Cu sur nos supports que si la teneur totale en métal reste inférieure à 16 % en poids.

L'ensemble des résultats présentés dans cette section nous permettent de conclure que les catalyseurs préparés ont tous la structure attendue et que les métaux ont bien été incorporés. Le cuivre se trouve sous plusieurs formes (principalement Cu^0 mais aussi Cu^+ et Cu^{2+}) ce qui semble propice à la synthèse du méthanol. De plus, l'addition de Zn promeut une meilleure réductibilité des espèces de cuivre par modification du mécanisme de réduction. Nous pouvons donc passer à la comparaison de leurs performances grâce à des tests catalytiques.

3.2 Résultats expérimentaux

3.2.1 Performance des catalyseurs monométalliques

La Figure 3.4 montre les conversions du CO_2 et les sélectivités en méthanol obtenues expérimentalement avec les catalyseurs monométalliques. Ces tests ont été menés à 36 bar entre 473 et 598 K, pour une masse de catalyseur de 400 mg et une vitesse spatiale massique de 15 $\text{L/g}_{\text{cat}}/\text{h}$. L'alimentation a été composée de N_2 , H_2 et CO_2 avec un rapport molaire 4/27/9 respectivement.

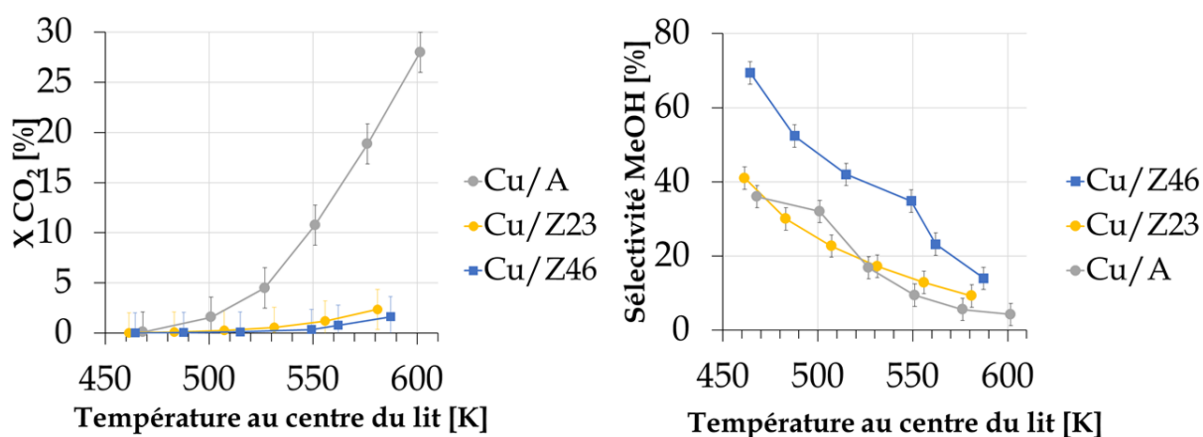


FIGURE 3.4 – Conversion du CO_2 et sélectivité en méthanol des catalyseurs monométalliques, 400 mg de catalyseur, $d_p \leq 90 \mu\text{m}$, $\text{N}_2/\text{H}_2/\text{CO}_2 = 4/27/9$, $P = 36 \text{ bar}$, $\text{WHSV} = 15 \text{ L/g}_{\text{cat}}/\text{h}$

Le Cu/A montre une conversion du CO_2 très supérieure à celles des zéolithes, dont les conversions sont très similaires ($\text{Cu}/\text{Z23} > \text{Cu}/\text{Z46}$). L'écart très marqué entre le Cu/A et les Cu/Z23 et Cu/Z46 pourrait être lié à la teneur en cuivre des catalyseurs (et donc à la surface métallique de cuivre), au type de ces espèces de cuivre présentes sur la surface catalytique (métalliques ou oxydées) ou même à la nature du support lui-même (acide et/ou basique). Ces points seront discutés plus en détail dans les paragraphes à venir. Pour les sélectivités en méthanol, c'est le Cu/Z46 qui montre la meilleure sélectivité, alors que le Cu/Z23 et le Cu/A montrent des sélectivités similaires. La comparaison de leur rendement en méthanol est montrée sur la Figure 3.5.

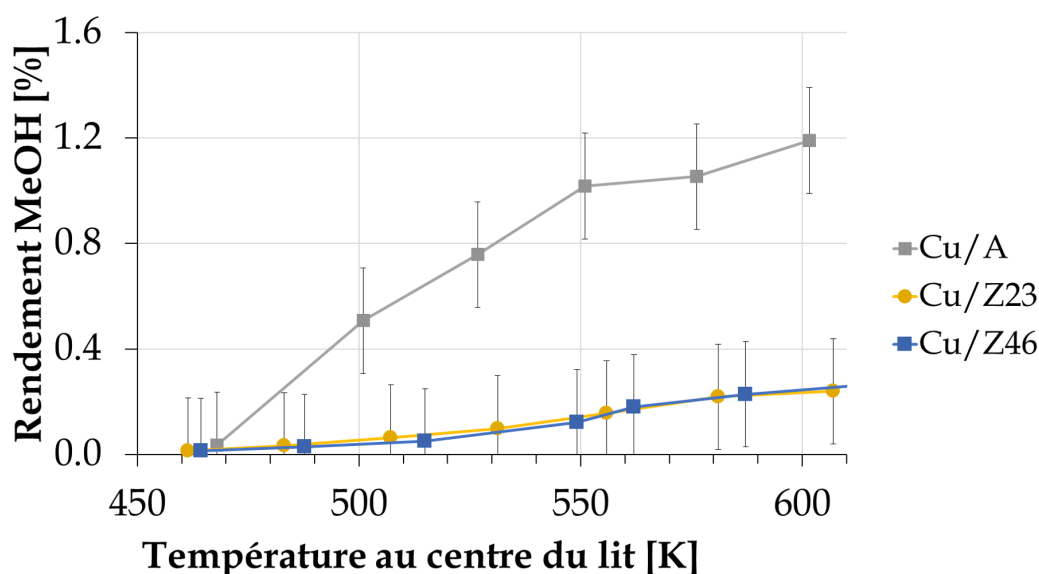


FIGURE 3.5 – Rendement en méthanol des catalyseurs monométalliques, 400 mg de catalyseur, $d_p \leq 90 \mu\text{m}$, $\text{N}_2/\text{H}_2/\text{CO}_2 = 4/27/9$, $P = 36 \text{ bar}$, $\text{WHSV} = 15 \text{ L/g}_{\text{cat}}/\text{h}$

Le Cu/A présente un rendement en méthanol d'un ordre très supérieur aux deux catalyseurs supportés sur des zéolithes, qui présentent quant à eux des rendements presque identiques. Afin de pouvoir expliquer les observations faites sur les Figures 3.4 et 3.5 il est nécessaire d'analyser les résultats issus des analyses de caractérisation réalisées, ce qui est fait ci-dessous.

Le Tableau 3.2 de la section précédente montre la teneur et réductibilité du cuivre des catalyseurs monométalliques, que nous résumons ici. Le Cu/Z23 présente la teneur et la réductibilité du cuivre les plus élevées parmi les trois catalyseurs (9,8 et 98,1 % respectivement). Les deux autres catalyseurs, le Cu/A et le Cu/Z46, ont des teneurs et des réductibilités du cuivre très différentes. Le Cu/A présente une teneur de 8,5 %, mais une réductibilité assez faible en comparaison (71,2 %). Le Cu/Z46 quant à lui a une teneur en cuivre de 6,5 % et une réductibilité de 91,4 %. Les résultats de réductibilité impliquent que les deux catalyseurs supportés sur des zéolithes contiennent une grande majorité d'espèces de Cu^0 , puisque le cuivre qu'ils contiennent a été réduit presque en sa totalité. Le Cu/A, cependant, dispose d'une quantité importante d'espèces de cuivre non réduites (28 %). Un groupe important d'auteurs (cf. section 1.3.1) défend qu'autant les espèces de cuivre métallique que celles de cuivre oxydé participent à la synthèse de méthanol à partir de CO_2 . Ils suggèrent que leur degré de participation n'est cependant pas le même et que le rapport des espèces Cu^+/Cu^0 est un paramètre à maîtriser pour optimiser le rendement en méthanol d'un catalyseur. Afin d'étudier la distribution de ces espèces sur la surface de nos catalyseurs, la Figure 3.6 montre les résultats des expériences d'adsorption de CO suivie par FTIR menées dans ce but. Avant chaque expérience d'adsorption de CO, les catalyseurs ont été réduits à 673 K pendant 1 h. Les protocoles utilisés pour ces expériences sont disponibles dans le

Chapitre 2 (section 2.2.3). Toute la portion droite de la Figure 3.6 correspond à quelques exemples des techniques de déconvolution utilisées pour l'identification des pics issus des expériences (portion gauche de la Figure 3.6).

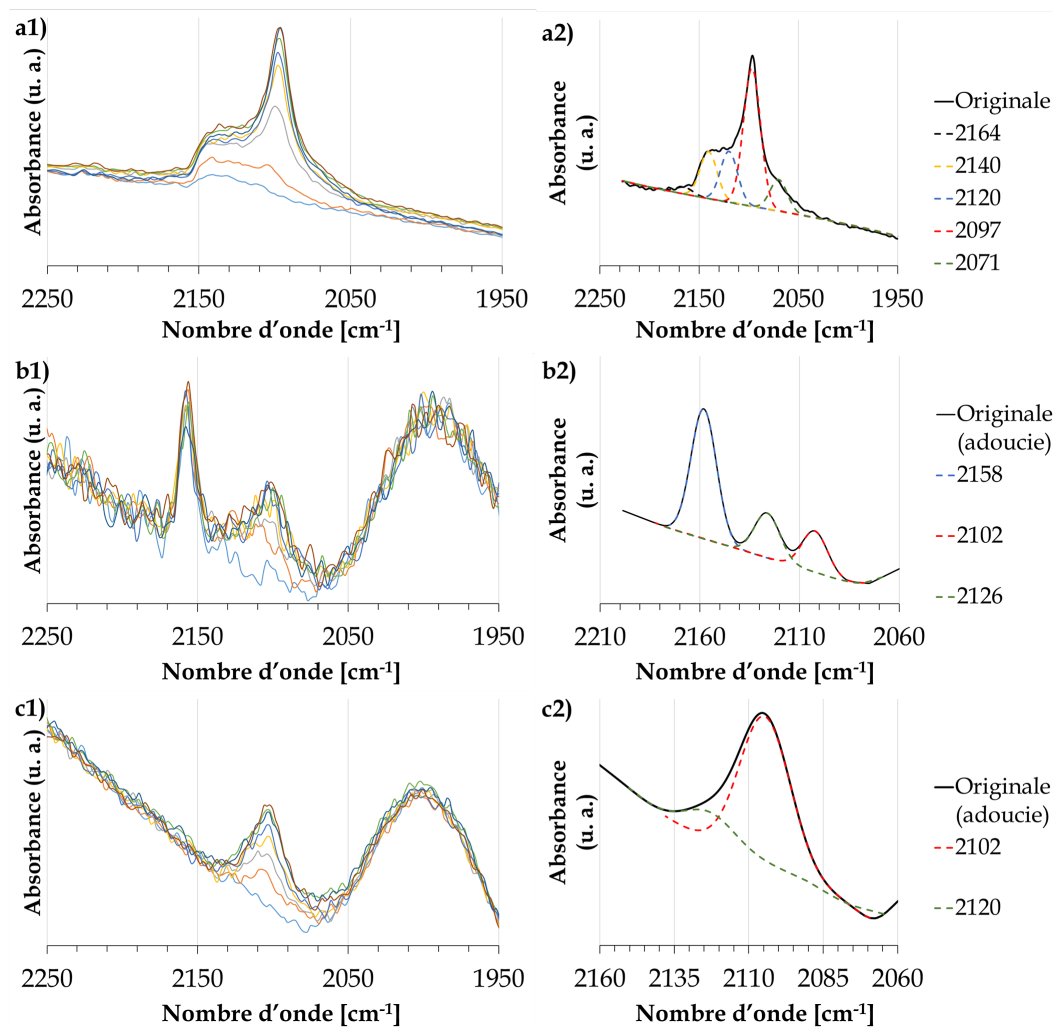


FIGURE 3.6 – Adsorption de CO pour les catalyseurs monométalliques : a1) Cu/A (originaux) et a2) exemple de déconvolution, b1) Cu/Z23 (originaux) et b2) exemple de déconvolution ; c1) Cu/Z46 (originaux) et c2) exemple de déconvolution

Dans le cas du Cu/A, plusieurs bandes IR sont observées (Figure 3.6a). Les bandes à 2071 et 2097 cm^{-1} sont attribuées aux carbonyles sur cuivre métallique (espèces CO-Cu^0) (DULAURENT *et al.*, 2000 ; PADLEY *et al.*, 1994 ; PESTRYAKOV *et al.*, 2005). Les bandes IR à 2140 et 2120 cm^{-1} sont attribuées au CO adsorbé sur les espèces Cu^+ (DULAURENT *et al.*, 2000 ; PADLEY *et al.*, 1994 ; PESTRYAKOV *et al.*, 2005). La différence entre ces deux dernières bandes réside dans le sens de la coordination des atomes d'oxygène accompagnant les espèces Cu^+ : du type tétragonal à 2120 cm^{-1} , associée à la phase Cu_2O ordinaire et du type pyramide-tétragonal à 2140 cm^{-1} suite à l'interaction des phases CuO et Cu_2O avec les ions d'oxygène du support d'alumine (PESTRYAKOV *et al.*, 2005). Les bandes IR supérieures à 2140 cm^{-1} sont généralement attribuées aux carbonyles linéaires sur les espèces

Cu^{2+} (DULAURENT *et al.*, 2000).

Dans le cas des catalyseurs zéolithiques (Figure 3.6b et c), des bandes IR d'adsorption de CO associées aux espèces Cu^+ et Cu^0 uniquement sont observées. Les bandes situées à $2\,104\text{--}2\,109\text{ cm}^{-1}$ et $2\,121\text{--}2\,126\text{ cm}^{-1}$ peuvent être attribuées à l'adsorption de CO sur du cuivre réduit (SCHUMANN *et al.*, 2017). La bande IR à $2\,158\text{ cm}^{-1}$ est attribuée aux espèces $\text{Cu}^+\text{-CO}$ (mono et/ou bi-carbonyles) (HADJIIVANOV *et al.*, 2002). Ces résultats sont en accord avec les résultats des caractérisations TPR présentés dans la section précédente. Dans le cas des catalyseurs supportés sur des zéolithes, qui présentent une réductibilité des espèces de cuivre quasi-totale, aucune espèce Cu^{2+} , l'espèce de départ, n'est pas observée par adsorption de CO. Cependant, dans le cas du Cu/A, les trois espèces Cu^{2+} , Cu^+ et Cu^0 sont observées.

À partir de l'intégration de l'aire des pics des espèces de cuivre il est possible de calculer autant la dispersion du cuivre métallique équation (2.2.7) que le rapport Cu^+/Cu^0 . Ce dernier a été fait en utilisant l'équation 2.2.6 corrigée pour le CO (au lieu de la pyridine) avec les coefficients d'extinction molaires proposés par KOHLER *et al.* (1989) : $\varepsilon_{\text{mol,Cu}^{2+}} = 1,16\text{ cm}/\mu\text{mol}$, $\varepsilon_{\text{mol,Cu}^+} = 0,72\text{ cm}/\mu\text{mol}$ et $\varepsilon_{\text{mol,Cu}^0} = 0,39\text{ cm}/\mu\text{mol}$. Ces résultats sont montrés dans le Tableau 3.3. La surface spécifique du cuivre métallique a été estimée en supposant une densité de surface de $1,4 \cdot 10^{19}$ atomes de cuivre par m^2 (LEI *et al.*, 2016), selon :

$$SS_{\text{Cu}^0} \left[\frac{\text{m}^2}{\text{g}_{\text{cat}}} \right] = \frac{n_{\text{Cu}^0}/\text{g}_{\text{cat}}}{6 \cdot 10^{-20} \frac{\text{atomes}}{\text{m}^2}} \cdot \mathcal{A} \quad (3.2.1)$$

Les résultats concernant le Cu/Z23 sont montrés avec un intervalle, car ils dépendent du type d'espèce adsorbée considérée pour la bande IR apparue à $2\,158\text{ cm}^{-1}$. Si cette espèce est supposée mono-carbonyle ($\text{Cu}^+\text{-CO}$), les valeurs correspondent à la limite supérieure de l'intervalle. Si elle est supposée bi-carbonyle ($\text{Cu}^+\text{-(CO)}_2$), à la limite inférieure.

Tableau 3.3 – Caractérisation des catalyseurs monométalliques

Catalyseur	Rapport Cu^+/Cu^0	Dispersion du cuivre [%]	Surface spécifique du Cu^0 [$\text{m}^2/\text{g}_{\text{cat}}$]
Cu/A	0,31	9,4	5,5
Cu/Z23	0,34–0,68	13,7 (min.)	4,4–9,9
Cu/Z46	0	9,8	6,1

Les rapports Cu^+/Cu^0 sont assez variables entre les trois catalyseurs. Le plus faible correspond au Cu/Z46, tandis que le plus élevé au Cu/Z23. L'alumine est entre les deux avec 0,31. Ces résultats présentent une contradiction apparente avec les conclusions émises précédemment à partir des profils TPR des catalyseurs (cf. section 3.1.3). Le Tableau 3.2 de

la section précédente avait montré que la réductibilité la plus importante avait été atteinte par le Cu/Z23 : 98,1 %. Cependant, les tests d'adsorption de CO montrent la présence d'un nombre important d'espèces non réduites de cuivre (Cu^+) sur la surface de ce catalyseur. La cause qui peut être à l'origine de cette discrédance est liée à la façon d'effectuer le calcul de réductibilité du cuivre. La réaction de réduction globale supposée est $\text{CuO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Cu}^0 + \text{H}_2\text{O}$ (équation 2.2.8). Bien qu'il ait été montré que la réduction peut passer par deux étapes, $2\text{CuO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ suivie de $\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{Cu}^0 + \text{H}_2\text{O}$ (cf. section 3.1.3), le bilan global reste inchangé. Cependant, cette méthode de calcul néglige la possibilité que certaines espèces de cuivre n'ait qu'une réduction partielle selon $2\text{CuO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ et ne soient pas réduites ultérieurement en Cu^0 . Un tel cas consomme une molécule d'hydrogène, ce qui est visible par TPR, mais ne fournit pas un atome de cuivre réduit. Une autre possibilité est la présence d'espèces Cu^+ avant réduction, ce qui altérerait l'équation globale supposée. Même si cela peut s'éclaircir en réalisant un test d'adsorption de CO sur le Cu/Z23 avant réduction pour identifier le type d'espèce de cuivre présente, ceci n'aurait aucun impact sur les résultats montrés dans le Tableau 3.3. La seule information additionnelle que cette analyse pourrait fournir est la vraie valeur de réductibilité du cuivre en cuivre métallique du Cu/Z23, qui serait potentiellement inférieure à celle disponible dans le Tableau 3.1.

Cependant, en regardant attentivement les colonnes du Tableau 3.3, il est possible de se rendre compte que ces informations ne sont pas suffisantes pour expliquer les tendances observées expérimentalement issues de la performance des catalyseurs monométalliques (Figures 3.4 et 3.5). Quoi qu'il en soit de la vraie valeur du rapport Cu^+/Cu^0 du Cu/Z23, les trois catalyseurs ont des rapports dans l'ordre décroissant $\text{Cu/Z23} > \text{Cu/A} > \text{Cu/Z46}$. Cela ne répond ni à la tendance observée pour les conversions du CO_2 ni pour les sélectivités en méthanol. De plus, le fait que le Cu/Z23 et Cu/Z46 présentent des valeurs du rapport Cu^+/Cu^0 très différents alors que leurs performances expérimentales ont été similaires (notamment vis-à-vis des rendements en méthanol) semble indiquer que ce rapport n'est pas la cause principale du comportement observé. Des conclusions similaires peuvent être émises à partir des autres colonnes. Les valeurs de dispersion du cuivre du Cu/A et Cu/Z46 sont assez similaires, malgré les différences dans leur performance catalytique. Concernant les surfaces spécifiques du cuivre pour ces deux mêmes catalyseurs, une conclusion du même ordre peut être émise.

Il est donc clair que la discussion du paragraphe précédent ne suffit pas pour répondre aux tendances expérimentales des Figures 3.4 et 3.5. Par conséquent, il devient nécessaire de regarder la dernière cause potentielle évoquée au début de la discussion pour ce comportement : la nature des supports. Dans ce but, nous avons réalisé des expériences catalytiques de synthèse de méthanol sur les trois supports, A, Z23 et Z46, dans les mêmes conditions

expérimentales utilisées pour les tests des catalyseurs monométalliques. Aucune conversion du CO₂ n'a été constatée pour les deux zéolithes à aucune des températures étudiées. L'alumina quant à elle a présenté une conversion maximale du CO₂ de 1,1 % à 598 K, mais seulement en CO. Cette différence assez marquée par rapport aux résultats avec les catalyseurs monométalliques met en évidence deux phénomènes. Le premier est le rôle du métal actif, le cuivre, sans lequel la conversion du CO₂ est presque nulle et aucun méthanol n'est formé. Le deuxième est une différence intrinsèque entre les supports zéolithiques et l'alumine, qui empêche les zéolithes de convertir du CO₂ au-dessus de notre limite de détection. Ce deuxième phénomène peut être lié aux propriétés des supports, notamment les propriétés acido-basiques. Notre étude bibliographique a trouvé qu'autant les sites basiques que les sites acides sont nécessaires sur le support, pour l'adsorption du CO₂ et son hydrogénation en méthanol respectivement (cf. section 1.2.1.2). Donc, un certain équilibre entre les deux types de sites est clé pour pouvoir transformer les molécules de CO₂ en méthanol. Afin d'analyser ce point, les sites acides et basiques des catalyseurs, déterminés par adsorption de pyridine et de CO₂ respectivement, sont montrés sur le Tableau 3.4. L'information concernant les protocoles et les équations utilisés est disponible dans la section 2.2.3.

Tableau 3.4 – Sites acides et basiques des catalyseurs monométalliques

Catalyseur	Sites acides de Lewis [$\mu_{\text{mol, pyr.}}/\text{g}_{\text{cata}}$]	Sites acides de Brønsted [$\mu_{\text{mol, pyr.}}/\text{g}_{\text{cata}}$]	Sites acides totaux [$\mu_{\text{mol, pyr.}}/\text{g}_{\text{cata}}$]	Sites basiques totaux [$\mu_{\text{mol, CO}_2}/\text{g}_{\text{cata}}$]
Cu/A	141	-	141	1 200
Cu/Z23	150	44	194	600
Cu/Z46	87	-	87	450

Nous allons commencer par analyser les acidités des catalyseurs. Le Cu/A et le Cu/Z46 ne présentent qu'un seul type d'acidité (de Lewis, à 1 452 cm⁻¹), tandis que le Cu/Z23 présente autant des sites acides de Lewis que de Brønsted (à 1 545 cm⁻¹). Les spectres infrarouge des expériences d'adsorption de pyridine sont disponibles dans l'Annexe A (Figures A.1, A.2 et A.3). Le support d'alumine, qui représente 91,5 % en poids du Cu/A, est connu pour présenter uniquement de l'acidité de Lewis (COSTER *et al.*, 1994). La dihydroxylation de la boehmite en γ -Al₂O₃ donne lieu à des sites coordonnés insaturés responsables de l'acidité de Lewis sur ce support. Dans le cas des supports de zéolithe, ils peuvent présenter les deux types d'acidité (WOOLERY *et al.*, 1997). Lors de la synthèse des zéolithes, la substitution d'un atome de Si par un atome d'Al crée une charge négative qui est généralement compensée par un cation. Si ce cation est un proton (H⁺), la zéolithe présentera des sites acides de Brønsted forts. Dans notre cas c'est le Na⁺, un cation d'une charge faible comparé au H⁺, qui a été utilisé. Ce cation est le responsable de la compensation de la charge négative dans les matrices de zéolithe. Cela pourrait expliquer les valeurs d'acidité de Brønsted faible ou négligeable des supports Z23 et Z46 (comparés aux valeurs d'acidité de Lewis).

Plus le rapport molaire Si/Al est petit, plus le nombre de charges négatives dans la matrice des zéolithes augmente. Comme conséquent, le nombre de cations nécessaires pour la compensation de la charge négative augmente aussi. L'acidité de Brønsted est donc améliorée en diminuant le rapport Si/Al. Étant donné que la valeur d'acidité de Brønsted est assez faible pour le Z23 il est compréhensible que la Z46, qui contient moins d'alumine, présente une acidité tellement faible qu'elle n'a pas pu être quantifiée. D'autre part, l'acidité de Lewis dans les zéolithes est due à la présence d'aluminium extra-réseau (*Extra-Framework Alumina*, EFAL) dans la matrice de la zéolithe (SILAGHI *et al.*, 2016). Les espèces EFAL peuvent être produites pendant la synthèse de zéolithe lorsqu'il existe un excès d'aluminium dans la composition du gel de synthèse. Cela peut expliquer pourquoi l'acidité de Lewis est supérieure pour le Z23 par rapport au Z46. Selon TAGAWA *et al.* (1995), les sites acides de Lewis sont responsables de l'hydrogénation du CO₂ préalablement adsorbé sur la surface catalytique en méthanol.

À ce sujet, les deux zéolithes présentent des acidités très différentes et cependant leurs performances catalytiques sont similaires. De plus, le fait que le Cu/A ait une valeur d'acidité totale inférieure au Cu/Z23, mais supérieure au Cu/Z46 semble indiquer que cette acidité n'est pas le seul paramètre jouant un rôle sur les résultats expérimentaux. La différence dans la performance entre l'alumine et les zéolithes peut se devoir à leur basicité, puisque la molécule de CO₂ s'adsorbe sur les sites basiques du catalyseur. À ce sujet, le Cu/A montre une basicité très supérieure aux zéolithes sur le Tableau 3.4. Le CO₂ sur ce catalyseur est adsorbé principalement sous forme de carbonates monodentés et bidentés (Figure A.4, Annexe A), quoique des espèces linéaires et des bicarbonates sont aussi présents à un très moindre degré (PRINETTO *et al.*, 2000). Quant aux deux catalyseurs zéolithiques, les espèces de CO₂ adsorbées sur eux ne sont que linéaires (Figures A.5 et A.6, Annexe A). Étant donné que le CO₂ est une molécule acide, la forte basicité du Cu/A face aux autres explique sa meilleure performance quant à la conversion du CO₂ constatée expérimentalement sur la Figure 3.4.

La basicité des catalyseurs est donc un paramètre essentiel lorsqu'il s'agit des réactions dépendantes de l'adsorption de CO₂, tel que est le cas pour la synthèse de méthanol. Les catalyseurs supportés sur de l'alumine présentent des basicités plus élevées que ceux supportés sur les zéolithes, se montrant plus efficaces pour l'hydrogénation du CO₂ en méthanol.

3.2.2 Performance des catalyseurs bimétalliques

La Figure 3.7 illustre les conversions de CO₂ des catalyseurs bimétalliques (traits continus) et les compare à celles obtenues avec les catalyseurs monométalliques (traits discontinus).

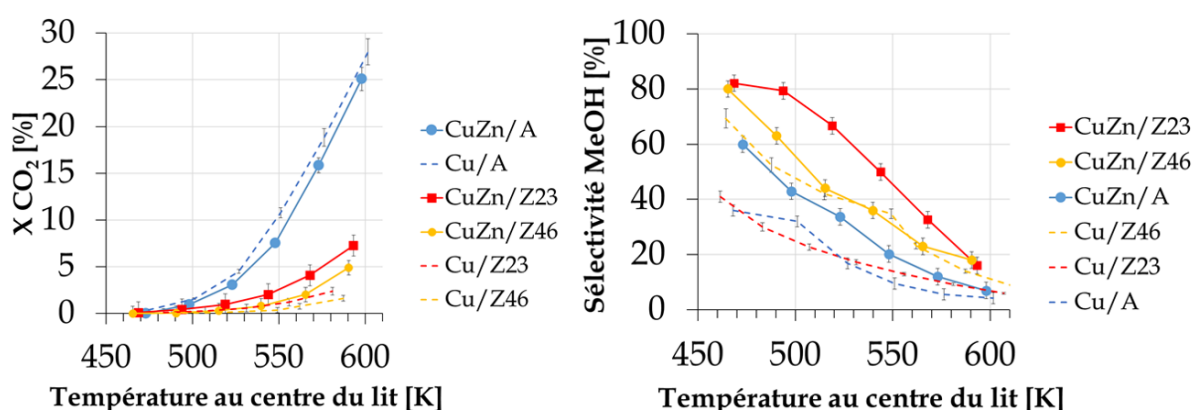


FIGURE 3.7 – Conversion de CO₂ et sélectivité en méthanol des catalyseurs mono et bimétalliques, 400 mg de catalyseur, $d_p \leq 90 \mu\text{m}$, $\text{N}_2/\text{H}_2/\text{CO}_2 = 4/27/9$, $P = 36 \text{ bar}$, $\text{WHSV} = 15 \text{ L/g}_{\text{cat}}/\text{h}$

Après l'ajout du ZnO la conversion du CO₂ n'a été améliorée que pour les catalyseurs supportés sur les zéolites, puisque des conversions similaires du CO₂ ont été observées entre le Cu/A et le CuZn/A. Les sélectivités en méthanol ont cependant augmenté pour les trois catalyseurs étudiés. Les surfaces spécifiques des catalyseurs ont légèrement diminué après l'ajout de ZnO (de 13 % pour le CuZn/A, de 4 % pour le CuZn/Z23 et de 19 % pour le CuZn/Z46), à cause d'un blocage partiel des pores par les particules de ZnO. La littérature (cf. section 1.3.1) reporte que le ZnO est capable d'améliorer le rendement (produit entre la conversion et la sélectivité) en méthanol grâce à une meilleure dispersion et réductibilité des espèces de cuivre. Nous commencerons donc la discussion autour de l'influence du ZnO à partir des résultats de caractérisation concernant la réductibilité des espèces de cuivre (Tableau 3.2).

En effet, ces résultats montrent que l'ajout de ZnO a augmenté la réductibilité des catalyseurs supportés sur l'alumine et la Z46, tandis que celle du catalyseur supporté sur la Z23 a diminué. Cela n'est pas en cohérence avec l'augmentation des conversions du CO₂ constatées. Cependant, le comportement particulier du CuZn/Z23 pourrait être lié à la teneur métallique plus élevée de ce catalyseur (20,0 % en poids) en comparaison au CuZn/A (14,9 % en poids) et CuZn/Z46 (15,5 % en poids), tel que discuté dans la section 3.1.3. Les résultats du Tableau 3.2 montrent aussi une forte variation dans le type d'espèces de cuivre réduites, puisque les rapports $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ des catalyseurs bimétalliques sont très supérieurs à ceux des catalyseurs monométalliques. Cela suggère une formation de plus d'espèces de Cu^{2+} en présence de ZnO, des espèces qui sont réductibles à une température plus basse que les espèces Cu^+ . Cette modification dans le nombre et type d'espèces de cuivre présentes sur la surface catalytique après l'ajout du ZnO peut être un indicateur qu'un autre rapport, celui des espèces Cu^0/Cu^+ , a aussi été modifié. Il a été montré dans la section 1.3.1 qu'un groupe important d'auteurs estiment que le rapport Cu^0/Cu^+ a une forte incidence

sur le rendement en méthanol. Pour les catalyseurs monométalliques, ces espèces ont été constatées à partir des analyses d'adsorption de CO présentés dans la section précédente (section 3.2.1). Cependant, ces analyses n'ont pas pu être réalisées pour les catalyseurs bimétalliques à cause d'une faible absorbance de la lumière IR provoquée par la relativement forte charge métallique de ces catalyseurs (en comparaison avec les monométalliques). La modification du rapport Cu^0/Cu^+ n'a pas donc pu être vérifiée expérimentalement et ne reste qu'en tant qu'hypothèse pour expliquer les tendances d'amélioration de la sélectivité en méthanol observées en présence du ZnO. En supposant que cette hypothèse est vraie, nous pouvions conclure préalablement que le rapport Cu^0/Cu^+ est devenu plus favorable après l'ajout du ZnO, améliorant ainsi autant la conversion de CO_2 que la sélectivité en méthanol.

Un autre groupe d'auteurs a reporté que le rôle du ZnO peut être aussi de transférer des atomes d'hydrogène à la surface de cuivre par débordement/renversement, améliorant l'activité catalytique de ce dernier (TANG *et al.*, 2015). Les atomes d'hydrogène ne sont pas directement adsorbés sur la surface de ZnO, mais à l'interface Cu-ZnO. Le dopage avec le ZnO servirait donc à fournir cet excès d'hydrogène favorisant ainsi l'hydrogénation du CO_2 en méthanol. L'effet de l'ajout du ZnO sur le rendement en méthanol est illustré par la Figure 3.8.

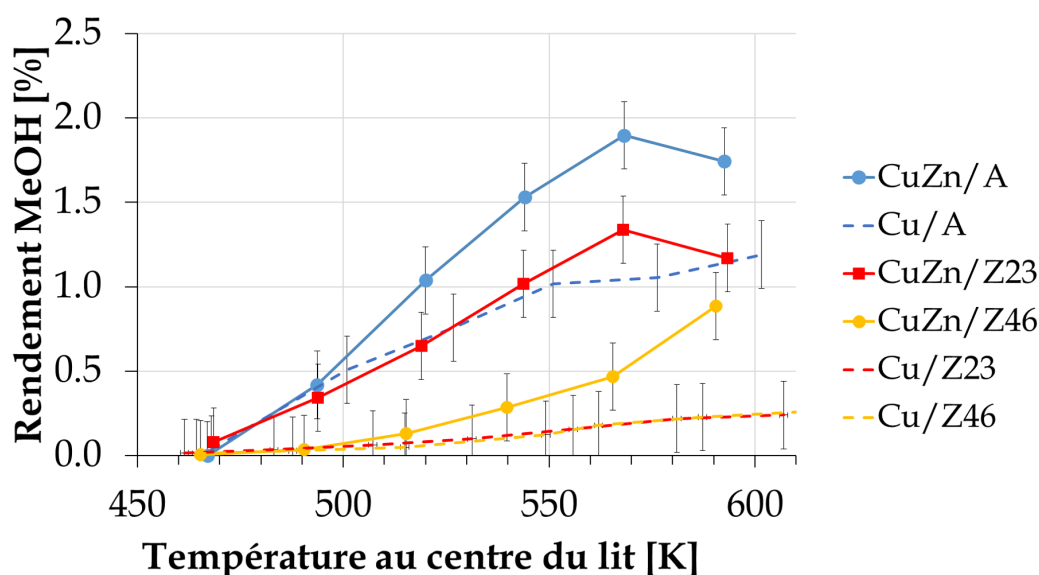


FIGURE 3.8 – Rendement en méthanol des catalyseurs mono et bimétalliques, 400 mg de catalyseur, $d_p \leq 90 \mu\text{m}$, $\text{N}_2/\text{H}_2/\text{CO}_2 = 4/27/9$, $P = 36 \text{ bar}$, $\text{WHSV} = 15 \text{ L/g}_{\text{cat}}/\text{h}$

Le rendement en méthanol s'est amélioré de façon considérable après l'ajout du ZnO. L'augmentation la plus prononcée est celle des catalyseurs supportés sur les zéolithes, dont le rendement maximal en méthanol a été triplé (pour le CuZn/Z46) et multiplié par quatre (pour le CuZn/Z23) par rapport à leurs homologues monométalliques. Parmi les six ca-

talyseurs testés, le CuZn/A reste le plus performant à toutes les températures étudiées. Il sera donc celui utilisé dans les prochaines sections afin de développer le modèle cinétique. Cependant, il est quand même nécessaire de remarquer les performances très proches des CuZn/A et CuZn/Z23. Cela met en évidence le potentiel que montrent les zéolithes de, avec plus d'études, pouvoir dépasser les rendements en méthanol obtenus par le catalyseur commercial CuZn/A.

3.3 Modélisation cinétique

3.3.1 Étude préliminaire

3.3.1.1 Influence de la vitesse spatiale

La vitesse spatiale (équations 2.3.4 et 2.3.5) est un paramètre très important en génie de procédés, car elle contrôle le temps de séjour des espèces chimiques dans le réacteur et donc leurs temps de contact avec le catalyseur. Plus la vitesse spatiale est importante, moins les temps de séjour et de contact le sont. La modification du temps de séjour au sein d'un système à réactions multiples peut modifier la sélectivité envers les produits, car les réactions ayant de nombreux intermédiaires nécessitent plus d'étapes (et normalement plus de temps) pour avoir lieu. Afin de choisir la vitesse spatiale qui sera utilisée lors de nos expériences cinétiques, nous allons analyser l'influence de la vitesse spatiale sur notre système réactif à différentes températures, illustrée par la Figure 3.9. Les seuls produits à base de carbone observés ont été CH₃OH et CO. C'est pour cela que seulement la sélectivité en CH₃OH sera montrée, puisque celle du CO peut être déduite par le complément à 100 % de cette première. Comme référence, les valeurs de la conversion du CO₂ et de la sélectivité en méthanol à l'équilibre à chaque température respective sont représentées par les traits discontinus de la même couleur. Ces valeurs ont été obtenues en utilisant un réacteur à l'équilibre et le modèle thermodynamique de Peng Robinson sous ASPEN Plus à 26 bar et avec un rapport molaire H₂/CO₂ = 3/1. Les barres d'erreur, estimées à 3,5%, sont affichées.

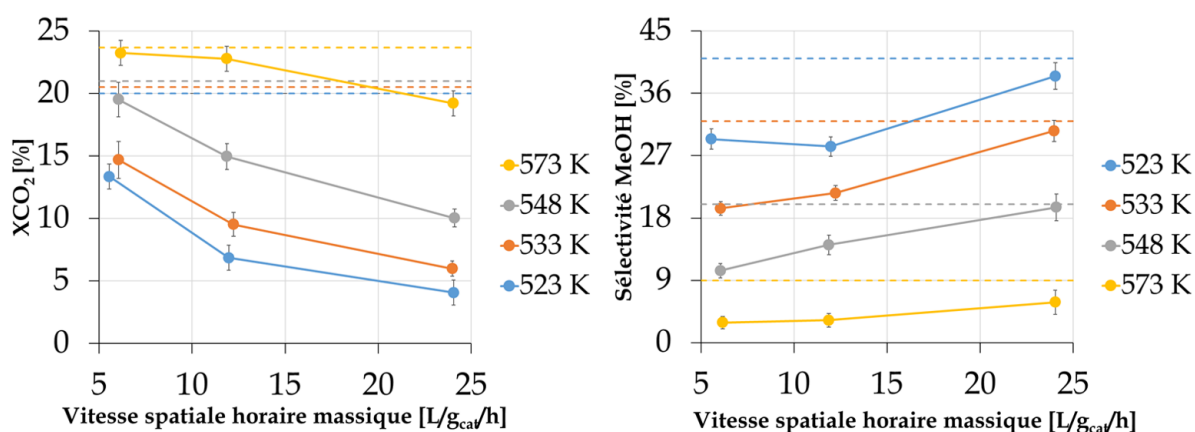
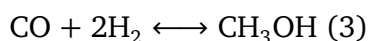
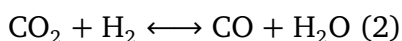


FIGURE 3.9 – Conversion de CO₂ et sélectivité en CH₃OH en fonction de la vitesse spatiale, catalyseur CuZn/A, 1 g de catalyseur, d_p ≤ 90 μm, P = 26 bar, N₂/H₂/CO₂ = 4/3/1

La conversion de CO₂ diminue avec l'augmentation de la vitesse spatiale à toutes les températures étudiées. Cela est cohérent avec l'idée qu'un temps de séjour plus court dans le réacteur entraîne forcément une diminution du nombre de molécules de CO₂ pouvant réagir. Cependant, l'effet contraire est observé pour la sélectivité en méthanol, qui atteint

presque sa valeur à l'équilibre aux vitesses spatiales les plus importantes. Les équations qui représentent les réactions chimiques qui composent notre système servent à expliquer le comportement observé :



Le méthanol peut être produit soit par hydrogénation directe du CO_2 (1) soit par hydrogénation du CO (3). Le CO ne fait pas partie des gaz présents dans l'alimentation, voulant dire que pour que l'hydrogénation du CO en méthanol ait lieu il faut d'abord que ce CO soit produit par (2). Sous l'hypothèse que suffisamment d'énergie soit disponible dans le système pour que les barrières énergétiques correspondantes à toutes les réactions soient dépassées, la réaction (2) nécessite de l'interaction d'un nombre de molécules inférieur aux deux autres, suggérant qu'elle serait donc la plus rapide. Une diminution de la conversion de CO_2 par la réduction de son temps de séjour devrait donc d'abord affecter la réaction la plus lente de celles qui impliquent le CO_2 , la (1). Le fait que la sélectivité en méthanol augmente avec la réduction du temps de séjour des molécules de CO_2 suggère que cet "excès" de méthanol est produit par une autre réaction que la (1), l'hydrogénation du CO (3) provenant de (2). Il apparaît que la combinaison de la réaction (2) suivie de (3) est plus rapide que (1) pour produire du méthanol, et qu'elle est favorisée par une augmentation de la vitesse spatiale. Une tendance très similaire a été reportée par ARAKAWA *et al.* (1992). Ils ont trouvé que pour des vitesses spatiales supérieures à 3,4 L/g_{cat}/h la sélectivité en méthanol augmente alors que la conversion de CO_2 diminue. Nous avons travaillé entre 5 et 25 L/g_{cat}/h, ce qui est en accord avec leurs résultats et justifie les comportements observés. Au final, l'effet de la vitesse spatiale sur le rendement en méthanol est montré sur la Figure 3.10.

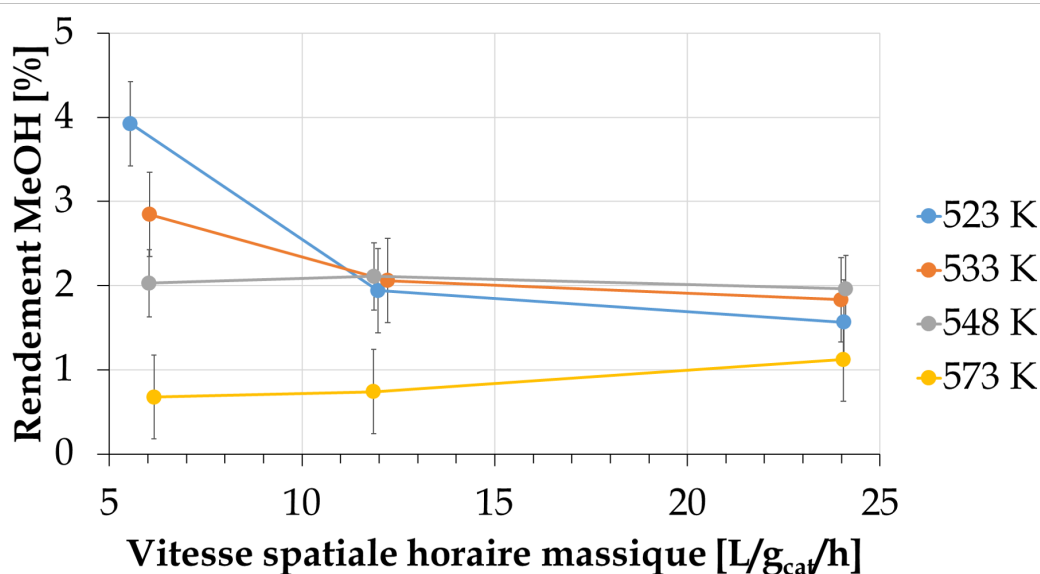


FIGURE 3.10 – Rendement en CH₃OH en fonction de la vitesse spatiale, catalyseur CuZn/A, 1 g de catalyseur, $d_p \leq 90 \mu\text{m}$, $P = 26 \text{ bar}$, $N_2/H_2/CO_2 = 4/3/1$

Le rendement en méthanol diminue clairement avec l'augmentation de la vitesse spatiale. Étant donné que le rendement est le produit entre la conversion et la sélectivité, l'effet de la vitesse spatiale sur la conversion de CO₂ est plus marqué que celui sur la sélectivité en méthanol, provoquant une diminution du rendement de façon progressive à toutes les températures étudiées. Cependant, il a été observé qu'il est possible d'atteindre la valeur de la sélectivité en CH₃OH à l'équilibre dans ces conditions (cf. Figure 3.9 à fort WHSV).

Afin de mener une étude cinétique à partir des conversions et sélectivités expérimentales en sortie de réacteur, il faut s'éloigner de l'équilibre thermodynamique. À partir des résultats obtenus, deux actions visant à s'éloigner de l'équilibre thermodynamique ont été faites. La première est une diminution de la masse de catalyseur de 1 g à 0,4 g. La deuxième est le choix d'une vitesse spatiale de 15 L/g_{cat}/h. Elles nous permettent d'assurer que la réaction n'atteint pas l'équilibre en sortie du réacteur, et que les expériences destinées à une modélisation cinétique peuvent être menées.

3.3.1.2 Limitations aux transferts de matière et chaleur

Lorsqu'une réaction hétérogène se déroule, des phénomènes de transfert de matière et de chaleur entre les phases correspondantes ont lieu. Les flux transférés dépendent des propriétés physiques respectives, et des résistances aux transferts peuvent se présenter sous certaines conditions. Pour qu'un modèle cinétique puisse représenter intrinsèquement un système réactionnel, l'hypothèse qu'aucune limitation/résistance au transfert n'est présente doit être satisfaite. Pour ce faire, il existe quatre critères qui évaluent les flux de transfert de matière et de chaleur entre les frontières de phases (fluide-solide), et intra-particulaires

(surface-centre d'un grain de catalyseur). Ils sont présentés ci-dessous :

- Critère de Mears (MEARS, 1971), pour l'évaluation des limitations aux transferts de chaleur entre les deux phases :

$$\frac{r_{app,i} |\Delta_{rx} H| L}{h_f T_f} < 0,15 \frac{RT_f}{E_{rx}} \quad (3.3.1)$$

Où L représente la longueur caractéristique, définie comme le rapport entre le volume du catalyseur et la surface accessible. Dans le cas d'une sphère par exemple, $V/A = d_p/6$. Pour les extrudés (des cylindres dont $d_p = 2$ mm et $h = 5$ mm), $V/A = d_p h / (2d_p + 4h) = 5d_p/24$. Les corrélations pour le calcul de h_f sont disponibles dans l'Annexe B2. A titre d'exemple, à 598 K et 36 bar, h_f a été estimé à 180 W/m²/K lorsque $d_p = 200$ μm. Si l'inégalité de l'équation 3.3.1 est vérifiée, aucune résistance au transfert de chaleur entre les phases n'est à considérer.

- Pour l'évaluation des limitations aux transferts de matière entre les deux phases (VILLERMAUX, 1993) :

$$\frac{L r_{app,i}}{k_{matiere,i} C_{i,f}} = \frac{C_{i,f} - C_{i,s}}{C_{i,f}} \quad (3.3.2)$$

Le calcul du coefficient de transfert de matière $k_{matiere}$ est fait à partir de corrélations détaillées dans l'annexe B. Pour le CO₂ par exemple, à 598 K et 36 bar, $k_{matiere}$ a été estimé à 0,004 m/s lorsque $d_p = 200$ μm. Lorsque la valeur du critère s'approche de l'unité, il existe des limitations au transfert de matière entre les deux phases. Des valeurs très inférieures à l'unité (souvent < 0,05) sont préférées.

- Nombre de Prater (TRAMBOUZE *et al.*, 2004; WEISZ *et al.*, 1954), pour l'évaluation des limitations aux transferts d'énergie entre la surface et le centre d'un grain de catalyseur :

$$\beta_1 = \frac{C_i \mathcal{D}_{eff,i} \Delta_{rx} H}{\kappa_{i,eff}} = T_{i,c} - T_{i,s} \quad (3.3.3)$$

Si l'écart entre les températures est inférieur à 5 K, la température dans le grain est considérée comme étant uniforme et aucune résistance à la diffusion de la chaleur au sein du grain n'est à considérer. Les coefficients effectifs (de diffusion moléculaire et de conductivité thermique) sont calculés à partir des coefficients standards en supposant une porosité (ϕ) égale à 0,51 et une tortuosité (TS) égale à 3. Par exemple, le coefficient de diffusion effectif est obtenu selon : $\mathcal{D}_{eff,i,f} = \frac{\phi}{TS} \mathcal{D}_{i,f}$. A titre d'exemple,

sa valeur pour le CO₂ a été estimée à $4 \cdot 10^{-6}$ m²/s à 598 K et 36 bar. Pour $\kappa_{CO_2,eff}$ et dans les mêmes conditions, sa valeur a été de 0,24 W/m/K. Le calcul des coefficients est disponible dans l'annexe A.

- Critère de Weisz-Prater (WEISZ *et al.*, 1954), pour l'évaluation des limitations aux transferts de matière entre la surface et le centre d'un grain de catalyseur :

$$\Phi = \frac{r_{app,i} d_p^2}{4C_{i,s} \mathcal{D}_{eff,i}} \quad (3.3.4)$$

Le critère de Weisz-Prater est le rapport entre la vitesse de consommation par une réaction chimique et la vitesse de diffusion d'une espèce au sein d'un grain de catalyseur. Pour des valeurs de $\Phi > 1$, la vitesse de diffusion limite la consommation du réactif au sein du grain : le système présente donc des limitations diffusionnelles au transfert de matière. Pour des valeurs de $\Phi \ll 1$ (normalement $< 0,1$), la vitesse de transfert du réactif est beaucoup plus importante que celle de consommation : aucune limitation pour le déroulement de la réaction n'est présente.

Le respect de ces critères permet d'assurer que les réactions ont lieu en régime chimique et qu'une modélisation cinétique intrinsèque peut être réalisée. Une étude expérimentale pour l'évaluation des éventuelles limitations aux transferts a été réalisée avec 5 diamètres de particules différents et une masse de 400 mg de catalyseur. Elle est illustrée par la Figure 3.11.

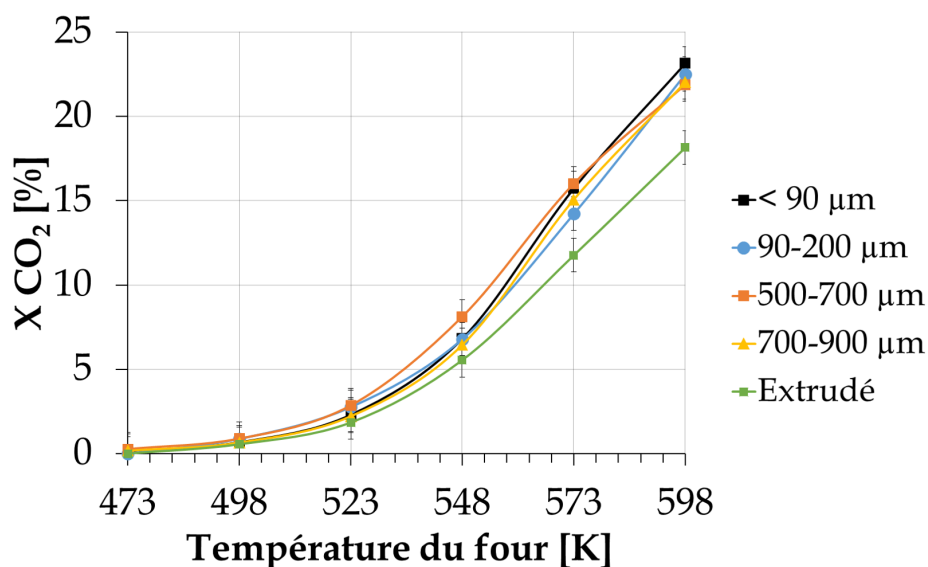


FIGURE 3.11 – Conversion de CO₂ en fonction du diamètre des particules, catalyseur CuZn/A, 400 mg de catalyseur, P = 36 bar, N₂/H₂/CO₂ = 4/27/9, WHSV = 15 L/g_{cat}/h

Afin de maintenir une même vitesse spatiale massique, la masse de catalyseur ainsi que le débit volumique de gaz ont été identiques pour tous les essais. La conséquence est que la hauteur du lit a augmenté avec le diamètre des particules du catalyseur. Même si le thermocouple a été placé au milieu du lit pour chaque expérience, la distance absolue entre la position du thermocouple et l'entrée du lit (où la réaction démarre) a été de plus en plus importante à taille de particules croissantes. De plus, les porosités des lits ont été aussi différentes, avec des particules de moins en moins sphériques en fonction de leurs diamètres incrémentés. C'est pourquoi la conversion de CO_2 est représentée en fonction de la température du four et non pas celle au centre du lit afin de simplifier l'affichage et pouvoir comparer les performances des différents diamètres de particules. À titre informative, des écarts d'entre 3–7 K ont été constatés entre les températures au centre du lit et celles du four pour les différents diamètres de particule étudiés lors des expériences.

Dans la limite de l'erreur expérimentale, aucune différence entre les conversions de CO_2 obtenues à différentes températures n'est observée pour les particules dont les diamètres ont été inférieurs à 900 μm . Les extrudés cependant montrent une diminution de la conversion du CO_2 à partir de 573 K, mettant en évidence la présence de limitations à la diffusion de matière et/ou de chaleur. Les sélectivités des produits (non affichées) n'ont pas montré de variations significatives. Utilisant ces résultats expérimentaux, les critères mentionnés précédemment ont été calculés pour notre réactif limitant, le CO_2 , à la température la plus élevée (598 K) et pour les différents diamètres de particule étudiés. La concentration de CO_2 est obtenue selon la relation $C_{\text{CO}_2} = F_{\text{CO}_2} / \dot{V}_{\text{total,gaz}}$ calculée en sortie du réacteur. Les équations pour les critères ont besoin du terme de la vitesse de réaction apparente du CO_2 qui, dans notre système, représente la somme de deux réactions avec leurs enthalpies et énergies d'activation respectives. De façon générale, cette vitesse de réaction apparente a été calculée en sortie de réacteur en divisant le débit molaire du CO_2 à cet endroit sur la masse de catalyseur utilisée. Pour le calcul du critère de Mears nous avons pris le cas le plus défavorable, c'est-à-dire celui où l'enthalpie de réaction et l'énergie d'activation ont les valeurs les plus élevées possibles. D'entre les deux réactions considérées, PETER *et al.* (2012) ont reporté les valeurs de 72 et 168 kJ/mol pour les énergies d'activation de l'hydrogénation de CO_2 en méthanol et la RWGS respectivement. Pour l'enthalpie, elles sont de -49,51 et 41,17 kJ/mol, respectivement. Le cas utilisé pour le calcul du critère de Mears est donc celui où $|\Delta_{\text{rx}}H| = 49,51$ kJ/mol et l'énergie d'activation est égale à 168 kJ/mol.

Tableau 3.5 – Évaluation des critères sur les limitations diffusionnelles

d_p [μm]	Mears		Φ	$\frac{Lr_{app,CO_2}}{k_{matiere,CO_2}C_{CO_2,f}}$	β_1
	$\frac{r_{app,CO_2} \Delta_{rx}H L}{h_f T_f}$	$< \frac{0,15 RT_f}{E_{rx}}$			
< 90	$3,7 \cdot 10^{-5}$		$1,2 \cdot 10^{-2}$	$7,9 \cdot 10^{-4}$	
90 – 200	$4,7 \cdot 10^{-5}$		$4,0 \cdot 10^{-2}$	$9,0 \cdot 10^{-4}$	
500 – 700	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$3,2 \cdot 10^{-1}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$	2,5
700 – 900	$1,4 \cdot 10^{-4}$		$4,8 \cdot 10^{-1}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$	
Extrudé	$5,5 \cdot 10^{-4}$		2,3	$1,0 \cdot 10^{-2}$	

Le Tableau 3.5 montre le résultat de l'évaluation des critères mentionnés précédemment. La moyenne de la concentration de CO_2 en sortie du réacteur a été estimée à 9 mol/m^3 . Les critères de Mears et Prater sont satisfaits pour tous les diamètres de particules, mettant en évidence l'absence des limitations au transfert de chaleur pour tous les cas analysés. Aucune limitation au transfert de matière entre les phases n'est présente pour les diamètres de particules étudiés. Les particules dont le diamètre est inférieur à $200 \mu\text{m}$ ne présentent aucune limitation au transfert de matière dans le grain, satisfaisant le critère de Weisz-Prater. À partir de $500 \mu\text{m}$, des limitations aux transferts de matière dans le grain commencent à apparaître plus clairement. Elles restent toutefois petites, au point qu'elles ne sont pas visibles expérimentalement. Avec les extrudés, les limitations calculées sont presque 240 fois plus importantes que pour les particules les plus petites étudiées, d'où le fait qu'elles ont été détectées expérimentalement. Ces résultats montrent que seules les particules dont le diamètre est inférieur à $200 \mu\text{m}$ peuvent donc servir à l'étude cinétique. Nous avons également constaté des pertes de charge importantes ($\Delta P = 4 \text{ bar}$ entre l'entrée et la sortie du réacteur) avec les particules dont le $d_p < 90 \mu\text{m}$. Afin d'éviter cela et d'avoir une pression plus homogène dans le réacteur, nous avons choisi de travailler avec un diamètre de particule entre 90 et $200 \mu\text{m}$.

3.3.2 Étude des paramètres opératoires

Afin d'identifier les tendances qui nous permettront d'écrire les équations du modèle cinétique, un plan d'expérience du type factoriel à deux niveaux (à 26 et à 36 bar), trois paramètres (les fractions molaires des espèces) et trois points au centre (à 31 bar), a été conçu. Il est présenté dans le Tableau 3.6.

Tableau 3.6 – Plan d'expériences

N° série	P [bar]	% _{H₂}	% _{CO₂}	% _{N₂}	H ₂ /CO ₂
1	36	67,5	7,5	25	9
2	36	18,5	6,5	75	3
3	36	67,5	22,5	10	3
4	36	20	20	60	1
5	31	67,5	22,5	10	3
6	31	37,5	12,5	50	3
7	31	18,5	6,5	75	3
8	26	67,5	7,5	25	9
9	26	18,5	6,5	75	3
10	26	67,5	22,5	10	3
11	26	20	20	60	1

Un total de six températures différentes par série ont été évaluées : 473, 498, 523, 548, 573 et 598 K. Quelques expériences ont été réalisées à 623 K pour confirmer certaines tendances observées. La masse de catalyseur utilisé a été de 400 mg et la hauteur du lit de 2,8 cm. La désactivation du catalyseur a été mesurée en répétant la 3ème série de manipulations à la fin de toutes les séries. La section suivante traite l'influence des paramètres opératoires sur nos réactions afin d'identifier les tendances qui nous permettront d'écrire les équations du modèle cinétique.

3.3.2.1 Effet de la température

La Figure 3.12 montre l'évolution de la conversion de CO₂ et de la sélectivité envers les produits formés en fonction de la température. Les courbes démarrent à 473 K, car en dessous de cette valeur aucune conversion de CO₂ ou H₂ n'a été observée. Les légendes "Éq." correspondent à l'équilibre thermodynamique, tandis que les "Exp." aux valeurs expérimentales. La valeur de sélectivité à l'équilibre pour le CO n'est pas affichée, car le fait qu'il soit le seul autre produit à base de carbone à part le CH₃OH signifie que la somme de leurs sélectivités est égale à 100 %. Automatiquement, si le CH₃OH a une sélectivité expérimentale en dessous de sa valeur à l'équilibre, la valeur de la sélectivité expérimentale en CO semblera supérieure à sa valeur à l'équilibre. Pour éviter toute confusion, nous avons choisi tout simplement de ne pas la montrer.

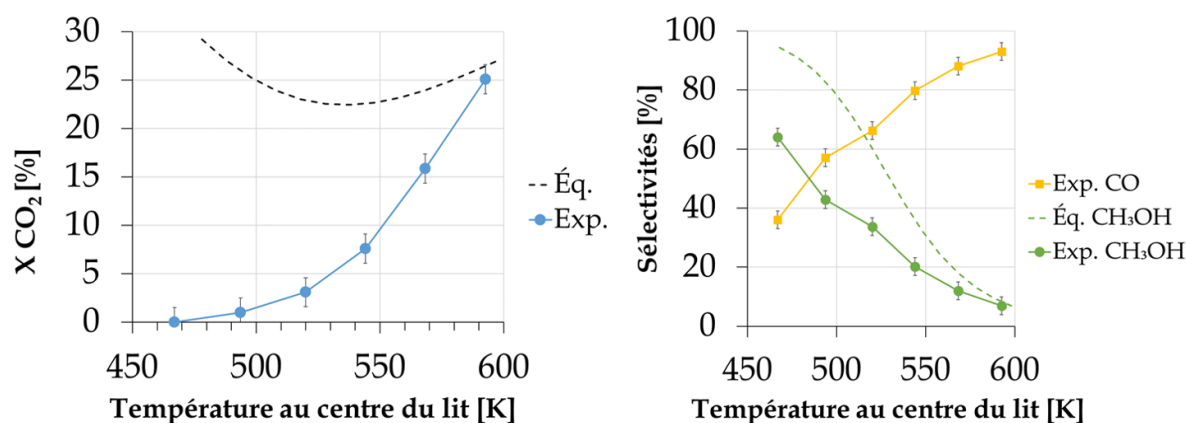


FIGURE 3.12 – Conversion de CO_2 et sélectivité des produits en fonction de la température, catalyseur CuZn/A, 400 mg de catalyseur, $d_p = 90 - 200 \mu\text{m}$, $P = 36 \text{ bar}$, $\text{N}_2/\text{H}_2/\text{CO}_2 = 4/27/9$, $\text{WHSV} = 15 \text{ L/g}_{\text{cat}}/\text{h}$

La conversion de CO_2 est influencée positivement par l'augmentation de la température et une même tendance est constatée pour la sélectivité en CO. Un grand écart est observé entre la conversion expérimentale de CO_2 à 488 K et l'équilibre thermodynamique. Lorsque la température augmente, cet écart devient de plus en plus petit. Cela montre en évidence un des grands défis de la catalyse conventionnelle pour l'activation de la molécule de CO_2 . Même avec un catalyseur, l'énergie nécessaire pour rendre la plupart des molécules de CO_2 réactives n'est atteinte qu'à des températures assez élevées. Cela affecte négativement la sélectivité du produit désiré, le CH_3OH , qui diminue de manière progressive avec la température. Ces tendances sont cohérentes avec les données thermodynamiques des réactions (cf. section 1.1).

Le fait que la conversion de CO_2 et la sélectivité en CH_3OH aient des comportements opposés par rapport à l'augmentation de la température indique qu'il existe une valeur optimale de rendement. Cela est illustré par la Figure 3.13.

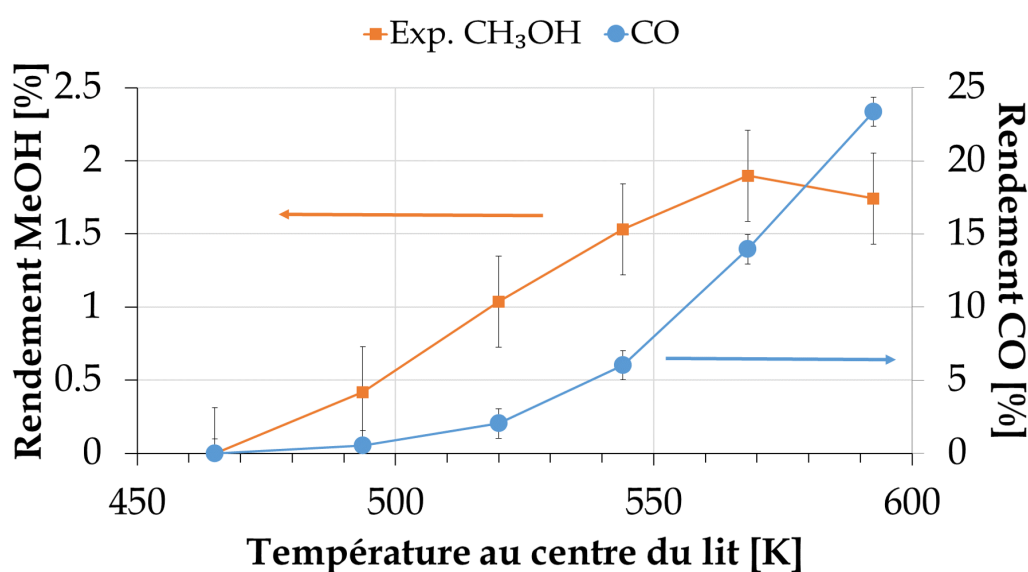


FIGURE 3.13 – Rendement des produits en fonction de la température, catalyseur CuZn/A, 400 mg de catalyseur, $d_p = 90 - 200 \mu\text{m}$, $P = 36 \text{ bar}$, $N_2/H_2/CO_2 = 4/27/9$, $WHSV = 15 \text{ L/g}_{\text{cat}}/\text{h}$

La valeur maximale du rendement en méthanol est atteinte à 568 K dans le cas étudié. Il faut rappeler toutefois que ces valeurs de rendement sont aussi faibles à cause de notre choix de nous éloigner de l'équilibre pour développer ce modèle cinétique. Ces résultats justifient aussi pourquoi nous ne nous sommes pas intéressés à travailler avec des températures au-delà de celles utilisées : même si la conversion du CO_2 augmente avec la température comme montrée par la Figure 3.12, à partir d'un certain seuil le rendement envers le produit d'intérêt décroît considérablement. L'optimisation du rendement en CH_3OH produit aussi des quantités importantes de CO, dont le rendement est six fois plus important que celui du CH_3OH à 568 K. Toutefois, cela ne représente pas un problème pour deux raisons. La première, il est parfaitement possible de l'utiliser pour produire du méthanol dans un autre réacteur. Les procédés industriels conventionnels (AIR LIQUIDE, 2017 ; OTT *et al.*, 2000 ; SHELDON, 2017) produisent du méthanol à partir de gaz de synthèse. La deuxième est qu'il est aussi possible de recycler ce CO en l'introduisant à nouveau dans le réacteur, et d'augmenter ainsi la production de méthanol (AN *et al.*, 2009). Cette deuxième possibilité sera explorée lors de la simulation d'un procédé de synthèse du méthanol sous ASPEN Plus (Chapitre 4).

3.3.2.2 Effet de la pression totale

L'influence de la pression totale sur la conversion de CO_2 et la sélectivité en CH_3OH est illustrée par la Figure 3.14.

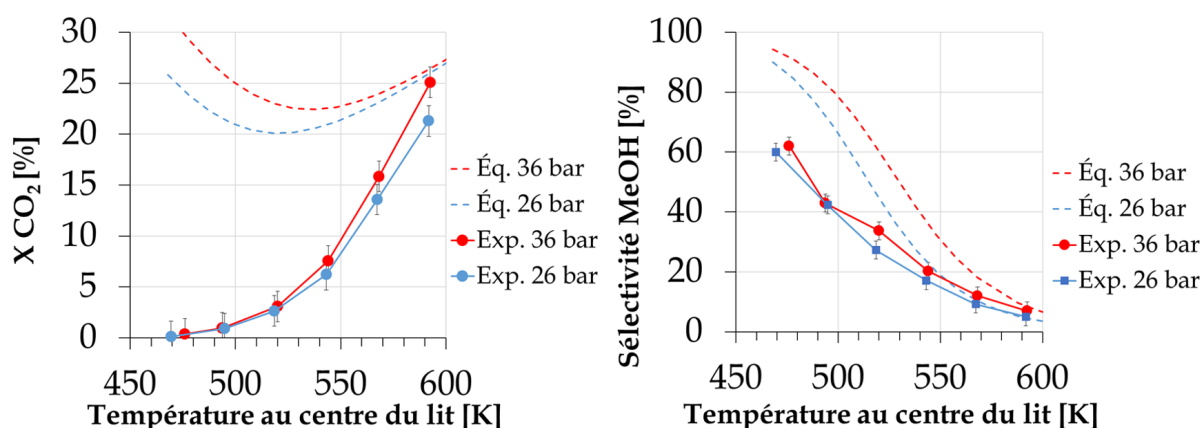


FIGURE 3.14 – Conversion de CO₂ et sélectivité en CH₃OH en fonction de la pression totale du système, catalyseur CuZn/A, 400 mg de catalyseur, $d_p = 90 - 200 \mu\text{m}$, $N_2/H_2/CO_2 = 4/27/9$, $WHSV = 15 \text{ L}/g_{\text{cat}}/\text{h}$

L'élévation de la pression provoque une légère augmentation de la conversion de CO₂ et de la sélectivité en CH₃OH, ce qui est en accord avec les équations mises en jeu et le principe de Le Chatelier. Conséquemment la réaction 2, ayant le même nombre de moles du côté des réactifs que du côté des produits, ne devrait pas être affectée par l'élévation de la pression. Cette hypothèse peut être vérifiée en regardant l'influence de la variation de la pression totale du système sur les rendements (Figure 3.15). Il est clair que l'effet de la pression totale du système sur les deux rendements est assez différent. Pour le cas du méthanol, son rendement a été amélioré de 58 % à 568 K (passant de 1,2 à 1,9 %), alors que l'amélioration du rendement en CO à la même température n'était que de 11 %. Il est donc évident qu'une élévation de la pression du système permet d'améliorer le rendement en méthanol.

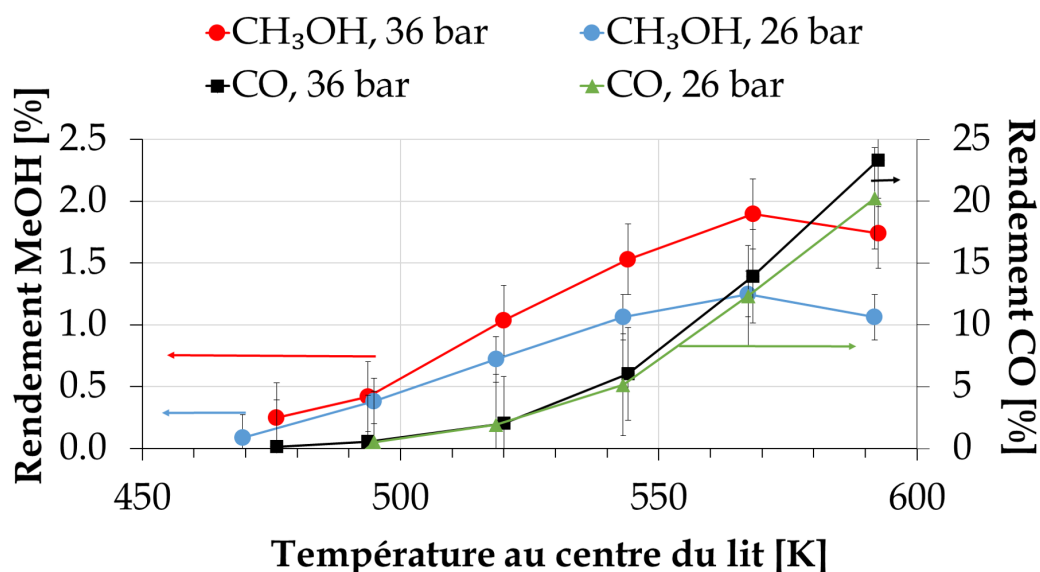


FIGURE 3.15 – Rendement des produits en fonction de la pression totale du système, catalyseur CuZn/A, 400 mg de catalyseur, $d_p = 90 - 200 \mu\text{m}$, $\text{N}_2/\text{H}_2/\text{CO}_2 = 4/27/9$, $\text{WHSV} = 15 \text{ L/g}_{\text{cat}}/\text{h}$

3.3.2.3 Influence de la pression partielle des réactifs

Pour évaluer l'effet de la pression partielle des réactifs à une pression totale donnée, nous avons fixé le rapport H_2/CO_2 à 3/1. Pour un des cas, la fraction molaire de H_2 dans le courant était égale à 0,675 et celle de CO_2 à 0,225, et donc la fraction molaire d'azote était égale à 0,10. Pour l'autre, la fraction molaire de H_2 était égale à 0,185, celle de CO_2 à 0,065 et celle d'azote à 0,75. Ces essais ont chacun été menés à deux pressions totales différentes, 26 et 36 bar. La Figure 3.16 illustre l'effet de cette variation de la pression partielle des réactifs sur la conversion de CO_2 et la sélectivité en CH_3OH .

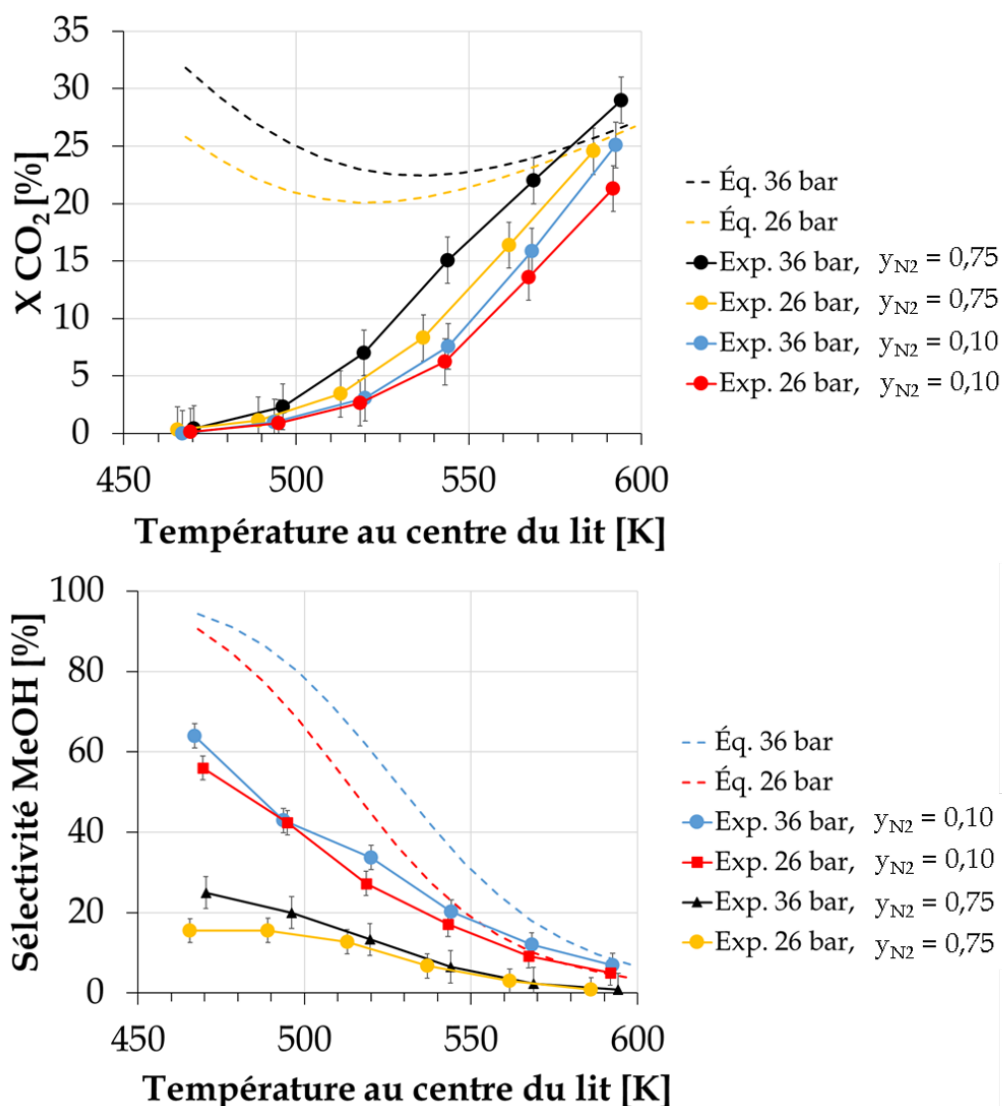
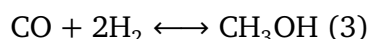
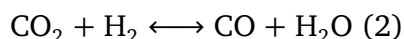


FIGURE 3.16 – Conversion de CO₂ et sélectivité en CH₃OH en fonction de la pression partielle des réactifs, catalyseur CuZn/A, 400 mg de catalyseur, d_p = 90 – 200 μm, H₂/CO₂ = 3/1, WHSV = 15 L/g_{cat}/h

Nous pouvons constater que la conversion de CO₂ augmente avec la diminution de la pression partielle des réactifs et que cette tendance est la même pour les deux pressions étudiées. Cependant, le contraire est observé pour la sélectivité en méthanol, qui augmente avec la pression partielle des réactifs. Cela suggère que cette augmentation de la conversion de CO₂ concerne principalement de sa conversion en CO. Ces résultats semblent indiquer que les réactions présentes dans le système (montrées ci-dessous) sont favorisées à basses pressions partielles des réactifs.



Dans un système hétérogène tel que le nôtre, les réactions ont lieu entre les molécules

des espèces chimiques adsorbées sur la surface catalytique. Le taux de couverture de cette surface par chaque espèce est donc un paramètre déterminant pour la probabilité d'occurrence des réactions. Nous connaissons, par imposition, les pressions partielles des réactifs en phase gaz. Cependant, cela ne signifie pas forcément que leur distribution sur la surface catalytique est identique à la composition de la phase gaz. Des phénomènes d'adsorption compétitive ont lieu à hautes pressions partielles des réactifs, modifiant ainsi le taux de couverture et ont une influence importante sur le déroulement des réactions. D'après l'équilibre thermodynamique (ces courbes sont disponibles dans la section suivante), plus le rapport molaire H_2/CO_2 est important, plus les réactions d'hydrogénation (1, 2 et 3) sont favorisées. Par définition le contraire est aussi vrai. Si nous regardons les résultats expérimentaux suivant cette logique, il semblerait qu'à hautes pressions partielles des réactifs le rapport molaire H_2/CO_2 sur la surface catalytique est plus bas qu'à basses pressions (où il serait plus favorable), ce qui pourrait expliquer l'augmentation de la conversion du CO_2 observée dans le deuxième cas. Ces observations expliquent aussi la diminution de la sélectivité en méthanol mesurée expérimentalement. Globalement, le taux de couverture est plus bas à basses pressions partielles, ce qui affecterait directement les probabilités d'occurrence des réactions 1 et 3, car elles nécessitent plus d'étapes d'hydrogénation que la réaction 2. Des phénomènes d'adsorption compétitive du même ordre ont aussi été mis en évidence par d'autres auteurs pour des mélanges CO_2/H_2 (KLIER *et al.*, 1982; X. WANG *et al.*, 2010). L'effet de la pression partielle des réactifs sur le rendement en méthanol est illustré par la Figure 3.17.

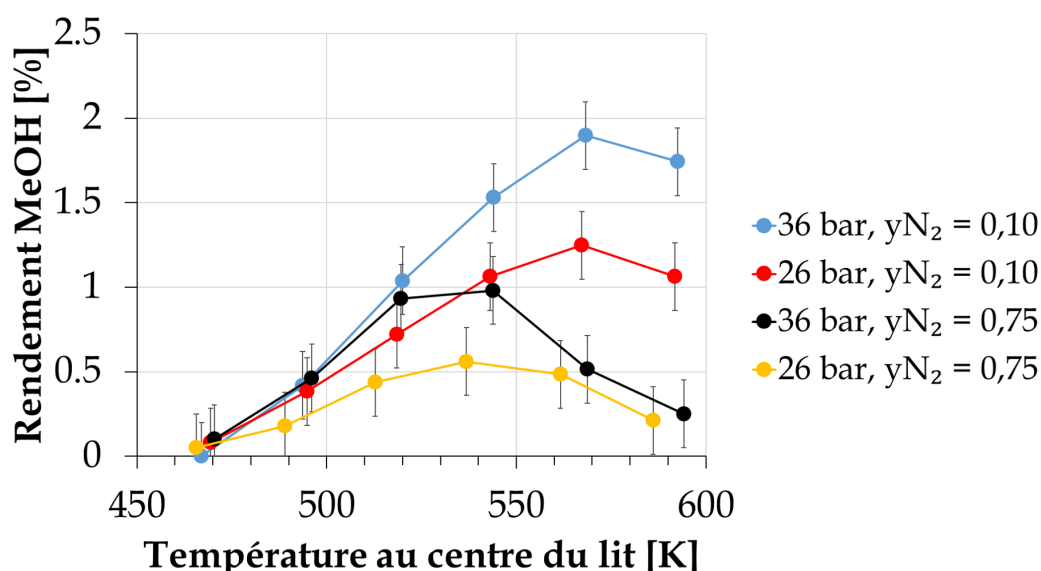


FIGURE 3.17 – Rendement en CH_3OH en fonction de la pression partielle des réactifs, catalyseur CuZn/A, 400 mg de catalyseur, $d_p = 90 - 200 \mu m$, $H_2/CO_2 = 3/1$, $WHSV = 15 L/g_{cat}/h$

Comme observé pour la sélectivité, le rendement en méthanol est amélioré avec la pres-

sion partielle des réactifs, et pour les mêmes raisons. Toutefois, il faut aussi noter que le sommet du pic de rendement est atteint à deux valeurs différentes : autour de 543 K pour les expériences avec une $x_{N_2} = 0,75$, et autour de 568 K pour les expériences avec $y_{N_2} = 0,10$. Bien que le rendement soit amélioré par l'élévation de la pression totale à y_{N_2} égales, le sommet du pic semble aussi affecté par la composition du mélange réactif. Malgré le fait que les pressions partielles des réactifs soient différentes pour ces deux cas, il semblerait que les rapports de leurs taux de couverture de la surface catalytique soient assez proches à ces conditions (ayant leur différence en dessous de l'erreur expérimentale), au point qu'ils paraissent identiques. Les résultats suggèrent aussi qu'un rendement plus élevé pourrait être obtenu à $y_{N_2} = 0$. Cependant, nous avons besoin d'azote dans notre mélange pour pouvoir quantifier les autres espèces chimiques, et il nous a été donc impossible de réaliser ces expériences. Des expériences avec un $y_{N_2} < 0,10$ ont été réalisées, mais la quantification de l'azote à ces concentrations n'a pas été répétable, et aucun résultat fiable n'a pu être extrait de ces manipulations. De ce fait, ces expériences ne sont pas présentées.

3.3.2.4 Influence du rapport molaire H_2/CO_2

Pour étudier l'influence du rapport molaire H_2/CO_2 sur la conversion de CO_2 et la sélectivité en CH_3OH , nous avons fixé la pression totale à 36 bar. Cependant, étant donné qu'il y a de l'azote dans notre système, il a été impossible de faire varier le rapport molaire H_2/CO_2 tout en gardant la même fraction molaire d'azote dans le mélange et la même vitesse spatiale. Néanmoins, cela n'empêche pas d'éclaircir les effets du rapport molaire H_2/CO_2 sur ces deux paramètres. La Figure 3.18 montre l'influence du rapport molaire H_2/CO_2 sur la conversion de CO_2 et la sélectivité en CH_3OH .

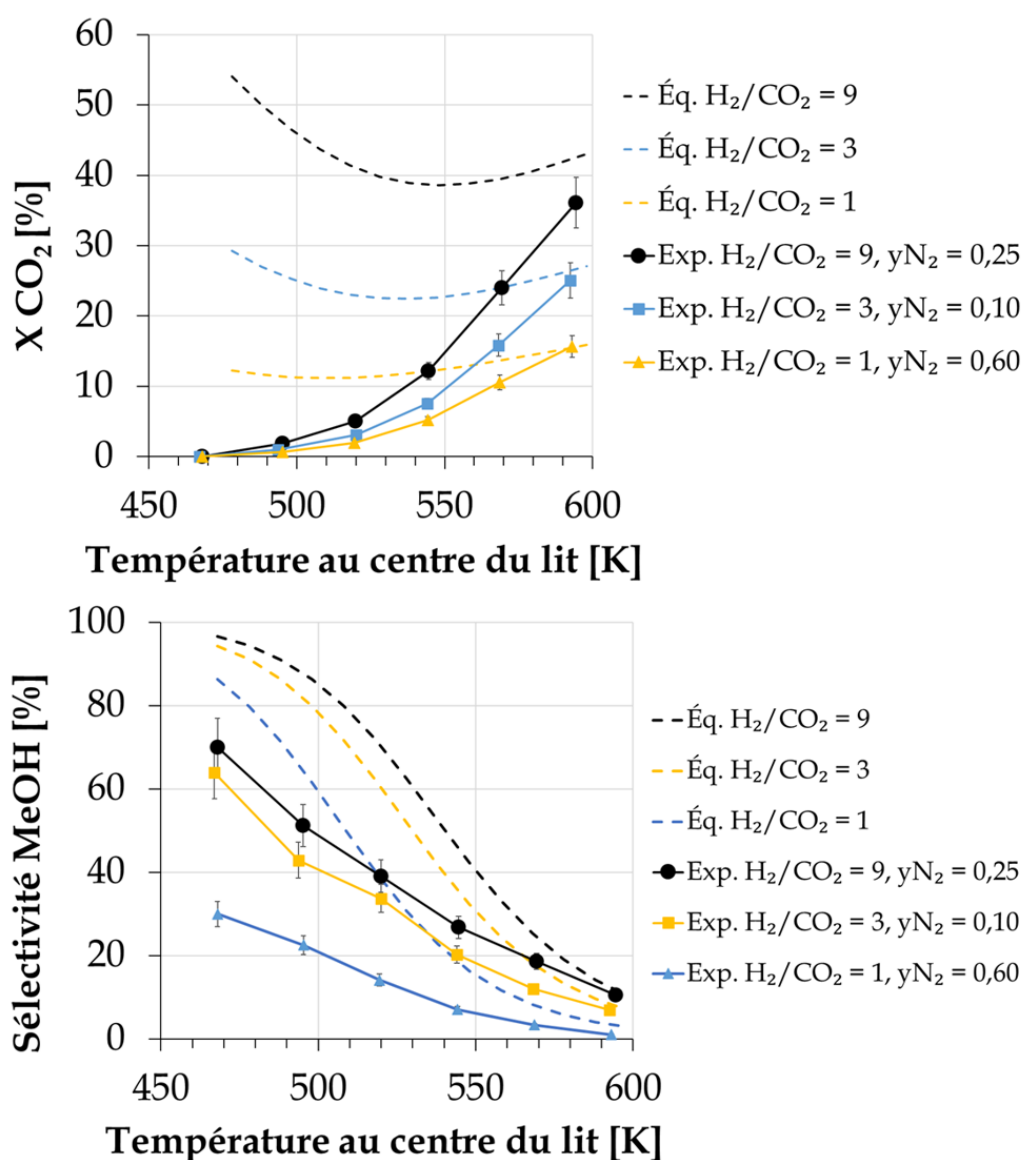


FIGURE 3.18 – Conversion du CO₂ et sélectivité en CH₃OH en fonction du rapport molaire H₂/CO₂, catalyseur CuZn/A, 400 mg de catalyseur, d_p = 90 – 200 μm, P = 36 bar, WHSV = 15 L/g_{cat}/h

Comme observé dans la Figure 3.18, la conversion du CO₂ et la sélectivité en CH₃OH augmentent avec le rapport molaire H₂/CO₂. Même à ces fractions molaires d'azote différentes, la pression partielle de H₂ augmente avec le rapport molaire : 7,2 bar à H₂/CO₂ = 1 ; 21,6 à H₂/CO₂ = 3 et 24,3 à H₂/CO₂ = 9. Cela suffit pour montrer que l'effet du rapport molaire peut être étudié même à des y_{N₂} différentes. En revenant aux courbes, plus il y aura de l'H₂ plus les molécules de CO₂ auront la probabilité de rentrer en contact avec et former du produit. Cela veut dire aussi que la probabilité de former du CH₃OH s'accroît avec le rapport molaire, un fait qui est mis en évidence par l'augmentation de sa sélectivité. Finalement, son rendement est aussi affecté de façon positive par l'augmentation du rapport molaire, comme illustré par la Figure 3.19.

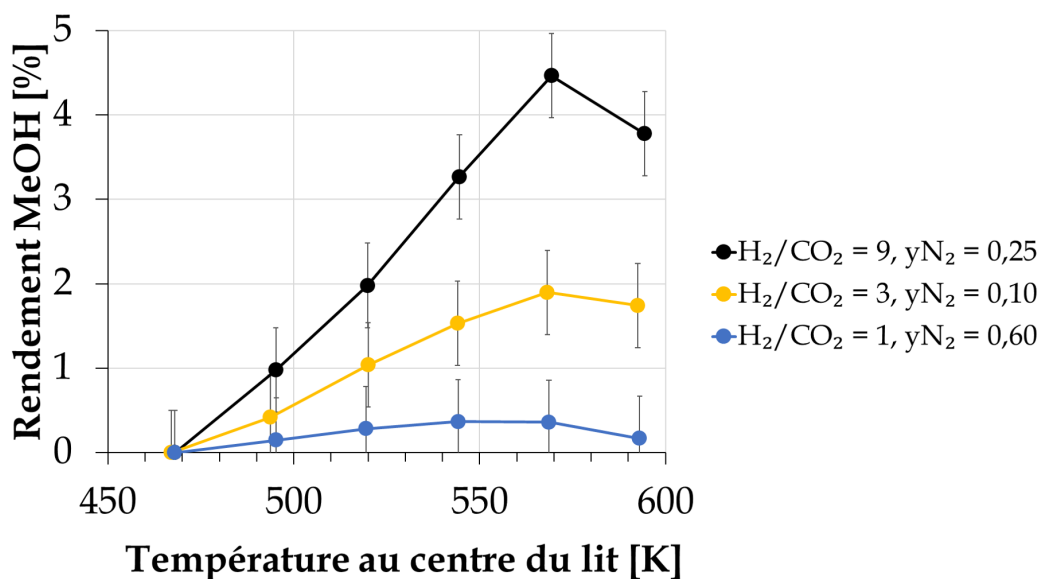


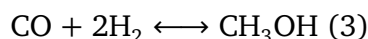
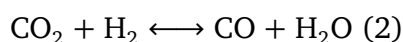
FIGURE 3.19 – Rendement en CH₃OH en fonction du rapport molaire H₂/CO₂, catalyseur CuZn/A, 400 mg de catalyseur, d_p = 90 – 200 μm, P = 36 bar, WHSV = 15 L/g_{cat}/h

Pour conclure sur l'effet des paramètres opératoires sur la conversion de CO₂, la sélectivité et le rendement en CH₃OH, nous résumons les tendances observées expérimentalement. Le rendement en méthanol est favorisé par la pression totale du système, les pressions partielles des réactifs et le rapport molaire H₂/CO₂ à une température d'opération optimale. C'est à ces tendances que l'écriture du modèle cinétique devra répondre afin de pouvoir représenter correctement notre système réactionnel.

3.3.3 Développement mathématique

3.3.3.1 Modèle de loi de puissance

Le modèle de loi de puissance qui correspond à notre système réactif a été écrit sous la forme :



$$r_{\text{CO}_2, \text{MeOH}} = k_1 \exp\left(\frac{-E_{rx,1}}{RT}\right) P_{\text{CO}_2}^\alpha P_{\text{H}_2}^\beta P_{\text{CH}_3\text{OH}}^\gamma P_{\text{H}_2\text{O}}^\delta \left(1 - \frac{P_{\text{CH}_3\text{OH}} P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}^3 K_{eq,1}}\right) \quad (3.3.5)$$

$$r_{RWGS} = k_2 \exp\left(\frac{-E_{rx,2}}{RT}\right) P_{\text{CO}_2}^\epsilon P_{\text{H}_2}^\zeta P_{\text{CO}}^\eta P_{\text{H}_2\text{O}}^\theta \left(1 - \frac{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2} K_{eq,2}}\right) \quad (3.3.6)$$

$$r_{\text{CO}, \text{MeOH}} = k_3 \exp\left(\frac{-E_{rx,3}}{RT}\right) P_{\text{CO}}^\iota P_{\text{H}_2}^\kappa P_{\text{CH}_3\text{OH}}^\lambda \left(1 - \frac{P_{\text{CH}_3\text{OH}}}{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}^2 K_{eq,3}}\right) \quad (3.3.7)$$

L'utilisation des pressions partielles à la place des fugacités est basée sur le facteur de compressibilité Z et sa relation avec la fugacité f (éq. 3.3.8). Ce facteur a été calculé à partir des équations de viriel (POLING *et al.*, 2000), ayant des valeurs entre 0,92 et 1,01 pour toutes les espèces dans l'intervalle de conditions opératoires testées. Cela implique que le terme exponentiel de l'équation 3.3.8 sera très proche de l'unité et que donc la fugacité et la pression partielle d'une espèce quelconque seront presque identiques dans ces cas.

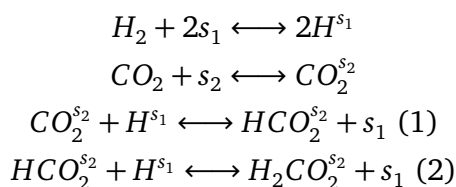
$$f = P \cdot \exp\left(\int \frac{Z-1}{P} dP\right) \quad (3.3.8)$$

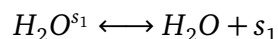
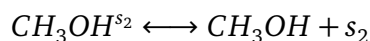
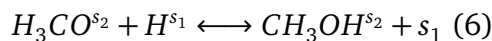
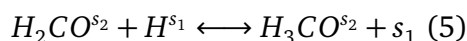
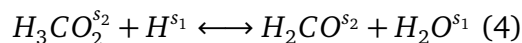
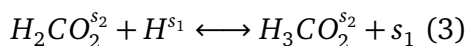
Pour avoir une cohérence au niveau des unités les constantes d'équilibre des réactions 3.3.5, 3.3.6 et 3.3.7 sont divisées par un terme de pression de référence ($P_{ref} = 1$ bar) dont l'exposant varie en fonction de l'équation. Cela n'est pas montré pour ne pas alourdir l'affichage des équations, et s'appliquera aussi aux modèles de la section suivante. Les résultats des expériences de la modélisation cinétique (cf. dernier paragraphe de la section 3.3.2.4) ont montré que la conversion et donc la vitesse de réaction des réactions d'hydrogénation de CO_2 diminuent avec l'augmentation des pressions partielles des réactifs. Cela indique que les exposants de ces pressions doivent être négatifs ou au pire inférieurs à 1 pour pouvoir correspondre aux résultats expérimentaux. Ceci sera un premier critère à respecter.

3.3.3.2 Modèle de Langmuir-Hinshelwood

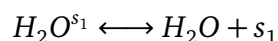
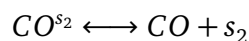
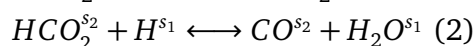
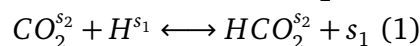
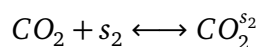
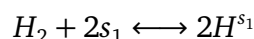
Comme discuté dans la section 1.3.2.2, pour une alimentation CO_2/H_2 deux cas sont envisageables. Le premier est un modèle à deux sites actifs : Cu^0 pour le CO_2 et ZnO pour l'hydrogène. L'autre possibilité est de ne considérer que le Cu^0 comme site actif possible et le rôle du ZnO comme celui d'un simple promoteur. Afin d'assurer une bonne interprétation des résultats expérimentaux, ces alternatives seront étudiées, évaluées et comparées lors de la formulation de la loi cinétique présentée dans cette thèse.

Les mécanismes proposés par GRAAF *et al.* (1988) ont été choisis comme base pour notre modèle de Langmuir-Hinshelwood. Pour le cas où deux types de sites actifs différents sont pris en compte, les sites d'adsorption de l' H_2 sont représentés par s_1 et ceux du CO_2 par s_2 . L'approximation des états quasi stationnaires est appliquée à l'adsorption de réactifs/désorption de produits, et seulement les étapes pouvant être considérées comme déterminantes sont numérotées. Pour la réaction $\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \longleftrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$:

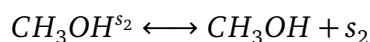
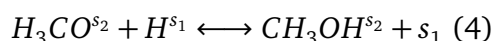
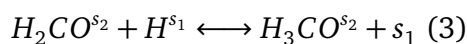
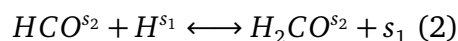
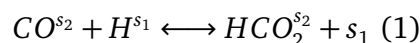
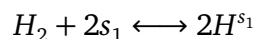
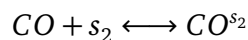




Pour la réaction $CO_2 + H_2 \longleftrightarrow CO + H_2O$:



Et pour la réaction $CO + 2H_2 \longleftrightarrow CH_3OH$:



Des expressions de vitesse peuvent être déduites à partir des équations précédentes en fonction d'une étape déterminante quelconque, qui sera représentée par ν . Cela nous permet d'écrire :

$$r_{CO_2, MeOH} = \frac{k_1 \exp \frac{-E_{rx,1}}{RT} \left(P_{CO_2} P_{H_2}^3 - \frac{P_{CH_3OH} P_{H_2O}}{K_{eq,1}} \right) / P_{H_2}^{(3-\frac{\nu_1}{2})}}{\left(1 + \sqrt{K_{H_2} P_{H_2}} + K_{H_2O} P_{H_2O} \right)^2 \left(1 + K_{CO_2} P_{CO_2} + K_{CH_3OH} P_{CH_3OH} + K_{CO} P_{CO} \right)} \quad (3.3.9)$$

$$r_{RWGS} = \frac{k_2 \exp \frac{-E_{rx,2}}{RT} \left(P_{CO_2} P_{H_2} - \frac{P_{CO} P_{H_2O}}{K_{eq,2}} \right) / P_{H_2}^{(1-\frac{\nu_2}{2})}}{\left(1 + \sqrt{K_{H_2} P_{H_2}} + K_{H_2O} P_{H_2O} \right) \left(1 + K_{CO_2} P_{CO_2} + K_{CH_3OH} P_{CH_3OH} + K_{CO} P_{CO} \right)} \quad (3.3.10)$$

$$r_{CO,MeOH} = \frac{k_3 \exp \frac{-E_{rx,3}}{RT} \left(P_{CO} P_{H_2}^2 - \frac{P_{CH_3OH}}{K_{eq,3}} \right) / P_{H_2}^{(2-\frac{\nu_3}{2})}}{(1 + \sqrt{K_{H_2} P_{H_2}} + K_{H_2O} P_{H_2O})(1 + K_{CO_2} P_{CO_2} + K_{CH_3OH} P_{CH_3OH} + K_{CO} P_{CO})} \quad (3.3.11)$$

Où les exposants ν_1 , ν_2 et ν_3 correspondent aux étapes cinétiquement déterminantes (à définir) des réactions (1), (2) et (3) respectivement. D'après le mécanisme utilisé, la réaction (1) dispose de six étapes déterminantes possibles (et donc ν_1 est un entier à déterminer entre 1 et 6), la (2) de deux et la (3) de quatre. Le critère pour leur choix est d'importance vitale, car il affecte la pression partielle d'un des réactifs, ayant un impact important sur l'expression finale de la vitesse de réaction. Les facteurs pré-exponentiels k_0 tel qu'ils sont écrits incluent aussi des équilibres et des interactions de surface non détaillées pour chaque réaction. En considérant l'autre possibilité, c'est-à-dire, où il n'existe qu'un seul de type actif pour l'adsorption des réactifs ($s_1 = s_2$), nous obtenons :

$$r_{CO_2,MeOH} = \frac{k_1 \exp \frac{-E_{rx,1}}{RT} \left(P_{CO_2} P_{H_2}^3 - \frac{P_{CH_3OH} P_{H_2O}}{K_{eq,1}} \right) / P_{H_2}^{(3-\frac{\nu_1}{2})}}{(1 + \sqrt{K_{H_2} P_{H_2}} + K_{H_2O} P_{H_2O} + K_{CO_2} P_{CO_2} + K_{CH_3OH} P_{CH_3OH} + K_{CO} P_{CO})^3} \quad (3.3.12)$$

$$r_{RWGS} = \frac{k_2 \exp \frac{-E_{rx,2}}{RT} \left(P_{CO_2} P_{H_2} - \frac{P_{CO} P_{H_2O}}{K_{eq,2}} \right) / P_{H_2}^{(1-\frac{\nu_2}{2})}}{(1 + \sqrt{K_{H_2} P_{H_2}} + K_{H_2O} P_{H_2O} + K_{CO_2} P_{CO_2} + K_{CH_3OH} P_{CH_3OH} + K_{CO} P_{CO})^2} \quad (3.3.13)$$

$$r_{CO,MeOH} = \frac{k_3 \exp \frac{-E_{rx,3}}{RT} \left(P_{CO} P_{H_2}^2 - \frac{P_{CH_3OH}}{K_{eq,3}} \right) / P_{H_2}^{(2-\frac{\nu_3}{2})}}{(1 + \sqrt{K_{H_2} P_{H_2}} + K_{H_2O} P_{H_2O} + K_{CO_2} P_{CO_2} + K_{CH_3OH} P_{CH_3OH} + K_{CO} P_{CO})^2} \quad (3.3.14)$$

Une discrimination entre les deux modèles, si possible, sera faite au moment de comparer leurs prédictions face aux résultats expérimentaux.

3.3.3.3 Modélisation du réacteur

Le réacteur utilisé pour réaliser les expériences de modélisation cinétique est de type catalytique hétérogène ouvert à débit volumétrique variable. Son comportement peut être représenté par le réacteur idéal à écoulement piston, dont le caractère pseudo-homogène a été vérifié par l'absence de limitations aux transferts externes (Tableau 3.5). Les hypothèses associées à ce type de réacteur sont présentées ci-dessous :

- Tous les éléments du fluide ont la même vitesse linéaire (écoulement du type piston) ;
- La dispersion axiale est négligeable ;
- Les gradients radiaux sont nuls (mélange radial parfait) ;
- La masse volumique reste constante tout au long du réacteur

Selon VILLERMAUX (1993), les deux premières hypothèses sont respectées si les équations suivantes sont vérifiées :

$$\frac{L_r}{d_p} \geq 50 \quad (3.3.15)$$

$$10 \geq \frac{d_r}{d_p} \geq 80 \quad (3.3.16)$$

D'après la taille de particule choisie pour l'étude cinétique le rapport $L_r/d_p = 140$ et le rapport $d_r/d_p = 20$, permettant de valider les deux premières hypothèses. La troisième hypothèse est vérifiée si l'inégalité suivante, associée au profil adiabatique de la réaction, est respectée (MEARS, 1971 ; SCHWEICH, 2001) :

$$\left(\frac{p}{4} - \frac{p}{8} \exp \left\{ \left| \frac{p}{4} \right| \right\} \right) < 0,05 \quad (3.3.17)$$

Où :

$$p = \frac{|\Delta_{rx}H| r_{app,i} (1 - \phi) d_r^2 E_{rx}}{4\kappa_f T_{paroi} R T_{paroi}^2} \quad (3.3.18)$$

Cette inégalité a été calculée pour le CO₂ en utilisant les valeurs disponibles dans la section 3.3.1.2, avec un κ_f estimé à 0,235 W/m/K (corrélation disponible dans l'annexe B.2) pour la température de paroi la plus élevée utilisée, 598 K. L'inégalité est respectée en observant les valeurs issues du calcul : le terme à gauche est égal à 0,042, qui est inférieure à 0,05. La quatrième hypothèse est basée sur les données expérimentales obtenues. La masse volumique est affectée par les pertes de pressions, les gradients de température dans le réacteur et la réduction du nombre total de moles de la part des réactions chimiques. Pendant les expériences, la différence de pression constatée entre l'entrée et la sortie du réacteur a toujours été inférieure à 1 bar. Par rapport à la température, un cas isotherme peut être justifié d'après le respect de l'équation 3.3.17. Néanmoins, nous avons quand même mesuré expérimentalement l'écart entre la température à la paroi du réacteur et celle en son centre, assumant que cette première est égale à celle du four. Cela a été fait pour toutes les expériences du modèle cinétique menées avec le CuZnO/Al₂O₃ (cf. Tableau 3.6), et les points obtenus sont illustrés par la Figure 3.20.

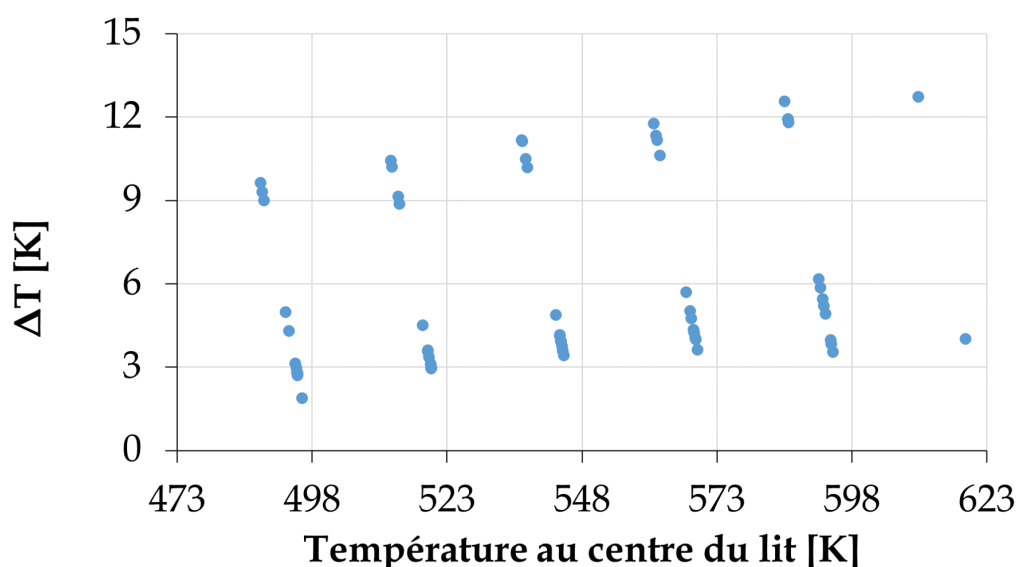


FIGURE 3.20 – Différence de température entre la paroi du réacteur et son centre, catalyseur CuZn/A, 400 mg de catalyseur, $d_p = 90 - 200 \mu\text{m}$, $P = 26 - 36 \text{ bar}$, $\text{WHSV} = 15 \text{ L/g}_{\text{cat}}/\text{h}$

Le but de la Figure 3.20 est de montrer les écarts maximaux de températures observés lors des expériences de l'étude paramétrique avec le CuZn/A. C'est ainsi que les points présentés correspondent à des conditions de pression totale, partielle et de désactivation du catalyseur (cf. section 3.3.3.4) différentes. A 498 K par exemple, les écarts de température ont varié entre 2 et 10 K dans l'ensemble de conditions opératoires testées (cf. section 3.3.2). Globalement, l'écart le plus important observé a été de 13 K pour une température au centre du lit de 613 K, soit une variation de 2,1 % par rapport à la température de la paroi. Bien que cela puisse être considéré comme une variation de température non négligeable d'un point de vue cinétique, notre première proposition sera d'un modèle de réacteur isotherme. Si cette considération ne se prouve pas adaptée pour notre cas, le bilan d'énergie correspondant y sera intégré. Par rapport à la réduction du nombre de moles, les variations de la masse volumique du mélange ont été calculées (à partir de corrélations disponibles dans l'annexe B) pour les cas où les conversions des réactifs ont été maximales et ont été toujours inférieures à 2,5 %. Ces 3 raisons nous semblent suffisantes pour supposer que, globalement, la quatrième hypothèse est respectée. Le bilan matière sur une tranche du lit catalytique d'un réacteur à écoulement piston (Figure 3.21) est écrit ci-dessous :

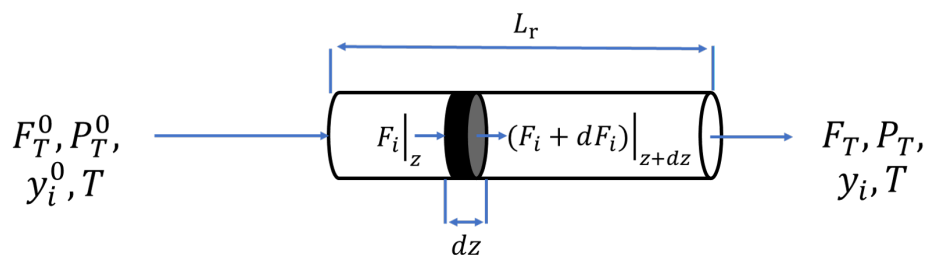
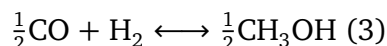
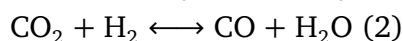
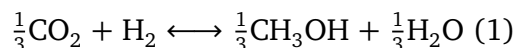


FIGURE 3.21 – Représentation schématique d'un réacteur à écoulement piston

$$\frac{dF_i}{dz} = \rho_{lit} r'_i A \quad (3.3.19)$$

Où F_i représente le débit molaire de l'espèce i , r'_i sa vitesse de réaction par unité de masse de catalyseur et A la section droite du lit catalytique. Étant donné que la seule espèce qui participe aux trois réactions en tant que réactif est l'hydrogène, nous avons réécrit les équations réactionnelles en fonction de celui-ci :



D'où :

$$r'_{\text{CO}_2} = -\frac{1}{3}r'_1 - r'_2 \quad (3.3.20)$$

$$r'_{\text{H}_2} = -r'_1 - r'_2 - r'_3 \quad (3.3.21)$$

$$r'_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{1}{3}r'_1 + \frac{1}{2}r'_3 \quad (3.3.22)$$

$$r'_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1}{3}r'_1 + r'_2 \quad (3.3.23)$$

$$r'_{\text{CO}} = r'_2 - \frac{1}{2}r'_3 \quad (3.3.24)$$

Les avancements des trois réactions quant à eux sont définis selon :

$$\frac{dX_1}{dz} = \frac{A\rho_{lit}}{F_{\text{H}_2}^0} r'_1 \quad (3.3.25)$$

$$\frac{dX_2}{dz} = \frac{A\rho_{lit}}{F_{\text{H}_2}^0} r'_2 \quad (3.3.26)$$

$$\frac{dX_3}{dz} = \frac{A\rho_{lit}}{F_{H_2}^0} r'_3 \quad (3.3.27)$$

Le bilan de matière des espèces est donné par le Tableau 3.7.

Tableau 3.7 – Bilan de matière des espèces chimiques

Espèce	Initiale	Changement	Restante
CO ₂	$F_{CO_2}^0$	$F_{H_2}^0(-\frac{1}{3}X_1 - X_2)$	$F_{CO_2}^0 + F_{H_2}^0(-\frac{1}{3}X_1 - X_2)$
H ₂	$F_{H_2}^0$	$F_{H_2}^0(-X_1 - X_2 - X_3)$	$F_{H_2}^0(1 - X_1 - X_2 - X_3)$
CH ₃ OH	$F_{CH_3OH}^0$	$F_{H_2}^0(\frac{1}{3}X_1 + \frac{1}{2}X_3)$	$F_{CH_3OH}^0 + F_{H_2}^0(\frac{1}{3}X_1 + \frac{1}{2}X_3)$
H ₂ O	$F_{H_2O}^0$	$F_{H_2}^0(\frac{1}{3}X_1 + X_2)$	$F_{H_2O}^0 + F_{H_2}^0(\frac{1}{3}X_1 + X_2)$
CO	F_{CO}^0	$F_{H_2}^0(X_2 - \frac{1}{2}X_3)$	$F_{CO}^0 + F_{H_2}^0(X_2 - \frac{1}{2}X_3)$
N ₂	$F_{N_2}^0$	-	$F_{N_2}^0$
Total	F_T^0	$-F_{H_2}^0(\frac{2}{3}X_1 + X_3)$	$F_T^0 - F_{H_2}^0(\frac{2}{3}X_1 + X_3)$

À partir du Tableau 3.7, nous pouvons écrire que :

$$-\frac{dF_{CO_2}}{dz} = F_{H_2}^0 \left(\frac{1}{3} \frac{dX_1}{dz} + \frac{dX_2}{dz} \right) = A\rho_{lit} \left(\frac{1}{3} r'_1 + r'_2 \right) \quad (3.3.28)$$

$$-\frac{dF_{H_2}}{dz} = F_{H_2}^0 \left(\frac{dX_1}{dz} + \frac{dX_2}{dz} + \frac{dX_3}{dz} \right) = A\rho_{lit} (r'_1 + r'_2 + r'_3) \quad (3.3.29)$$

$$\frac{dF_{CH_3OH}}{dz} = F_{H_2}^0 \left(\frac{1}{3} \frac{dX_1}{dz} + \frac{1}{2} \frac{dX_3}{dz} \right) = A\rho_{lit} \left(\frac{1}{3} r'_1 + \frac{1}{2} r'_3 \right) \quad (3.3.30)$$

$$\frac{dF_{H_2O}}{dz} = F_{H_2}^0 \left(\frac{1}{3} \frac{dX_1}{dz} + \frac{dX_2}{dz} \right) = A\rho_{lit} \left(\frac{1}{3} r'_1 + r'_2 \right) \quad (3.3.31)$$

$$\frac{dF_{CO}}{dz} = F_{H_2}^0 \left(\frac{dX_2}{dz} - \frac{1}{2} \frac{dX_3}{dz} \right) = A\rho_{lit} \left(r'_2 - \frac{1}{2} r'_3 \right) \quad (3.3.32)$$

L'étape finale est de développer les expressions de vitesse en écrivant les pressions partielles des réactifs en fonction des conversions. Afin de limiter le nombre d'équations, la procédure ne sera montrée que pour l'hydrogène.

$$P_{H_2} = \frac{F_{H_2}}{F_T} P_T = \frac{F_{H_2}^0 (1 - X_1 - X_2 - X_3)}{F_T^0 - F_{H_2}^0 (\frac{2}{3} X_1 + X_3)} P_T = \frac{y_{H_2}^0 (1 - X_1 - X_2 - X_3)}{1 - y_{H_2}^0 (\frac{2}{3} X_1 + X_3)} P_T \quad (3.3.33)$$

La substitution des expressions telles que la (3.3.33) dans (3.3.5) et finalement dans (3.3.25) nous permettent d'avoir un système de 3 équations différentielles ordinaires du

premier ordre avec 3 variables. Vu la longueur des équations, seulement une est montrée afin d'illustrer la démarche suivie. La première équation du modèle de loi de puissance est, par exemple :

$$\frac{dX_1}{dz} = \frac{A\rho_{lit}}{F_{H_2}^0} \left(k_1 \exp \frac{-E_{rx,1}}{RT} \left(\frac{y_{CO_2}^0 + y_{H_2}^0 \left(\frac{1}{3}X_1 - X_2 \right)}{1 - y_{H_2}^0 \left(\frac{2}{3}X_1 + X_3 \right)} P_T \right)^\alpha \left(\frac{y_{H_2}^0 (1 - X_1 - X_2 - X_3)}{1 - y_{H_2}^0 \left(\frac{2}{3}X_1 + X_3 \right)} P_T \right)^\beta \right. \\ \left. \left(\frac{y_{CH_3OH}^0 + y_{H_2}^0 \left(\frac{1}{3}X_1 + X_3 \right)}{1 - y_{H_2}^0 \left(\frac{2}{3}X_1 + X_3 \right)} P_T \right)^\gamma \left(\frac{y_{H_2O}^0 + y_{H_2}^0 \left(\frac{1}{3}X_1 + X_2 \right)}{1 - y_{H_2}^0 \left(\frac{2}{3}X_1 + X_3 \right)} P_T \right)^\delta \left[1 - \right. \right. \\ \left. \left. \frac{\left(\frac{y_{CH_3OH}^0 + y_{H_2}^0 \left(\frac{1}{3}X_1 + X_3 \right)}{1 - y_{H_2}^0 \left(\frac{2}{3}X_1 + X_3 \right)} P_T \right) \left(\frac{y_{H_2O}^0 + y_{H_2}^0 \left(\frac{1}{3}X_1 + X_2 \right)}{1 - y_{H_2}^0 \left(\frac{2}{3}X_1 + X_3 \right)} P_T \right)}{\left(\frac{y_{CO_2}^0 + y_{H_2}^0 \left(\frac{1}{3}X_1 - X_2 \right)}{1 - y_{H_2}^0 \left(\frac{2}{3}X_1 + X_3 \right)} P_T \right) \left(\frac{y_{H_2}^0 (1 - X_1 - X_2 - X_3)}{1 - y_{H_2}^0 \left(\frac{2}{3}X_1 + X_3 \right)} P_T \right)^3 K_{eq,1}} \right] \right) \right] \quad (3.3.34)$$

Des expressions similaires ont été obtenues pour $\frac{dX_2}{dz}$ et $\frac{dX_3}{dz}$. Ces trois équations ont été écrites pour les deux modèles sur MATLAB (MathWorks, Inc.) et résolues avec le solveur *ode15s*. Les débits molaires des espèces ont été obtenus à partir des conversions calculées et les paramètres cinétiques ont été trouvés par minimisation d'une fonction objectif sous la forme :

$$Z_{obj} = \frac{1}{n} \sum (X_{CO_2,calculees} - X_{CO_2,experimentales})^2 \quad (3.3.35)$$

Où n représente le nombre total de points et X_{CO_2} la conversion de CO_2 , qui est le réactif limitant. Cependant, comme le modèle a été écrit pour calculer la conversion d'hydrogène, celle de CO_2 pour chaque point est obtenue selon :

$$X_{CO_2,calculees} = \frac{P_{H_2}/P_{CO_2}}{RMS_1} X_1 + \frac{P_{H_2}/P_{CO_2}}{RMS_2} X_2 \quad (3.3.36)$$

Où RMS représente le rapport molaire stœchiométrique H_2/CO_2 égal à trois pour la réaction 1 et à un pour la réaction 2 ; X_1 et X_2 représentent les conversions d'hydrogène estimées par le modèle pour ces deux mêmes réactions. Les constantes d'équilibre des réactions ont été calculées à partir de la relation de van't Hoff :

$$K_{eq,T} = \frac{K_{eq,298K}}{\exp\left(\frac{-\Delta_{rx}H}{R}\left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T}\right)\right)} \quad (3.3.37)$$

Les valeurs de $K_{eq, 298 K}$ ont été obtenues à partir des énergies libres de Gibbs tabulées (ALLISON, 1996) selon :

$$K_{eq, 298K} = \exp\left(\frac{-\Delta_{rx}G}{298R}\right) \quad (3.3.38)$$

3.3.3.4 Désactivation du catalyseur

La désactivation du catalyseur a été évaluée en répétant la troisième série d'expériences à la fin de toutes les expériences envisagées. La Figure 3.22 compare les conversions obtenues pour la troisième série d'expériences (Init.) et les conversions obtenues dans les mêmes conditions à la fin de toutes les séries d'expériences.

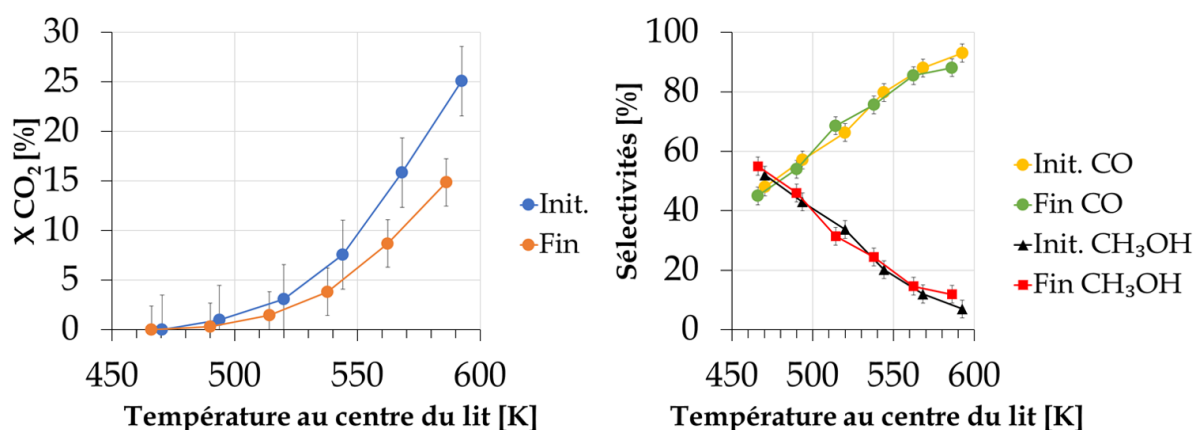


FIGURE 3.22 – Mise en évidence de la désactivation du catalyseur par répétition expérimentale, $P = 36$ bar, $H_2/CO_2 = 3/1$, $y_{N_2} = 0,10$, $WHSV = 15$ L/ H_{cat} /h

Il est évident qu'une diminution considérable de la conversion ainsi qu'une légère variation de la température au centre du lit ont eu lieu au cours des expériences de modélisation. Même si les variations de température observées sont d'un ordre de grandeur qui nous a permis de supposer le système comme isotherme, les profils de température au sein d'un lit catalytique ne sont pas plats (TRY, 2018). La réaction majoritaire est l'endothermique RWGS, et le déplacement de son front de réaction (et du pic de température) suite à la désactivation des particules de catalyseur situées à l'entrée du réacteur pourrait expliquer l'augmentation de l'écart entre la paroi et le centre du lit. Le fait que les sélectivités soient restées inchangées suggère que la désactivation a été uniforme au sein du catalyseur, affectant toutes les réactions de la même façon. Nous avons choisi d'utiliser le nombre de moles de CO₂ converties par expérience comme paramètre pilotant la désactivation. Un total de 69 points expérimentaux a été réalisé, et le nombre de moles de CO₂ converties par point expérimental est illustré par la Figure 3.23.

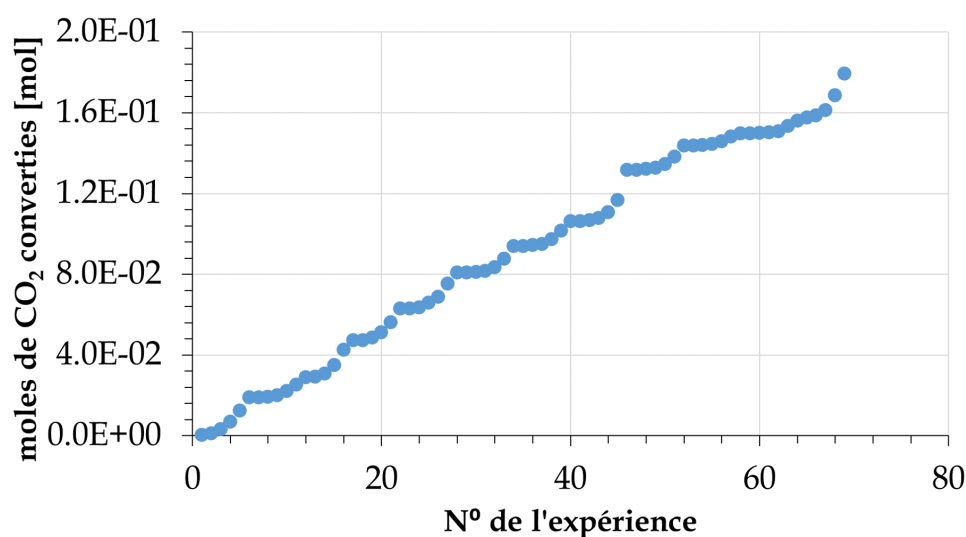


FIGURE 3.23 – Nombre de moles de CO₂ converties par expérience. Chaque point représente le nombre total de moles de CO₂ converties jusqu'au point en considération

Le point expérimental 2 représente la somme du nombre de moles de CO₂ converties par les expériences 1 et 2, le point 3 des expériences 1, 2 et 3, etc. Les points expérimentaux des manipulations comparées pour mettre en évidence la désactivation correspondent aux points 13-17 pour "Init." et 65-69 pour "Fin" (Figure 3.22). Cependant, au vu des faibles conversions du CO₂ observées sur la Figure 3.22 pour les températures inférieures à 548 K, seuls les points à 573 et 598 K ont été choisis pour l'étude de la désactivation. Ces points correspondent aux points 16-17 pour "Init." et 68-69 pour "Fin". À partir de cela, nous avons tracé le nombre de moles converties par les deux expériences de désactivation en fonction du nombre total de moles de CO₂ converties jusqu'à ces points (Figure 3.24a). Puisque les températures de ces points ont été légèrement différentes sur la Figure 3.22, nous avons moyenné leurs valeurs à 568 et 588 K respectivement afin d'alléger l'affichage sur les Figures 3.24a et b. Ensuite, nous avons pris l'ordonnée à l'origine comme étant le nombre de moles de CO₂ qui auraient été converties si le catalyseur était neuf (activité catalytique à 100 %). Le rapport entre la quantité réellement produite est celle pouvant être produite à activité à 100 % nous a permis d'obtenir les pourcentages de diminution de l'activité catalytique au moment des expériences montrées (Figure 3.24b).

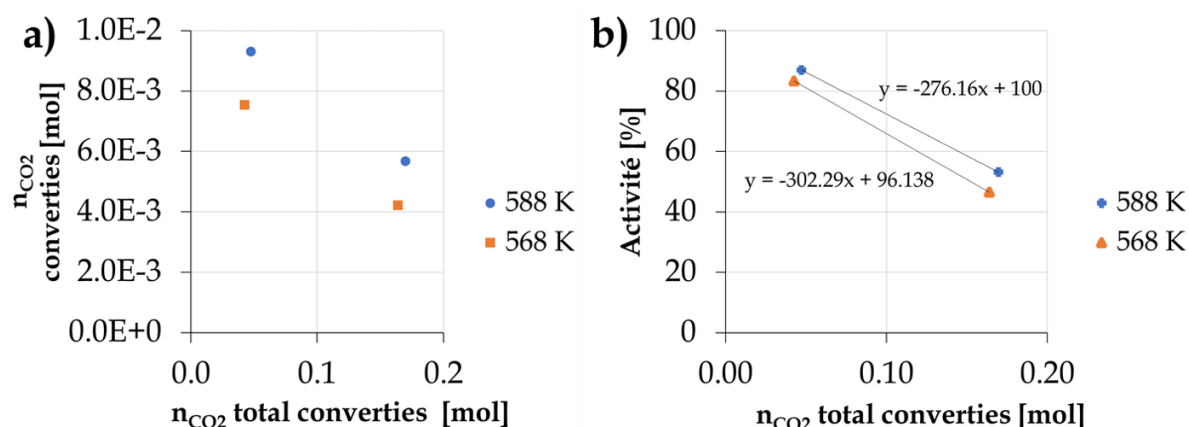


FIGURE 3.24 – Comparaison de la diminution de l'activité catalytique à deux températures différentes

Le pourcentage de diminution de l'activité catalytique estimé par les deux points est assez proche pour nous permettre de prendre leur moyenne comme valeur à utiliser. L'activité catalytique à la fin des expériences a donc été estimée à 50 % de sa valeur initiale. La moyenne des deux droites observées a été utilisée pour diminuer la longueur du réacteur (et par conséquent celle d'intégration) lors de la résolution numérique, donnant l'équation suivante :

$$\text{Activité catalytique [\%]} = -289,23n_{total, CO_2, converties} + 98,2 \quad (3.3.39)$$

Physiquement, cette équation implique que la partie supérieure du lit s'est désactivée au fur et à mesure que les expériences se sont déroulées, ce qui est cohérent avec le déplacement du front de réaction (et du pic de température) mentionné précédemment. Mathématiquement, cela a été implémenté dans les équations du modèle cinétique tel que montré ci-dessous. À titre d'exemple, le débit de CO₂ a été obtenu selon :

$$F_{CO_2}|_0^L = -F_{H_2}^0 \left(\frac{1}{3} \int_{z=0}^{z=L} \frac{dX_1}{dz} + \int_{z=0}^{z=L} \frac{dX_2}{dz} \right) \quad (3.3.40)$$

Avec :

$$L = L_{init}(\text{activité catalytique}) \quad (3.3.41)$$

Où L_{init} représente la longueur initiale du lit, égale à 2,8 cm et l'activité catalytique à chaque expérience est issue de la droite obtenue expérimentalement sur la Figure 3.24. Les profils de conversions de CO₂ estimées pour les deux séries d'expériences montrées sur la Figure 3.24 ont été surveillés afin de valider le facteur de désactivation imposé lors de la résolution numérique.

3.3.4 Résolution numérique

Les équations ont été résolues par minimisation paramétrique de la fonction objectif en utilisant la méthode de Lagrangian Augmentée pour algorithmes génétiques. Pour une première identification paramétrique, les valeurs des énergies d'activation apparentes reportées par différents auteurs (Tableau 1.6) ont été utilisées. Pour le modèle de Langmuir-Hinshelwood, les constantes d'adsorption ont été initialisées avec les valeurs données par SEIDEL *et al.* (2018) : $K_{H_2} = 1,35$; $K_{CO_2} = 0,05$; $K_{CH_3OH} = 0$; $K_{CO} = 0,15$ et $K_{H_2O} = 0,03$.

Plusieurs étapes d'initialisation et d'analyse des résultats ont été menées, afin de discriminer les solutions mathématiques obtenues. Seulement les couples de résultats ayant des énergies d'activation comparables avec celles de la littérature ont été gardés, et font l'objet d'analyse dans la section suivante. Bien que l'alimentation n'ait été composée que de CO_2 et H_2 lors des expériences cinétiques, la troisième réaction a été aussi considérée pour les modélisations. La quantité de CO produite a été très supérieure à celle de méthanol lors des expériences et, dans ces conditions, la voie $CO \rightarrow CH_3OH$ nous semble aussi probable que $CO_2 \rightarrow CH_3OH$, d'où sa prise en compte. Cependant, lors des modélisations la conversion de la troisième réaction a été trouvée négligeable pour tous les points analysés, signifiant que même dans les conditions mentionnées précédemment la voie $CO \rightarrow CH_3OH$ n'a pas eu lieu. Cela n'exclut pas la possibilité qu'à hautes pressions partielles de CO formé, une partie de celui-ci puisse se retransformer en CO_2 par WGS et finalement en méthanol, comme ont suggéré les travaux de KATTEL *et al.* (2017) (cf. section 1.3.1). Les équations cinétiques utilisées pour les modèles proposés dans la section suivante ne sont donc que la voie $CO_2 \rightarrow CH_3OH$ et la RWGS. Ces modèles sont d'abord comparés et si l'un d'entre eux s'avère capable de mieux représenter les résultats expérimentaux que l'autre, ses paramètres optimisés seront soumis à une analyse de sensibilité.

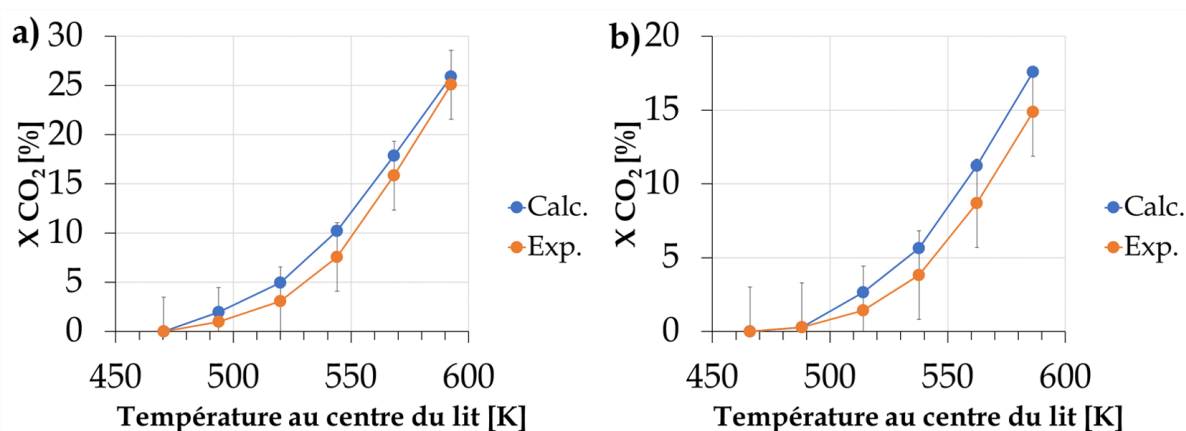
3.3.5 Analyse des résultats

3.3.5.1 Modèle de loi de puissance

Le Tableau 3.8 montre les résultats de paramètres optimisés obtenus lors des simulations, ainsi que la valeur finale de la fonction objectif (éq. 3.3.35). La pertinence de ces valeurs sera évaluée après avoir effectué l'analyse de sensibilité paramétrique afin d'identifier leurs intervalles de confiance. L'évaluation du facteur de désactivation appliqué est illustrée par la Figure 3.25.

Tableau 3.8 – Valeurs des paramètres optimisés pour le modèle de loi de puissance

Paramètre	Valeur	Unités	Paramètre	Valeur
k_1	$7,39 \cdot 10^0$	$\text{g.mol}^{-1}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1,2}$	ϵ	0,57
k_2	$7,09 \cdot 10^4$	$\text{g.mol}^{-1}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1,1}$	ζ	0,53
$E_{rx,1}$	46,69	kJ/mol	η	0
$E_{rx,2}$	82,81	kJ/mol	θ	0
α	0,65	–	ι	0,12
β	0,55	–	κ	0,21
γ	0	–	λ	0
δ	0	–	Z_{obj}	<u>0,10</u>

FIGURE 3.25 – Analyse de la prédiction de la perte d'activité catalytique pour le modèle de loi de puissance, $P_{total} = 36$ bar, $H_2/CO_2 = 3/1$, $y_{N_2} = 0,10$. a) Départ b) Fin

Avec l'implémentation du critère de désactivation choisi, le modèle prédit de façon satisfaisante la perte d'activité catalytique durant les expériences. La Figure a) correspond au profil de conversion de la troisième série et b) à la même série répétée à la fin. Cette étape constitue une validation préliminaire des hypothèses faites. Par rapport aux conversions, la Figure 3.26 montre le graphique de parité obtenu pour les conversions d' H_2 et CO_2 . L'écart type de ces mesures a été estimé à 3,5 %, et est affiché par les droites rouges.

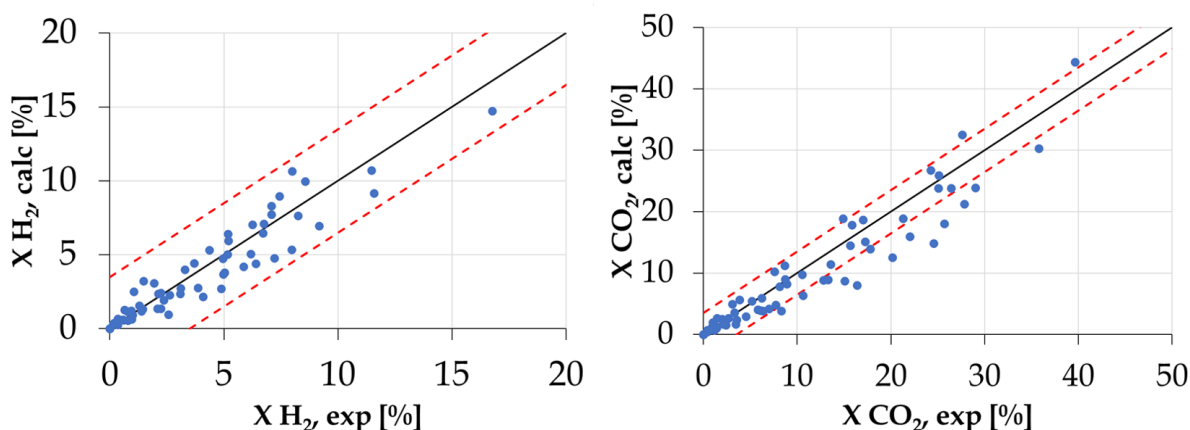


FIGURE 3.26 – Diagramme de dispersion pour les conversions de H_2 et CO_2 , modèle de loi de puissance

Globalement l'estimation des conversions montre que le modèle représente assez correctement les résultats expérimentaux. Cependant, bien que les estimations de la conversion d' H_2 sont adéquates, pour le CO_2 elles montrent une erreur d'estimation bien supérieure à l'erreur expérimentale pour un nombre non négligeable de points. Pour mieux illustrer ce dernier point, la Figure 3.27 compare la prédiction de la conversion par le modèle à une haute ($y_{N_2} = 0,10$) et à une faible ($y_{N_2} = 0,75$) pression partielle des réactifs.

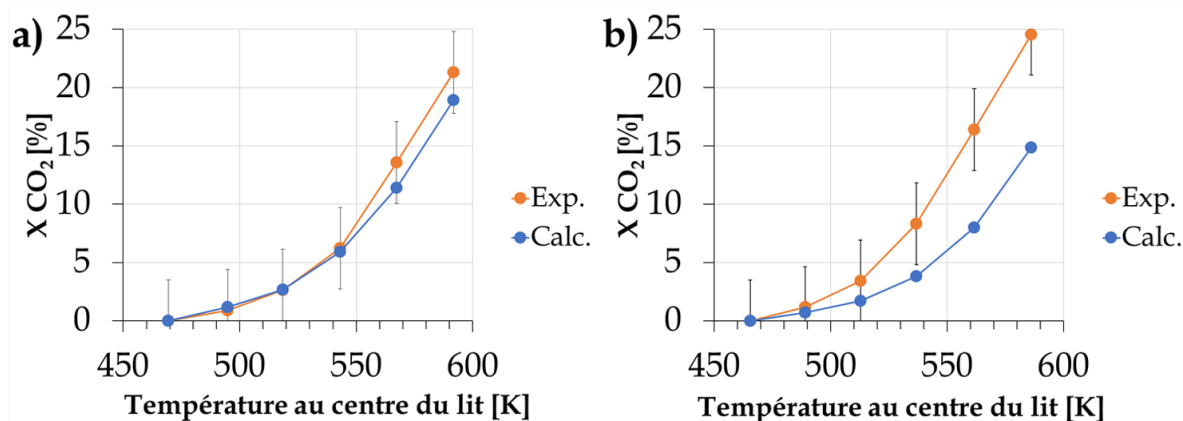


FIGURE 3.27 – Comparaison entre les conversions de CO_2 prédites (Calc.) par le modèle de loi de puissance et l'expérience (Exp.) : $P_{total} = 26$ bar, $H_2/CO_2 = 3/1$, a) $y_{N_2} = 0,10$, b) $y_{N_2} = 0,75$

Même si l'estimation pour la Figure a) est totalement appropriée, une sous-estimation de la conversion est observée sur la Figure b). Cela met en évidence la source des points en dehors des barres d'erreurs sur le diagramme de dispersion pour la conversion de CO_2 . Pour toutes les conditions analysées, nous avons observé une sous-estimation importante de la conversion avec l'augmentation de la pression partielle des réactifs. En essayant d'utiliser des exposants négatifs pour les pressions partielles des réactifs afin de mieux représenter les tendances expérimentales constatées, aucune convergence cohérente n'a été obtenue et

des valeurs de $Z_{obj} > 3,3$ ont été trouvés. Cela suggère que le modèle de loi de puissance n'est pas totalement capable de modéliser les résultats expérimentaux et qu'il y a peut-être des phénomènes importants présents qui ne sont pas pris en compte par ce modèle.

3.3.5.2 Modèle de Langmuir-Hinshelwood

a) Avec un seul type de site actif

Parmi les deux modèles Langmuir-Hinshelwood proposés, le premier à analyser est celui avec un seul type de site actif pour toutes les espèces. Le Tableau 3.9 montre les résultats de paramètres optimisés obtenus lors des simulations. En fonction du choix de l'étape déterminante, les valeurs de la fonction objectif ont varié entre $4,19 \cdot 10^{-2}$ et 2. La valeur de $Z_{obj} = 3,39 \cdot 10^{-2}$ a été obtenue en supposant que la première étape de chaque réaction comme déterminante. En regardant le développement du mécanisme réactionnel disponible dans la section 3.3.3.2, cela correspondrait aux étapes 1-1 (première étape de la $CO_2 \rightarrow CH_3OH$ et première étape de la RWGS respectivement). Les valeurs de ν_1 et ν_2 seraient donc 1 et 1 respectivement. Cependant, de nombreux travaux montrent que les étapes déterminantes pour les réactions sont en fait différentes. Initialement, les travaux de GRAAF *et al.* (1988) ont utilisé les étapes (3-2) sur la base de la meilleure représentation obtenue pour leurs résultats expérimentaux. Cependant, d'autres auteurs soutiennent que pour l'hydrogénation de CO_2 en méthanol l'étape déterminante est l'hydrogénation de l'intermédiaire formiate $HCOO^-$. La nature de l'espèce formée est toutefois sujet à débat. Les travaux de S. FUJITA *et al.* (1995) ont conclu que l'espèce formée est l'acide formique $HCOOH$. D'autre part, les travaux plus récents de GRABOW *et al.* (2011) montrent que la formation de son isomère dioxyméthylène H_2CO_2 est énergétiquement plus favorable. Quoi qu'il en soit, cela correspond à l'étape (2) et non pas à la (3) comme suggéré par GRAAF *et al.* Pour ce qui concerne la RWGS, la barrière énergétique pour l'hydrogénation du CO_2 adsorbé, qui est l'étape (1), a été trouvée comme plus importante que celle de l'hydrogénation du $HCOO^-$ par plusieurs auteurs (GRABOW *et al.*, 2011 ; LIM *et al.*, 2009 ; PEPPELEY *et al.*, 1999), impliquant que c'est elle et non l'étape (2) la limitante.

Nous avons testé les deux possibilités : la combinaison d'étapes (3-2) et (2-1) comme déterminantes. Cependant, il a été impossible d'obtenir une valeur de $Z_{obj} < 1,3$ pour le premier cas, alors qu'une $Z_{obj} = 3,61 \cdot 10^{-2}$ a été trouvé pour le deuxième. En nous basant sur cela, nous avons décidé de ne garder que les résultats de simulations du deuxième cas. Les valeurs de ν_1 et ν_2 ont été donc 2 et 1 respectivement. L'évaluation du critère de désactivation appliqué est illustrée par la Figure 3.28.

Tableau 3.9 – Valeurs des paramètres optimisés pour le modèle de loi de Langmuir-Hinshelwood à un seul type de site actif

Paramètre	Valeur	Unités
k_1	$1,96 \cdot 10^5$	$\text{g.mol}^{-1}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-2}$
k_2	$2,08 \cdot 10^8$	$\text{g.mol}^{-1}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1,5}$
$E_{rx,1}$	57,60	kJ/mol
$E_{rx,2}$	94,21	kJ/mol
$\sqrt{K_{H_2}}$	2,10	$\text{bar}^{-0,5}$

Paramètre	Valeur	Unités
K_{CO_2}	1,83	bar^{-1}
K_{CH_3OH}	6,59	bar^{-1}
K_{CO}	0,35	bar^{-1}
K_{H_2O}	0,02	bar^{-1}
Z_{obj}	$3,61 \cdot 10^{-2}$	–

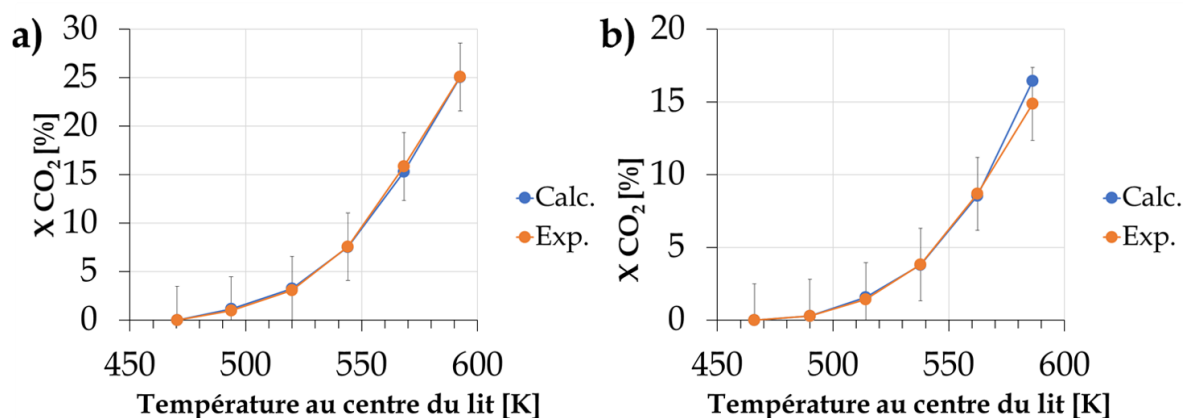


FIGURE 3.28 – Analyse de la prédiction de la perte d'activité catalytique pour le modèle de Langmuir-Hinshelwood à un seul type de site actif $P_{total} = 36 \text{ bar}$, $H_2/CO_2 = 3/1$, $y_{N_2} = 0,10$. a) Départ b) Fin

Tel qu'obtenu pour le modèle de loi de puissance, le modèle de Langmuir-Hinshelwood avec un seul type de site actif prédit correctement la perte d'activité catalytique durant les expériences en se basant sur le critère de désactivation choisi. Avec cette étape préliminaire validée, la Figure 3.29 montre le diagramme de dispersion obtenu pour les conversions d' H_2 et CO_2 . Les écarts types de ces mesures ont été de 3,5 %, et sont affichés par les droites rouges.

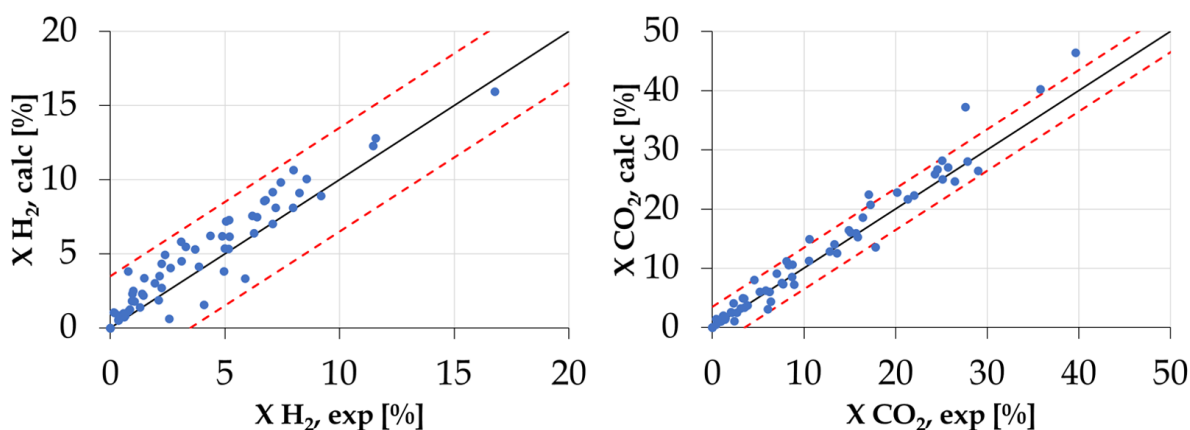


FIGURE 3.29 – Diagramme de dispersion pour les conversions de H_2 et CO_2 , modèle de Langmuir-Hinshelwood à un seul type de site actif

Par rapport aux résultats obtenus pour le modèle de puissance, l'estimation des conversions d' H_2 du modèle de Langmuir-Hinshelwood avec un seul type de site actif reste aussi correcte qu'auparavant. La différence principale entre les deux modèles est visible sur l'estimation des conversions de CO_2 . Sur l'ensemble des résultats, plus de 90 % des points expérimentaux ont été correctement prédits (à l'intérieur des barres d'erreur expérimentale), comparé au 75 % obtenus pour le modèle de loi de puissance. Afin de mieux comparer la performance des deux modèles, la Figure 3.30 montre la prédiction de la conversion pour les deux cas utilisés précédemment avec le modèle de loi de puissance (à $y_{N_2} = 0,10$ et $y_{N_2} = 0,75$).

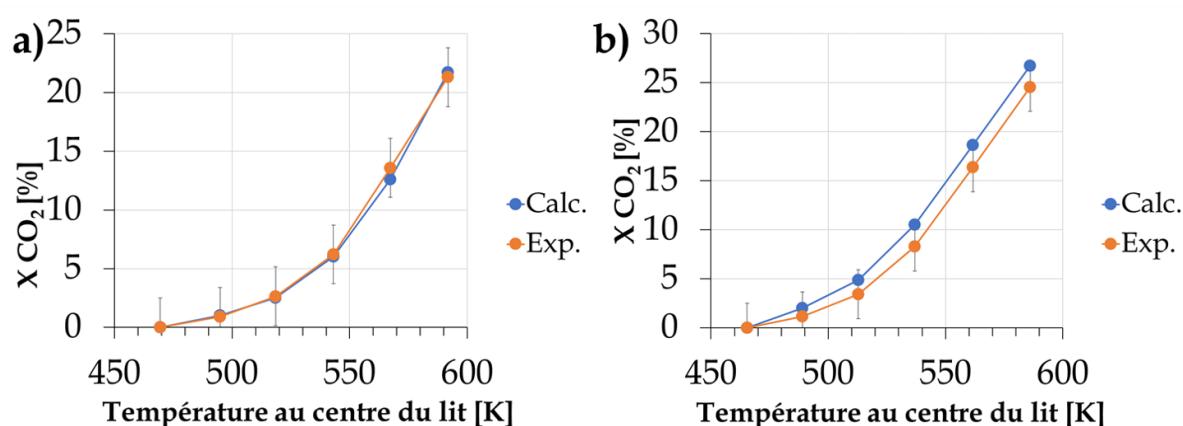


FIGURE 3.30 – Comparaison entre les conversions de CO_2 prédites (Calc.) par le modèle de Langmuir-Hinshelwood à un seul type de site actif et l'expérience (Exp.) : $P_{total} = 26$ bar, $H_2/CO_2 = 3/1$, a) $y_{N_2} = 0,10$, b) $y_{N_2} = 0,75$

Dans le cas du modèle de Langmuir-Hinshelwood avec un seul type de site actif, l'estimation pour les deux séries de manipulations montrées est totalement adéquate. Cela met bien en évidence que ce modèle est mieux adapté pour modéliser les tendances expérimentales trouvées. Étant donné qu'une des différences principales entre les deux modèles est la présence des constantes d'adsorption, la complexité des interactions ayant lieu dans notre système réactionnel est sans doute mieux représentée quand ces constantes sont prises en compte.

b) Avec deux types de sites actifs

Finalement, les résultats obtenus pour le modèle de Langmuir-Hinshelwood avec deux types de sites actifs seront discutés. Le Tableau 3.10 montre les résultats de paramètres optimisés obtenus lors des simulations. Comme pour le cas précédent, les étapes 2 et 1 sont considérées comme déterminantes pour l'hydrogénation de CO_2 et la RWGS respectivement.

Tableau 3.10 – Valeurs des paramètres optimisés pour le modèle de loi de Langmuir-Hinshelwood avec deux types de sites actifs

Paramètre	Valeur	Unités
k_1	$6,03 \cdot 10^3$	$\text{g.mol}^{-1}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-2}$
k_2	$3,51 \cdot 10^7$	$\text{g.mol}^{-1}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1,5}$
$E_{rx,1}$	53,73	kJ/mol
$E_{rx,2}$	95,65	kJ/mol
$\sqrt{K_{H_2}}$	2,70	$\text{bar}^{-0,5}$

Paramètre	Valeur	Unités
K_{CO_2}	0,18	bar^{-1}
K_{CH_3OH}	1,87	bar^{-1}
K_{CO}	8,30	bar^{-1}
K_{H_2O}	0,18	bar^{-1}
Z_{obj}	$8,12 \cdot 10^{-2}$	–

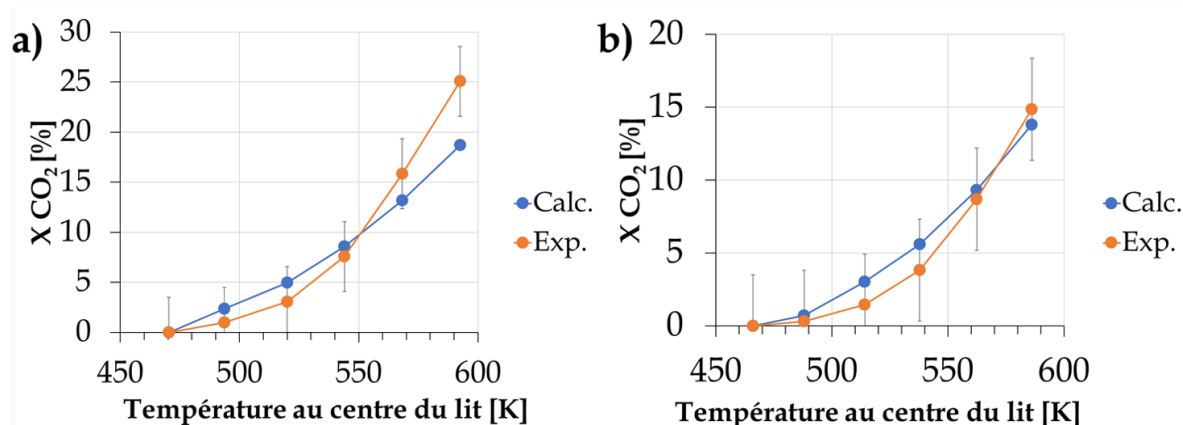


FIGURE 3.31 – Analyse de la prédiction de la perte d'activité catalytique pour le modèle de Langmuir-Hinshelwood avec deux types de sites actifs $P_{total} = 36 \text{ bar}$, $H_2/CO_2 = 3/1$, $y_{N_2} = 0,10$. a) Départ b) Fin

Dans ce cas, le modèle de Langmuir-Hinshelwood avec deux types de site actifs ne prédit pas la perte d'activité catalytique durant les expériences de façon adéquate avec l'implémentation du critère de désactivation choisi. L'allure des courbes estimées par le modèle suggère que son équation mathématique ne représente pas le système étudié. Des allures similaires ont été observées pour toutes les prédictions où, à haute température, le modèle sous-estime de façon non négligeable la conversion des réactifs. Cela le rend inadapté pour notre modélisation et renforce la validité de l'hypothèse d'un seul type de site actif. Comme présenté dans la section 1.3.2.2, les sites actifs les plus proposés par la littérature sont : Cu^0 et/ou Cu^+ pour CO_2 et CO respectivement, et ZnO pour l'hydrogène. Par rapport au cuivre, aucun CO n'est présent sur l'alimentation, et donc il est possible d'assumer que le CO_2 peut s'adsorber sur les deux sites de cuivre de façon indistincte, laissant les sites de ZnO pour l'adsorption d'hydrogène. De plus, d'après les résultats TPR le pourcentage d'espèces de Cu^0 sur ce catalyseur est de 74,7 %, ce qui pourrait aussi impliquer que le Cu^0 est le site principal avec une légère, voire négligeable, participation des sites Cu^+ . Le rôle du ZnO reste encore à éclaircir. Bien qu'une partie de la littérature propose le ZnO comme site d'adsorption pour l'hydrogène, plusieurs études montrent que l'hydrogène est parfaitement capable de s'adsorber autant sur le Cu^0 (Y.-M. LIU *et al.*, 2017; RASMUSSEN *et al.*,

1994) que sur le Cu^+ (YU *et al.*, 2017; R. ZHANG *et al.*, 2010). Le rôle du ZnO a été aussi attribué à l'apport un "surplus" d'atomes d'hydrogène par l'effet *spill-over* qui améliore leur disponibilité pour les hydrogénations ayant lieu sur le Cu (CHINCHEN *et al.*, 1988; KANAI *et al.*, 1996; YE *et al.*, 2014). De plus, les travaux de WILMER *et al.* (2003) montrent que le ZnO par lui-même est parfaitement capable de synthétiser le méthanol, quoi qu'en moindre degré que le cuivre (rendement inférieur).

Face au désaccord évident entre les travaux disponibles dans la littérature, il est difficile d'établir clairement le rôle du ZnO sur notre catalyseur. Deux hypothèses s'adaptent le mieux aux tendances constatées lors des modélisations. La première est que les sites actifs de ZnO participent également à l'adsorption de toutes les espèces, alors que la deuxième et que le ZnO n'est qu'un promoteur pour l'activité catalytique sur les sites de Cu. Quoi qu'il en soit, les deux hypothèses servent à justifier la bonne représentation des résultats expérimentaux de la part du modèle à un site actif. Le modèle met aussi en évidence les phénomènes d'adsorption compétitive observés dans la section 3.3.2.3. En regardant la fraction des sites actifs occupés par les réactifs pour une alimentation dont le rapport $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 3$ à 36 bar et $y_{\text{N}_2} = 0,10$ le rapport des taux de couverture $\sqrt{K_{\text{H}_2}P_{\text{H}_2}}/K_{\text{CO}_2}P_{\text{CO}_2} = 0,68$ alors qu'à la même pression total et $y_{\text{N}_2} = 0,75$ il est égal à 1,27. Sachant que le rapport molaire H_2/CO_2 alimenté en phase gaz a été le même dans les deux cas, cette variation du taux de couverture en fonction de la pression partielle indique que l'adsorption du CO_2 est plus forte/favorisée que celle du H_2 , limitant de plus en plus l'adsorption de ce dernier lorsque P_{CO_2} augmente. Cette conclusion est en total accord avec les résultats reportés par d'autres chercheurs (KLIER *et al.*, 1982; X. WANG *et al.*, 2010). Sur cette base, nous ne gardons donc que le modèle à un seul type de site pour l'analyse de sensibilité paramétrique.

3.3.5.3 Sensibilité paramétrique

La méthode d'analyse de sensibilité appliquée à nos paramètres est celle des effets élémentaires (*Elementary Effect Test*, EET), appelée aussi méthode de Morris (MORRIS, 1991; SALTELLI *et al.*, 2007). C'est une méthode de type OFAT (*One-Factor-At-a-Time*) où chaque paramètre d'entrée est varié d'une valeur prédéfinie tandis que les autres restent fixes. L'indice de sensibilité S^{EET} de chaque paramètre est obtenu en additionnant les différences obtenues entre la nouvelle valeur de la fonction objectif après la modification d'un des paramètres d'entrée et sa valeur de départ (sans aucune modification des paramètres d'entrée). Alors, pour un paramètre quelconque plus S^{EET} sera grand plus la variation de ce paramètre aura un impact sur la fonction objectif et donc le paramètre est jugé comme étant "très influent". Pour ce faire une matrice d'ordre $M \times n$ est créée, où M représente le nombre de paramètres en considération ($M = 9$ pour notre cas) et n leur nombre de combinaisons à évaluer dans un espace de variation à préciser. Pour un paramètre d'entrée x ,

une fonction objectif $y(x)$ et une perturbation d'une grandeur Δ le S^{EET} est calculé selon :

$$EET_i^j = \frac{y(x_1^j, \dots, x_{i-1}^j, x_i^j + \Delta_i^j, \dots, x_M^j) - y(x_1^j, \dots, x_{i-1}^j, x_i^j, \dots, x_M^j)}{\Delta_i^j} \quad (3.3.42)$$

$$S_i^{EET} = \sum_{j=1}^n \frac{1}{n} |EET_i^j| \quad (3.3.43)$$

Un point dans l'espace de variation des paramètres d'entrée est choisi au hasard et Δ_i^j est calculé comme la différence entre ce point de base et le point en cours d'évaluation (i-ème point). Cette technique est appelée conception radiale (*radial-based design*) et a été suggérée par CAMPOLONGO *et al.* (2011) afin de rendre le plan des calculs plus efficace. Pour la génération de la matrice $M \times n$ la stratégie d'échantillonnage par hypercube latin a été employée afin d'obtenir une distribution appropriée des points dans l'espace de variation prédéfini. Cette stratégie crée un espace où les points générés à chaque évaluation ne partagent pas de coordonnées avec les points précédemment générés, permettant ainsi une meilleure identification des effets des paramètres. L'outil SAFE (*Sensitivity Analysis For Everyone*) développé par PIANOSI *et al.* (2015) a été utilisé pour calculer les indices de sensibilité avec un $n = 1\ 000$ et pour une variation de $\pm 5\%$ des paramètres d'entrée. Pour ces évaluations et afin de mieux mettre en évidence l'effet des paramètres sur la fonction objectif cette dernière a été normalisée et réécrite sous la forme :

$$Z_{obj} = \frac{1}{n} \sum \left(\frac{X_{CO_2,calculés} - X_{CO_2,experimentales}}{X_{CO_2,calculés}} \right)^2 \quad (3.3.44)$$

Les résultats sont illustrés par la Figure 3.32.

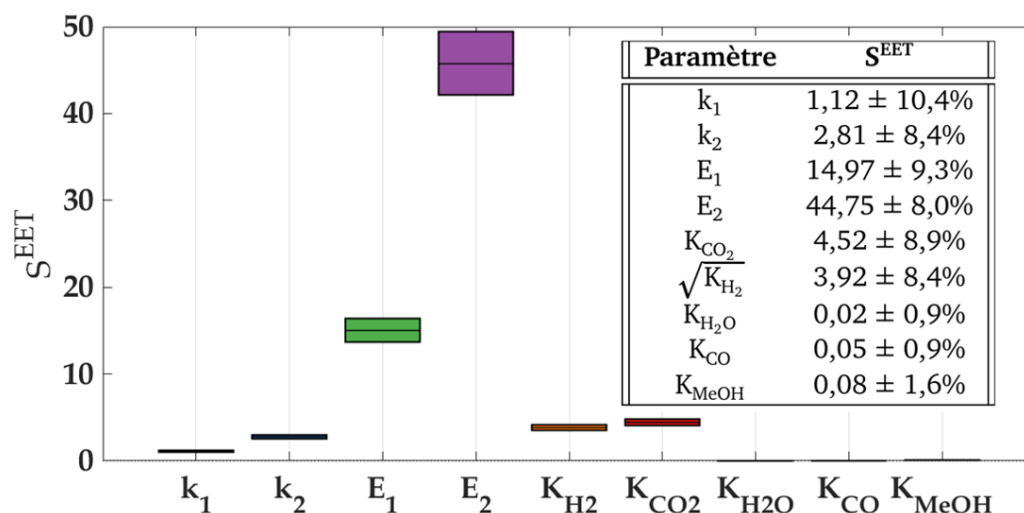


FIGURE 3.32 – Indices de sensibilité des paramètres estimés par le modèle cinétique

La hauteur des barres affichées représente les intervalles de confiance à 95 % de chaque paramètre estimés par amorçage (*bootstrap*) avec 2 000 réplifications. Le trait noir au centre de chaque barre représente la valeur moyenne de l'amorçage pour chaque paramètre. Sur la Figure 3.32, E_2 présente la valeur d'indice de sensibilité la plus élevée parmi toutes signifiant que, dans l'ensemble des paramètres analysés, il est le paramètre dont la variation influe le plus sur la valeur finale de la fonction objectif. Conséquemment, K_{H_2O} représente donc le paramètre dont la variation est la moins influente sur la valeur finale de la fonction objectif. Pour un paramètre quelconque, un intervalle de confiance relatif grand est un indicateur d'un S^{EET} moins précisément estimé en comparaison avec un autre paramètre quelconque dont ledit intervalle est plus petit (E_1 et E_2 , par exemple). En revenant à la Figure 3.32, les influences des paramètres vont dans l'ordre décroissant suivant : $E_2 > E_1 > K_{H_2} > K_{CO_2} > k_2 > k_1 > K_{MeOH} > K_{CO} > K_{H_2O}$. Cela est forcément lié au type de variation induite à la fonction objectif par la modification des paramètres en considération. Les énergies d'activation induisent des variations de forme exponentielle, alors que les constantes d'adsorption induisent des variations mixtes simultanément (puissance-division) et les constantes de vitesses des variations linéaires. Nous pouvons aussi conclure que le modèle est moins sensible aux variations des constantes d'adsorption des produits qu'à celles des réactifs. D'un point de vue mathématique, les variations des cinq constantes d'adsorption impactent d'une même façon les équations cinétiques (voir les dénominateurs des équations 3.3.12 et 3.3.13). Leurs indices de sensibilité sont donc aussi représentatifs de leurs poids relatifs dans les équations, qui vont dans l'ordre $K_{H_2} > K_{CO_2} > K_{MeOH} > K_{CO} > K_{H_2O}$. Cela met en évidence que le taux de couverture (le produit $K_i P_i$) des espèces sur la surface catalytique suit la même tendance. Les résultats du modèle cinétique montrent que les taux de couverture des réactifs ont toujours été plus importants que ceux des produits, les réactifs occupant plus de 82% des sites disponibles pour tous les cas étudiés. En tant qu'exemple, pour la première série de manipulations (à 36 bar et 548 K avec $y_{N_2} = 0,25$ et $H_2/CO_2 = 9$) les taux de couverture en sortie du réacteur estimés par le modèle ont été : H (63,8 %) ; CO_2 (23,2 %) ; MeOH (5,8 %) ; CO (0,9 %) et H_2O (0,1 %) avec un 6,3 % des sites qui étaient vides. Dans aucun des cas, le taux de couverture de l'eau n'a été supérieur à 0,2 %, alors que celui du CO a atteint 3,0 % dans certains cas. Au vu de la faible contribution du terme du taux de couverture de l'eau, les équations du modèle cinétique peuvent être simplifiées, devenant :

$$r'_{CO_2, MeOH} = \frac{k_1 \exp \frac{-E_{rx,1}}{RT} \left(P_{CO_2} P_{H_2} - \frac{P_{CH_3OH} P_{H_2O}}{P_{H_2}^2 K_{eq,1}} \right)}{\left(1 + \sqrt{K_{H_2} P_{H_2}} + K_{CO_2} P_{CO_2} + K_{CH_3OH} P_{CH_3OH} + K_{CO} P_{CO} \right)^3} \quad (3.3.45)$$

$$r'_{RWGS} = \frac{k_2 \exp \frac{-E_{rx,2}}{RT} \left(P_{CO_2} \sqrt{P_{H_2}} - \frac{P_{CO} P_{H_2O}}{\sqrt{P_{H_2} K_{eq,2}}} \right)}{\left(1 + \sqrt{K_{H_2} P_{H_2}} + K_{CO_2} P_{CO_2} + K_{CH_3OH} P_{CH_3OH} + K_{CO} P_{CO} \right)^2} \quad (3.3.46)$$

Pour ces nouvelles équations, les paramètres cinétiques ont été recalculés et sont montrés dans le Tableau 3.11. Avec ces nouvelles valeurs des paramètres, la valeur de Z_{obj} a varié de 0,4 % ($3,62 \cdot 10^{-2}$ vs sa valeur initiale de $3,61 \cdot 10^{-2}$).

Tableau 3.11 – Valeurs finales des paramètres cinétiques

Paramètre	Valeur	Unités	Paramètre	Valeur	Unités
k_1	$1,96 \cdot 10^5$	$\text{g.mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-2}$	$\sqrt{K_{H_2}}$	2,12	$\text{bar}^{-0,5}$
k_2	$2,09 \cdot 10^8$	$\text{g.mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1,5}$	K_{CO_2}	1,50	bar^{-1}
$E_{rx,1}$	58,19	kJ/mol	K_{CH_3OH}	7,16	bar^{-1}
$E_{rx,2}$	94,76	kJ/mol	K_{CO}	0,58	bar^{-1}

Une autre conclusion qui peut être émise à partir de cette analyse de sensibilité est la précision des valeurs des paramètres ayant un S^{EET} élevé : vu leur impact sur la Z_{obj} c'est bien leur optimisation qui permet de minimiser Z_{obj} . Il est donc clair que ces valeurs sont beaucoup mieux estimées que celles des paramètres dont le S^{EET} a été plus faible et que l'ordre de précision des paramètres est le même que celui des indices de sensibilité. Finalement, une comparaison des énergies d'activation apparentes estimées par le modèle et celles disponibles dans la littérature (cf. Tableau 1.6 de la section 1.3.2.2) est faite :

Auteurs	P [bar]	$E_{a, rx 1}$ [kJ/mol]	$E_{a, rx 2}$ [kJ/mol]
GRAAF <i>et al.</i> (1988)	15-50	88	153
SKRZYPEK <i>et al.</i> (1991)	30-90	104,7	104,7
BUSSCHE <i>et al.</i> (1996)	15-50	36,7	94,8
KUBOTA <i>et al.</i> (2001)	30-67	32,1	113,4
PETER <i>et al.</i> (2012)	5-60	72±2	168±1
PARK <i>et al.</i> (2014)	50	114	127
KOBL (2015)	50	77	107
BUKHTIYAROVA <i>et al.</i> (2017)	30	44±1	83±1
PORTHA <i>et al.</i> (2017)	50-80	52±0,1	140±0,5
Cette thèse (2020)	26-36	58,2	94,8

Il est clair que les énergies d'activation apparentes estimées par ce modèle sont dans l'intervalle de valeurs reportées dans la littérature, qui varient en fonction des compositions des catalyseurs utilisés ainsi que des paramètres opératoires. La comparaison des constantes d'adsorption est cependant moins évidente. Leurs expressions mathématiques sont très liées au choix du mécanisme réactionnel, ainsi qu'aux hypothèses faites autour de l'écriture du modèle cinétique. De ce fait, tant le nombre de constantes d'adsorption que leurs expressions mathématiques varient entre chaque modèle/auteur. Cela rend inadéquate une comparaison de leurs valeurs entre deux modèles cinétiques dont les écritures/représentations des constantes d'adsorption ne sont pas identiques. Ainsi, les valeurs trouvées pour les constantes d'adsorption ne sont pas comparées avec la littérature.

3.3.5.4 Validation expérimentale du modèle cinétique

La prédiction de toutes les conversions expérimentales de CO_2 en fonction de la température aux différentes pressions partielles étudiées est illustrée par les Figures 3.33 et 3.34. Sauf pour le cas h) où le modèle surestime la conversion de CO_2 entre 533 et 593 K, l'estimation de toutes les autres conversions est en bon accord avec l'erreur expérimentale. Ces deux figures mettent en évidence la bonne représentation globale de la part du modèle cinétique du système réactif étudié, validant son utilisation ultérieure pour nos fins de simulation des procédés.

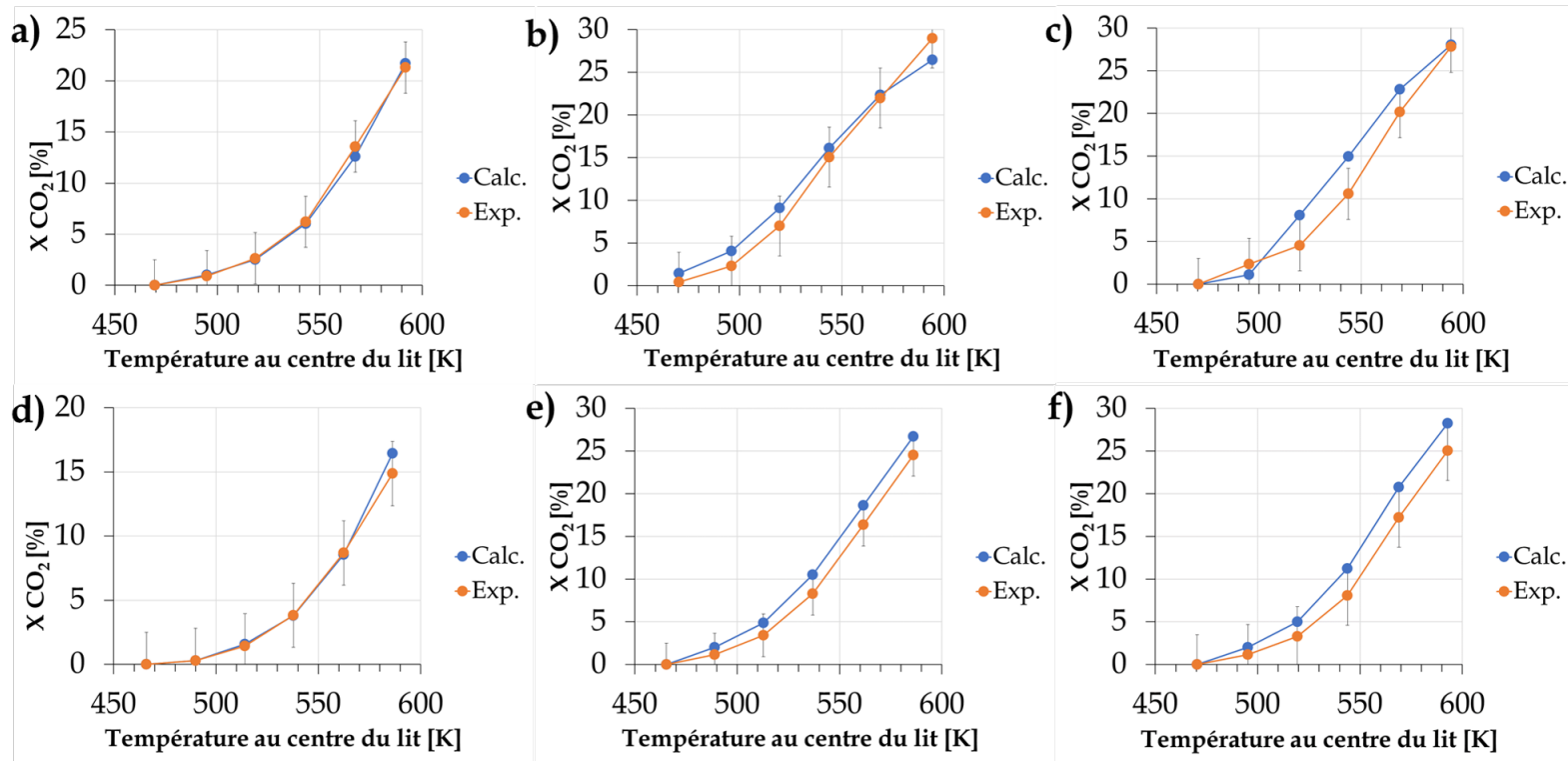


FIGURE 3.33 – Comparaison entre les conversions de CO₂ prédites par le modèle de loi de Langmuir-Hinshelwood (Calc.) et les expériences en laboratoire (Exp.) : **a)** P_{total} = 36 bar, H₂/CO₂ = 3/1 (départ), y_{N₂} = 0,10; **b)** P_{total} = 36 bar, H₂/CO₂ = 3/1, y_{N₂} = 0,75; **c)** P_{total} = 31 bar, H₂/CO₂ = 3/1, y_{N₂} = 0,75; **d)** P_{total} = 36 bar, H₂/CO₂ = 3/1, y_{N₂} = 0,10 (fin); **e)** P_{total} = 26 bar, H₂/CO₂ = 3/1, y_{N₂} = 0,75; **f)** P_{total} = 31 bar, H₂/CO₂ = 3/1, y_{N₂} = 0,50

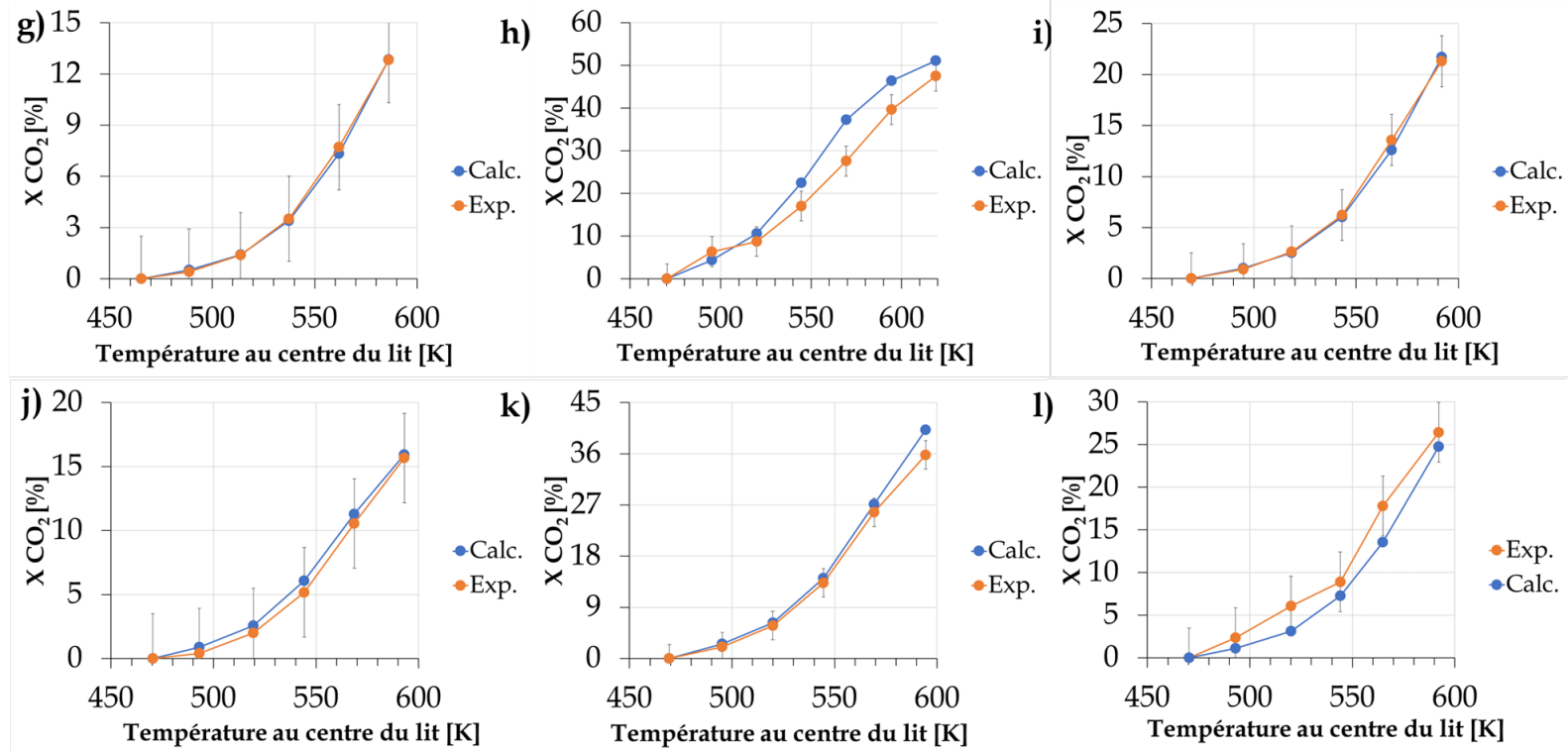


FIGURE 3.34 – Comparaison entre les conversions de CO₂ prédites par le modèle de loi de Langmuir-Hinshelwood (Calc.) et les expériences en laboratoire (Exp.) : **g)** $P_{\text{total}} = 26 \text{ bar}$, $H_2/CO_2 = 1/1$, $y_{N_2} = 0,60$; **h)** $P_{\text{total}} = 36 \text{ bar}$, $H_2/CO_2 = 9/1$, $y_{N_2} = 0,25$; **i)** $P_{\text{total}} = 26 \text{ bar}$, $H_2/CO_2 = 3/1$, $y_{N_2} = 0,10$; **j)** $P_{\text{total}} = 36 \text{ bar}$, $H_2/CO_2 = 1/1$, $y_{N_2} = 0,60$; **k)** $P_{\text{total}} = 26 \text{ bar}$, $H_2/CO_2 = 9/1$, $y_{N_2} = 0,25$; **l)** $P_{\text{total}} = 31 \text{ bar}$, $H_2/CO_2 = 3/1$, $y_{N_2} = 0,10$

3.4 Conclusion

Les six catalyseurs préparés ont été analysés par quatre techniques différentes : XRD, MEB, BET et TPR. Ces caractérisations ont permis de mettre en évidence l'efficacité de la méthode de préparation. Les catalyseurs ont été ensuite testés afin de comparer leurs performances. Dans un premier temps, les trois catalyseurs monométalliques (Cu/A, Cu/Z23 et Cu/Z46) ont été étudiés. Le cuivre a été identifié comme métal actif pour la réaction. Le Cu/A a montré des performances très supérieures aux catalyseurs supportés sur les zéolithes grâce à sa forte basicité qui a favorisé l'adsorption du CO_2 , qui est une molécule acide.

Une seconde étude comparant la performance des catalyseurs bimétalliques (CuZn/A, CuZn/Z23 et CuZn/Z46) a été menée. L'ajout du ZnO aux catalyseurs permet d'améliorer autant la conversion du CO_2 que la sélectivité en méthanol. Deux hypothèses ont été établies pour justifier cette amélioration. La première est une modification du rapport des espèces Cu^+/Cu^0 . La deuxième est un débordement des atomes d'hydrogène adsorbés à l'interface Cu-ZnO vers la surface du cuivre, qui est le métal actif. Bien que ces hypothèses n'ont pas pu être vérifiées expérimentalement, elles sont en accord avec les informations disponibles dans la littérature à ce sujet.

Le catalyseur le plus performant issu des comparaisons précédemment mentionnées, le CuZn/A, a été choisi pour la réalisation d'une étude cinétique. Les effets de six paramètres différents ont été analysés : la vitesse spatiale, le diamètre de particules, la température, la pression totale du système, la pression partielle des réactifs et le rapport molaire H_2/CO_2 . Ils peuvent être classés en deux groupes : ceux dont l'augmentation permet d'améliorer le rendement en méthanol (pression totale du système, pression partielle des réactifs et rapport molaire H_2/CO_2) et ceux qui ont l'effet contraire (vitesse spatiale, diamètre de particule). La température peut avoir des effets positifs ou négatifs, et présente des valeurs optimales en fonction des autres conditions opératoires. Une étude de la désactivation subie par le catalyseur lors des tests cinétiques a été menée, permettant d'inclure un terme prenant compte de la désactivation dans la formulation des équations cinétiques. Un modèle de réacteur isotherme de type piston a été choisi pour la modélisation cinétique. Trois types de modèles cinétiques ont été analysés : de loi de type puissance, un de type Langmuir-Hinshelwood avec un seul type de site actif pour l'adsorption de toutes les espèces et un autre où deux types de sites actifs ont été considérés (pour l'adsorption du CO_2 et H_2 respectivement). Les résultats montrent que le seul modèle capable de bien représenter les résultats expérimentaux est celui du type Langmuir-Hinshelwood avec un seul type de site actif (identique pour toutes les espèces). Le modèle a aussi permis de conclure que, pour une alimentation ne contenant pas de CO, l'hydrogénation de CO en méthanol n'a pas lieu et que la seule source de méthanol est le CO_2 .

Une analyse de sensibilité a été réalisée avec les paramètres issus du modèle cinétique. Elle a montré que la contribution du taux de couverture d'eau était négligeable face aux autres termes des équations cinétiques, permettant ainsi de réduire le nombre total de paramètres. Ces derniers ont été re-estimés et comparés finalement avec les valeurs disponibles dans la littérature, montrant un très bon accord.

Ce chapitre a réussi à formuler un modèle cinétique qui représente très fidèlement le comportement du catalyseur CuZn/A et qui servira à la simulation d'un procédé conventionnel industriel, qui est l'objet du Chapitre 4.

Chapitre 4

Simulation d'un procédé industriel conventionnel

4.1 Introduction

Les procédés industriels de production de méthanol (cf. section 1.4.2) peuvent être divisés en trois étapes principales : prétraitement, traitement et post-traitement. La première étape correspond au conditionnement de l'alimentation : régulation de la pression, de la température, du débit des gaz, etc. La deuxième correspond au cœur du procédé qui est le réacteur, où les réactifs alimentés sont valorisés en produits. La dernière est celle de purification, où le méthanol est séparé de l'eau normalement dans une colonne de distillation jusqu'à obtenir le degré de pureté souhaité. Les simulations de procédés assistées par ordinateur ont comme but d'optimiser ces trois étapes afin d'améliorer le rendement en méthanol et ainsi la rentabilité économique du procédé. Naturellement, la plupart des travaux dans ce domaine sont donc axés sur des analyses technico-économiques de la faisabilité et la rentabilité de la production de méthanol à partir de CO₂ et d'hydrogène vert (ASIF *et al.*, 2018 ; ATSONIOS *et al.*, 2016a ; BELLOTTI *et al.*, 2017 ; KISS *et al.*, 2016 ; PÉREZ-FORTES *et al.*, 2016 ; RIVAROLO *et al.*, 2016 ; VAN-DAL *et al.*, 2013). Ces travaux montrent principalement que le coût le plus important associé au procédé est la production d'hydrogène par électrolyse de l'eau, rendant la plupart des procédés simulés non rentables dans la réalité. Une diminution de ce coût à travers, par exemple, d'une optimisation de la technologie existante permettrait de rendre la majorité de ces procédés simulés rentables.

Le prix de l'hydrogène n'empêche pas cependant que les chercheurs continuent à essayer d'optimiser le reste du procédé, puisque cela ne serait que bénéfique lorsque le prix de l'hydrogène permettra l'exploitation industrielle de cette voie de production du méthanol. Par rapport au procédé, la plupart des auteurs sont d'accord quant aux étapes de pré et post-traitement. En ce qui concerne le prétraitement, le nombre de compresseurs utilisés

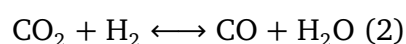
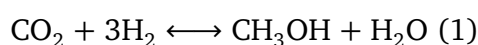
dépend de la pression finale souhaitée et des débits traités. Certains auteurs considèrent par exemple un banc de compresseurs en série (PÉREZ-FORTES *et al.*, 2016), tandis que d'autres n'en considèrent qu'un seul (KISS *et al.*, 2016). Des cas similaires sont trouvés sur les dimensions de la colonne de distillation quant au nombre de plateaux, le plateau et les conditions d'alimentation utilisées, etc. Ces deux étapes sont donc adaptées au procédé considéré et ne font pas souvent objet de débat.

Les points qui différencient les travaux menés jusqu'alors sont normalement sur l'étape de réaction et le réacteur utilisé pour le procédé. À ce sujet, KISS *et al.* ont supposé par exemple un réacteur à écoulement de type piston isotherme, tandis que PÉREZ-FORTES *et al.* ont choisi d'utiliser un réacteur adiabatique. D'autres auteurs préfèrent évaluer les trois configurations de réacteur (isotherme, polytropique et adiabatique) dans leur procédé et choisir la plus performante pour leurs simulations (LEONZIO *et al.*, 2019). Un autre groupe d'auteurs compare la performance du procédé de synthèse de méthanol à partir du CO₂ avec le procédé industriel existant, qui est à base de gaz de synthèse, en utilisant la même configuration de réacteur dans les deux cas (CUI *et al.*, 2020). Leurs découvertes montrent que le procédé à partir de CO₂ est moins exothermique, diminuant les coûts de refroidissement et augmentant l'efficacité énergétique du procédé.

De la même façon, nous allons aussi nous intéresser à la performance du réacteur. Nous ne nous intéressons pas directement aux étapes de pré et post-traitement dans ce chapitre, parce que ces étapes sont déjà globalement maîtrisées et présentent donc peu de possibilités d'optimisation. Les simulations dans ce chapitre ne seront menées que dans la section de traitement et ne concerneront donc que le réacteur et la séparation entre des réactifs et des produits. Nous visons notamment l'extrapolation du réacteur expérimental en respectant des critères stricts afin de pouvoir adapter ce réacteur à un procédé d'envergure industrielle. Ce réacteur extrapolé sera d'abord évalué avec et sans recyclage des réactifs. Ensuite, une configuration de deux réacteurs en série avec une extraction intermédiaire des produits sera analysée afin d'optimiser le rendement en méthanol. L'utilisation de deux réacteurs en série avec une extraction intermédiaire de l'eau et du méthanol a déjà été utilisée pour le procédé à partir de syngas (cf. Figure 1.14 section 1.4.2), mais n'a pas encore été étudiée pour le procédé à partir de CO₂, d'où notre intérêt. Finalement, le catalyseur à utiliser lors des simulations sera le CuZnO/Al₂O₃ préparé dans le cadre de cette thèse dont le modèle cinétique a été réalisé dans le Chapitre 3.

4.2 Analyse de réacteurs à l'équilibre

Comme dans le chapitre précédent, la première étape consiste à analyser la performance du système à l'équilibre thermodynamique. La première configuration à étudier est celle avec un seul réacteur à l'équilibre sans recyclage. C'est le cas le plus simple possible et est illustré par la Figure 4.1. Le modèle de réacteur à l'équilibre disponible sur ASPEN, couplé au modèle thermodynamique Soave-Redlich-Kwong, a été utilisé pour les calculs. Basés sur les résultats cinétiques du Chapitre 3, seulement l'hydrogénation directe de CO_2 en méthanol et la RWGS ont été prises en compte pour cette étude, et sont rappelées ci-dessous :



Afin d'analyser la performance du réacteur dans des conditions similaires à celles utilisées pour le développement du modèle cinétique dans le Chapitre 3, la pression est fixée à 36 bar. Un débit molaire d'alimentation de 100 mol/h a été choisi comme base de calcul, au sein duquel le rapport molaire stœchiométrique CO_2/H_2 est égal à 3.

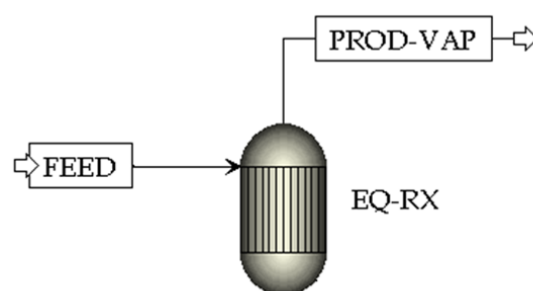


FIGURE 4.1 – Schéma d'un réacteur à l'équilibre sans recyclage des réactifs, $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 3/1$, FEED = 100 mol/h, P = 36 bar, T = 473-573 K

La Figure 4.1 montre deux courants : un qui entre dans le réacteur "EQ-RX" et un autre qui sort. Le courant d'alimentation est nommé "FEED". Le courant qui sort par la partie supérieure du réacteur, "PROD-VAP", correspond aux produits de la réaction, qui sont dans l'état vapeur/gaz. La valeur de température de 473 K a été choisie comme la plus faible à étudier puisque c'est bien la température minimale utilisée lors des expériences cinétiques du Chapitre 3. Ce premier réacteur nous permet d'obtenir la conversion du CO_2 et le rendement en méthanol maximaux possibles avec un seul passage par le réacteur. Les résultats correspondants sont illustrés par la Figure 4.2.

4.2. ANALYSE DE RÉACTEURS À L'ÉQUILIBRE

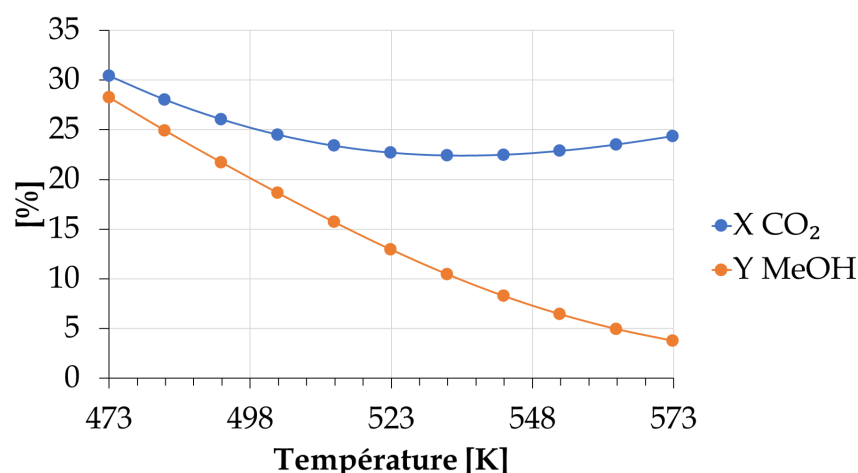


FIGURE 4.2 – Conversion du CO₂ et rendement en méthanol à l'équilibre d'un réacteur sans recyclage des réactifs, H₂/CO₂ = 3/1, FEED = 100 mol/h, P = 36 bar, T = 473–573 K

Les tendances données par la Figure 4.2 sont en total accord avec les discussions déjà approfondies dans les Chapitres 1 et 3. En résumé, à une pression donnée le rendement en méthanol est défavorisé par une augmentation de la température. Le rendement maximal en méthanol atteignable dans ces conditions est de 28,25 %, atteint à 473 K. Cette valeur peut, cependant, être augmentée de façon considérable en recyclant les gaz n'ayant pas réagi, comme illustré par la Figure 4.3.

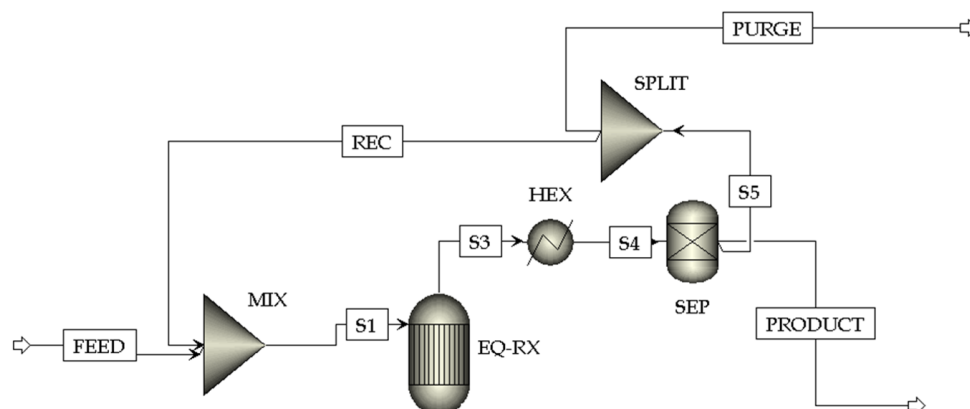


FIGURE 4.3 – Schéma d'un réacteur à l'équilibre avec recyclage des réactifs, H₂/CO₂ = 3/1, FEED = 100 mol/h, P = 36 bar, T = 473–573 K

Pour ne pouvoir recycler que les gaz n'ayant pas réagi, il est nécessaire d'abord de séparer les produits eau et méthanol du courant de sortie du réacteur. Leur présence dans le courant de recyclage limite l'avancement de la réaction dans le sens désiré selon le principe de Le Chatelier. Le monoxyde de carbone lui, cependant, n'est pas retiré. Sa présence sert à, selon le même principe, ralentir la non-désirée RWGS. Pour séparer donc les produits précédemment spécifiés, le courant de sortie est d'abord refroidi à l'aide d'un échangeur

de chaleur (HEX) et est ensuite envoyé vers un condenseur (SEP). Ce dernier nous permet d'obtenir deux courants : un ne contenant que les gaz d'intérêt (CO_2 , CO et H_2), qui est le courant S5, et un autre avec les produits eau et méthanol (PRODUCT). Le courant S5, cependant, n'est pas redirigé en sa totalité vers le réacteur "EQ-RX". Bien que cela est théoriquement possible à partir du moment où aucun gaz inerte n'est présent dans le système, une telle possibilité n'est qu'une idéalité trompeuse. Dans les procédés réels, une partie des gaz recyclés doit être purgée afin d'éviter l'accumulation des gaz inertes dans le système. Ces inertes peuvent provenir des impuretés présentes dans les gaz d'alimentation, ou tout simplement de la présence d'un gaz inerte dans l'alimentation utilisé pour diminuer la chaleur évacuée par la réaction (tel que l'azote). Comme il n'y a que les gaz qui sont recyclés, le taux de recyclage est défini par rapport au débit total de gaz pouvant être recyclés (débit gazeux en sortie du condenseur SEP). Le taux de recyclage représente la fraction de ce débit total qui est renvoyé dans le procédé. Dans le cas présent, cela est donné par :

$$R = \frac{\dot{m}_{REC}}{\dot{m}_{S5}} \quad (4.2.1)$$

Nous avons donc décidé d'utiliser un taux de recyclage de 80 % pour les simulations à l'équilibre afin qu'elles restent exploitables et cohérentes avec la réalité. Autrement dit, 20 % des gaz pouvant être recyclés sont purgés du procédé. L'étude de l'influence du taux de recyclage entre 0 et 80 % sur la conversion du CO_2 et le rendement en méthanol est illustrée par la Figure 4.4.

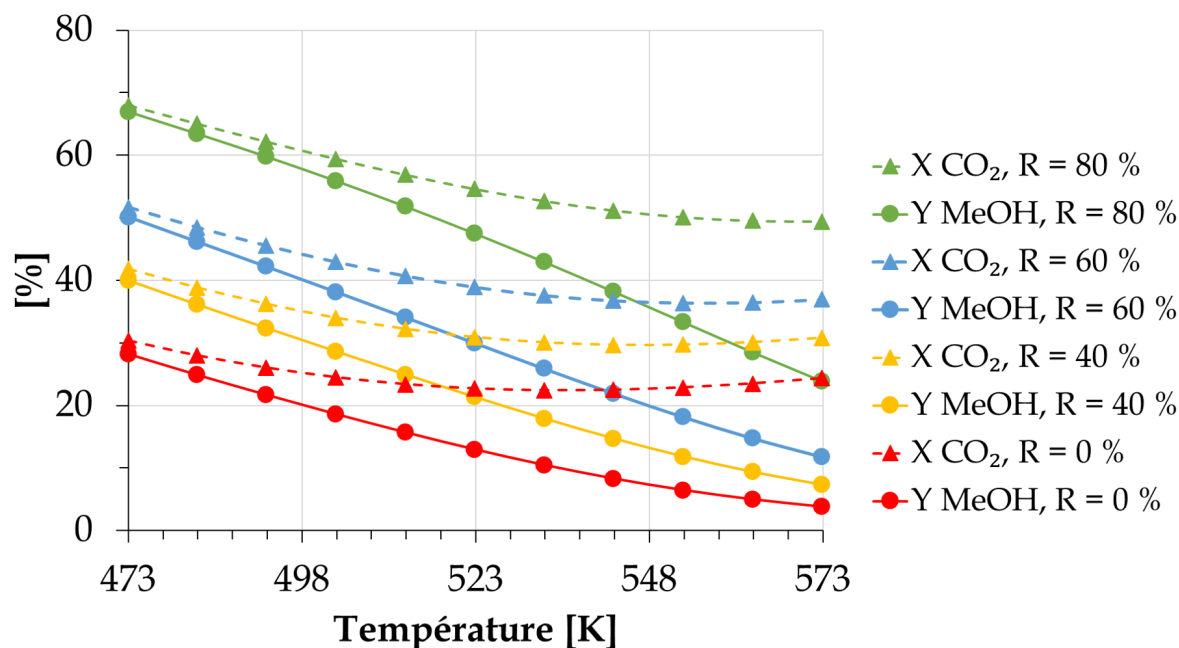


FIGURE 4.4 – Effet du taux de recyclage sur la conversion du CO_2 et le rendement en méthanol pour un réacteur à l'équilibre, $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 3/1$, FEED = 100 mol/h, $P = 36$ bar, $T = 473\text{--}573$ K

D'après la Figure 4.4 il est donc clair que plus le taux de recyclage est important, plus la conversion du CO₂ et le rendement en méthanol sont améliorés. Pour information, la conversion du CO₂ dans ce cas particulier a été calculée par rapport à la quantité de CO₂ présente dans les courants FEED et PURGE, et le rendement en méthanol par rapport à la quantité de CO₂ présente dans le courant FEED selon :

$$X_{CO_2} [\%] = \frac{F_{FEED,CO_2} - F_{PURGE,CO_2}}{F_{FEED,CO_2}} \times 100 \quad (4.2.2)$$

$$Y_{MeOH} [\%] = \frac{F_{PRODUIT,MeOH}}{F_{FEED,CO_2}} \times 100 \quad (4.2.3)$$

La Figure 4.4 montre qu'un recyclage des gaz de 80 % permet donc de faire évoluer la conversion du CO₂ et le rendement en méthanol à 473 K de 30,4 et 28,3 % (respectivement sans recyclage) à 68 et 67 % respectivement avec recyclage, mettant en évidence l'avantage du recyclage. Les valeurs de conversion et de rendement deviennent assez proches à 473 K, car la quantité de CO présente dans le courant de purge est très faible (0,13 mol/h) signifiant ainsi que, pour la plupart, le CO₂ ne se transforme qu'en méthanol. À titre d'exemple, le Tableau 4.1 montre les débits des courants du procédé de la Figure 4.3 en fonction du taux de recyclage. La composition, en fraction molaire, du débit de purge est aussi montrée. Ces données ont été calculées pour une température de réacteur de 513 K afin d'avoir de se rapprocher des conditions réelles et produire ainsi du monoxyde de carbone.

Tableau 4.1 – Courants en entrée et en sortie du procédé à un réacteur à l'équilibre à 513 K et 36 bar

	R = 0 %		R = 20 %	R = 40 %	R = 60 %	R = 80 %
	[mol/h]	[kg/h]	[kg/h]	[kg/h]	[kg/h]	[kg/h]
FEED	100	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25
S1	100	1,25	1,47	1,83	2,43	3,57
PURGE	82,3	1,02	0,97	0,88	0,79	0,58
<i>Fraction molaire</i>						
CO ₂	0,233		0,232	0,231	0,231	0,230
H ₂	0,744		0,744	0,744	0,743	0,743
CO	0,023		0,024	0,025	0,026	0,027
PRODUCT	9,9	0,23	0,28	0,37	0,46	0,67
<i>Fraction molaire</i>						
MeOH	0,404		0,419	0,438	0,455	0,478
H ₂ O	0,596		0,581	0,562	0,545	0,522

Pour un même débit d'entrée, le débit de méthanol en sortie augmente légèrement avec le taux de recyclage. En même temps, le débit dans le réacteur augmente considérablement. Cela entraîne fatalement une augmentation de la taille du réacteur et donc des coûts d'investissement et d'opération. La même conclusion peut être émise pour l'échangeur et le séparateur. Ces points seront rediscutés plus tard. La fraction molaire de CO₂ diminue avec

le taux de recyclage alors que celle du CO augmente, mettant en évidence l'amélioration de la conversion du CO₂ avec l'augmentation du taux de recyclage. Bien que seulement les résultats à 513 K sont disponibles dans le Tableau 4.1, les résultats obtenus à d'autres températures suivent la même tendance. La seule différence est la quantité de méthanol produite, qui augmente lorsque la température diminue et vice-versa. Les valeurs de conversion du CO₂ et de rendement en méthanol obtenus lorsque R = 80 % peuvent être encore améliorés en augmentant le nombre de réacteurs utilisés. Les deux simulations montrées précédemment n'utilisent qu'un seul réacteur. Néanmoins, en regardant les procédés industriels existants pour la production de méthanol à partir de CO (procédés Lurgi et JM, cf. section 1.4), il est possible de remarquer que tous les deux utilisent deux réacteurs en série, où les produits issus du premier réacteur sont renvoyés vers le deuxième. Avant de rentrer dans ce deuxième réacteur, le méthanol est extrait par condensation des produits du premier réacteur. Cela a comme but de remettre à sa valeur maximale la différence de concentration entre les produits et les réactifs (la force motrice de la réaction) afin d'augmenter le rendement en méthanol. Cet arrangement du procédé est montré dans la Figure 4.5 pour la production de méthanol à partir de CO₂.

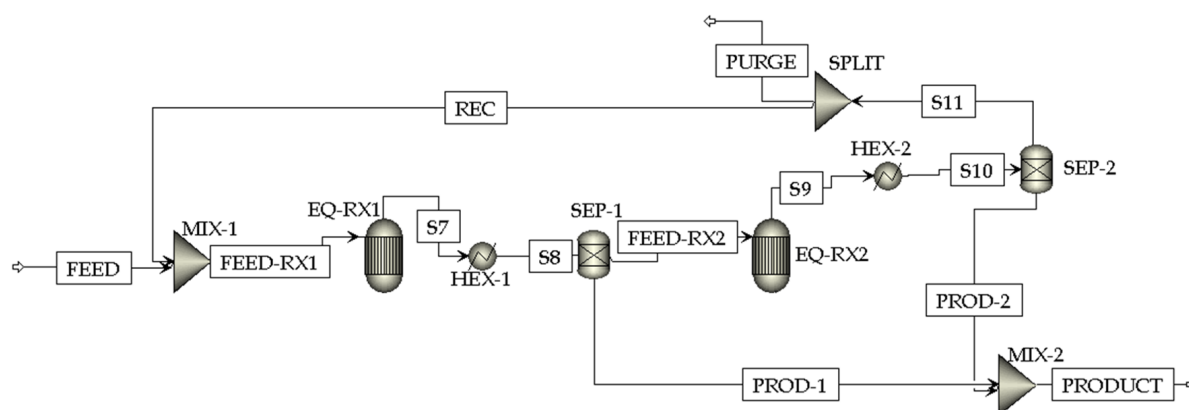


FIGURE 4.5 – Schéma de deux réacteurs en série à l'équilibre avec recyclage des réactifs, H₂/CO₂ = 3/1, FEED = 100 mol/h, R = 80 %, P = 36 bar, T = 473–573 K

Il est nécessaire de condenser et retirer autant l'eau que le méthanol produits par le premier réacteur "EQ-RX1" (courants S7 et S8 liés aux unités HEX-1 et SEP-1) avant d'envoyer le mélange des gaz vers le deuxième réacteur "EQ-RX2". Le courant de sortie du séparateur "SEP-1" contenant ces deux produits est nommé "PROD-1". À partir du deuxième réacteur, le procédé se déroule comme le cas avec un seul réacteur : les produits du réacteur "EQ-RX2" sont refroidis et condensés (HEX-2 et SEP-2), puis l'eau et le méthanol sont retirés du système (courant PROD-2) et rejoignent le courant "PROD-1" pour former le courant de sortie global des produits : "PRODUCT". Le courant des gaz séparés dans le SEP-2 est recyclé à 80 %, afin de le comparer avec le cas qui a permis d'obtenir le meilleur rendement en méthanol avec un seul réacteur (courants REC et PURGE). La présence de deux réacteurs permet d'obtenir, pour une T = 473 K dans les deux réacteurs, une conversion du CO₂ de

83,6 % et un rendement en méthanol de 83,1 %, pour une amélioration d'à peu près 16 points de pourcentage par rapport aux résultats obtenus avec le même taux de recyclage, mais avec un seul réacteur à 473 K. À $T = 513$ K, une température plus réaliste vis-à-vis des procédés industriels et des limitations cinétiques (cf. section 1.4.2), l'amélioration du rendement en méthanol du procédé avec recyclage est de 64,2 % (2 réacteurs) contre 51,8 % (1 réacteur), soit de 12,4 points. La configuration à deux réacteurs présente aussi un autre avantage important : la réduction des débits traités. Une plus forte conversion du CO_2 se traduit en une diminution du débit de réactifs à recycler, ce qui à son tour a un impact sur le dimensionnement du procédé. Le Tableau 4.2 permet de mieux voir cela.

Tableau 4.2 – Courants en entrée et en sortie du procédé à deux réacteurs à l'équilibre à 513 K et 36 bar, $R = 80$ %

	[mol/h]	[kg/h]
FEED	100	1,25
FEED-RX1	212,2	2,64
PROD-1	20,2	0,50
FEED-RX2	173,2	2,14
PROD-2	16,2	0,41
PURGE	28,1	0,34
<i>Fraction molaire</i>		
CO ₂	0,228	
H ₂	0,743	
CO	0,029	
PRODUCT	36,4	0,91
<i>Fraction molaire</i>		
MeOH	0,498	
H ₂ O	0,502	

À titre d'exemple, le débit massique du courant S1 de la Figure 4.3 est de 3,57 kg/hr (287,6 mol/hr), alors que le débit massique du courant FEED-RX1 (Figure 4.5) n'est que de 2,64 kg/hr (ou 212,2 mol/hr), pour une réduction de 26,2 % du débit massique traité. Pour information, des simulations ont été menées avec le courant de recyclage injecté au deuxième réacteur au lieu du premier ou partagé entre les deux réacteurs. Cependant, cela a eu comme effet de diminuer le rendement en méthanol et n'a donc pas été poursuivi.

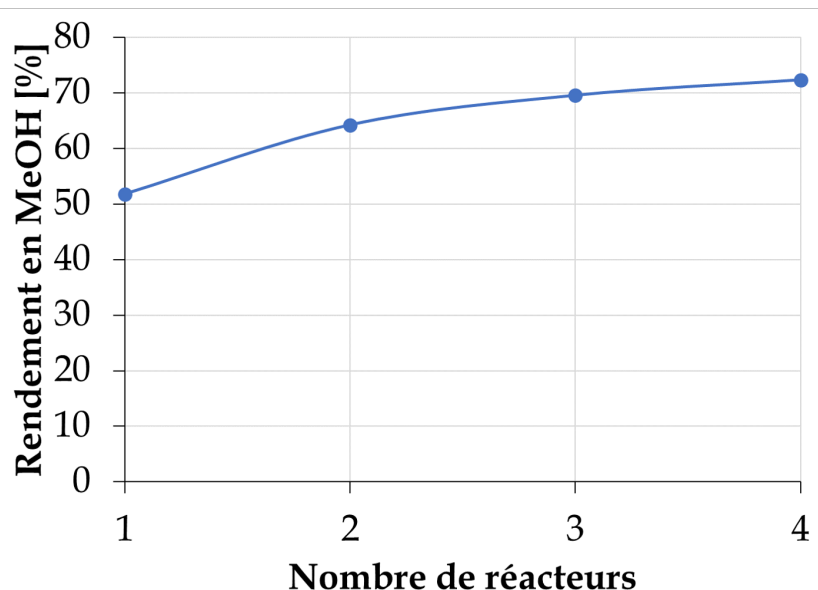


FIGURE 4.6 – Évolution du rendement en méthanol à l'équilibre en fonction du nombre de réacteurs connectés en série, $T = 513$ K (de chaque réacteur), $H_2/CO_2 = 3/1$, $P = 36$ bar, FEED = 100 mol/h, $R = 80$ %

Cette notion peut être extrapolée à un nombre supérieur de réacteurs, tel que montré sur la Figure 4.6. Trois réacteurs en série permettent d'obtenir un rendement en méthanol égal à 69,6 % à 513 K, tandis qu'un quatrième réacteur de 72,4 %. L'avantage d'avoir plus d'un réacteur dans le système doit être analysé d'un point de vue énergétique et économique. À chaque fois qu'un réacteur supplémentaire est introduit au système, une unité de condensation doit être mise en place pour séparer les gaz des produits liquides. Cette nouvelle unité entraînera un coût d'investissement (CAPEX) ainsi qu'un coût d'opération (OPEX) additionnel. La pertinence d'ajouter d'un ou plusieurs réacteurs supplémentaires ne peut donc pas être jugée qu'en étudiant un procédé réel. D'un point de vue strictement théorique cependant, cela permet d'augmenter le rendement en méthanol.

L'analyse des réacteurs à l'équilibre montre que le rendement maximal en méthanol d'un procédé à un seul réacteur est de 52,8 % à 513 K et 36 bar pour un taux de recyclage de 80%. Il montre aussi qu'il est possible d'augmenter ce rendement jusqu'à 64,2 % lorsqu'un les produits du premier réacteur sont retirés par condensation et ensuite renvoyés dans un deuxième réacteur. Cette technique se montre donc très intéressante pour augmenter le rendement des procédés réels. Elle sera analysée lors de la simulation d'un procédé de production de méthanol, ce qui est le but des sections suivantes.

4.3 Simulation d'un procédé utilisant le catalyseur CuZnO/ Al₂O₃ développé dans cette thèse

4.3.1 Validation du réacteur expérimental

La première étape a consisté à valider le modèle cinétique du Chapitre 3 en l'utilisant pour simuler sous ASPEN la performance du réacteur à lit fixe expérimental utilisé au Chapitre 3. Ce réacteur sera de type isotherme et à écoulement de type piston, tel qu'il a été le cas lors de l'écriture du modèle cinétique. Dans ce but, les données issues de cette simulation seront comparées avec les données expérimentales existantes. Le Tableau 4.3 résume les résultats de cette comparaison. Les conditions opératoires utilisées pour la simulation sont les mêmes que pour les expériences du Chapitre 3 (cf. section 3.3.2) : une vitesse spatiale 15 L/g_{cat}/h avec une masse de catalyseur de 0,4 g et un rapport molaire N₂/CO₂/H₂ de 4/9/27. Les dimensions du réacteur simulé sont les mêmes que celles du réacteur expérimental : 28 mm de hauteur et 4 mm de diamètre. Le débit d'azote n'est pas inclus dans le Tableau 4.3 puisqu'il est resté constant lors des expériences, car, dans ce système réactionnel, il s'agit d'un gaz inerte.

Tableau 4.3 – Comparaison des débits en sortie du réacteur entre un réacteur en lit fixe isotherme simulé sous ASPEN Plus et l'expérience

No. Exp.	T [K]	P [bar]	Débit molaire [mmol/h]									
			CO ₂		H ₂		CO		MeOH		H ₂ O	
			Exp.	Sim	Exp.	Sim	Exp.	Sim	Exp.	Sim	Exp.	Sim
5	594,6	36,2	11	11	156	161	5	6	1	1	6	7
8	493,6	35,4	18	18	50	49	0,1	0,3	0,3	0,3	0,4	0,6
16	568,4	35,9	50	50	167	166	8	7	1	1	9	8
26	544,2	31,4	53	52	180	178	4	3	1	1	5	4
31	519,5	30,8	31	31	109	109	0,8	0,8	0,2	0,3	1,0	1,1
46	592,0	26,2	45	44	160	156	11	12	1	1	12	13
54	489,1	26,4	17	17	59	58	0,2	0,2	0,1	0,2	0,3	0,4
63	562,0	27,3	54	52	55	55	4,3	4,4	0,1	0,2	4,4	4,6

La première colonne correspond au numéro de l'expérience comparée. Parmi les soixante-sept points expérimentaux disponibles, huit ont été choisis au hasard pour cette comparaison (à des températures et des pressions différentes). Le Tableau 4.3 montre que les débits simulés en sortie du réacteur correspondent bien aux débits molaires obtenus expérimentalement. La conversion des réactifs est légèrement surestimée lorsque T > 590 K (exp. 5 et 46), où le débit d'hydrogène présente un écart de ± 5 mmol/h et ceux du CO et de l'eau de ± 1 mmol/h. Néanmoins, la cohérence globale des résultats obtenus permet de valider la bonne intégration du modèle cinétique dans l'outil de simulation.

4.3.2 Extrapolation des résultats vers l'échelle industrielle

Le prochain point à estimer concerne les dimensions du réacteur industriel à simuler. De la même façon que la température et la pression opératoire impactent fortement le rendement en méthanol, les dimensions du réacteur jouent aussi un rôle très important. Elles conditionnent non seulement la quantité de catalyseur présente dans le réacteur, mais aussi l'apparition de phénomènes de diffusion axiale et radiale. De plus, dans les réacteurs à écoulement de type piston plus leur longueur est importante plus le temps de contact entre le fluide et le catalyseur est amélioré et donc la conversion se rapproche de celle à l'équilibre.

Les conditions qui doivent être satisfaites concernent les hypothèses associées aux réacteurs à écoulement de type piston, représentées par les critères établis par les équations 3.3.15 et 3.3.16 ainsi que les critères associés à l'absence de limitations aux transferts de matière et de chaleur. Un paramètre à prendre en considération est aussi le diamètre des particules du catalyseur. Sous condition qu'aucune limitation aux transferts de matière et de chaleur interne ou externe ne soit présente, les différents diamètres de particules étudiés dans la section 3.3.1.2 peuvent être analysés dans cette extrapolation. Cela permettrait de ne pas se limiter à un $d_p = 200 \mu\text{m}$, qui était le diamètre utilisé pour l'étude cinétique, et de pouvoir avoir un diamètre de particule plus important qui soit plus fidèle aux dimensions des catalyseurs industriels, ce qui est un des buts de cette étude. Pour l'extrapolation et dans un premier temps, les conditions suivantes seront adoptées :

- Les rapports L_r/d_p et d_r/d_p seront maintenus constants lors de la variation du diamètre de particule afin de respecter l'absence d'écoulements préférentiels et de dispersion axiale.
- Conservation du nombre de Reynolds particulaire : les conditions hydrodynamiques du réacteur expérimental seront ainsi conservées.

Le Tableau 4.4 résume les résultats de ces extrapolations. Le temps de séjour a été calculé selon :

$$\tau_s = \frac{V_r}{\dot{V}_f} = \frac{2\pi(d_r^2/4)L_r}{2\pi(d_r^2/4)u_f} = \frac{L_r}{u_f} \quad (4.3.1)$$

Le nombre de Bodenstein (Bo) est utilisé pour calculer le rapport entre le transfert par convection et celui par diffusion (VERLAAN *et al.*, 1989). Lorsque Bo tend vers l'infini le réacteur est considéré sans rétro-mélange et sans diffusion axiale, confirmant l'hypothèse de l'écoulement de type piston. Il est calculé comme suit :

$$Bo = \frac{u_f L_r}{D_{ax,CO_2,f}} \quad (4.3.2)$$

Lorsque le coefficient de dispersion axiale $D_{ax,CO_2,f}$ ne peut pas être déterminé expéri-

mentalement, il peut être calculé à partir du nombre Péclet axial massique (Pe_{ax, MCO_2}) selon la corrélation proposée par (FOUMENY *et al.*, 1992) :

$$\frac{1}{Pe_{ax, MCO_2}} = \frac{0,72}{Re_p Sc} + \frac{0,52}{1 + \frac{9,2}{Re_p Sc}} \quad (4.3.3)$$

La définition stricte du Pe_{ax, MCO_2} est, selon FOUMENY *et al.* :

$$Pe_{ax, MCO_2} = \frac{u_f d_p}{D_{ax, CO_2, f}} \quad (4.3.4)$$

Et donc,

$$Bo = Pe_{ax, MCO_2} \frac{Lr}{d_p} \quad (4.3.5)$$

La vitesse linéaire est quant à elle calculée à partir du débit en entrée du réacteur et de l'aire transversale selon :

$$u_f = \frac{\dot{V}_f}{\pi(d_p^2/4)} \quad (4.3.6)$$

Les deux critères à respecter sont rappelés ci-dessous :

- Le critère pour l'évaluation des limitations au transfert de chaleur entre les deux phases. Si l'inégalité est vérifiée, aucune résistance au transfert de chaleur entre les phases n'est à considérer :

$$\frac{r_{app,i} |\Delta_{rx} H| L}{h_f T_f} < 0,15 \frac{RT_f}{E_{rx}} \quad (4.3.7)$$

- Le critère pour l'évaluation des limitations au transfert de matière entre les deux phases. Si sa valeur est inférieure à 10^{-1} , il est considéré qu'aucune limitation au transfert de matière entre les phases n'est présente :

$$\frac{Lr_{app,i}}{k_{matiere,i} C_{i,f}} = \frac{C_{i,f} - C_{i,s}}{C_{i,f}} \quad (4.3.8)$$

Finalement, la perte de charge dans le réacteur a été calculée à travers l'équation d'Ergun (ERGUN *et al.*, 1949) en assumant une masse volumique et une vitesse linéaire du fluide constantes tout au long du réacteur, selon les hypothèses présentes dans la section 3.3.3.3. Les corrélations utilisées pour le calcul de la viscosité et de la masse volumique sont disponibles dans l'annexe B.1 :

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{150\eta_f (1-\phi)^2}{d_p^2 \phi^3} u_f + \frac{1,75\rho_f (1-\phi)}{d_p \phi^3} u_f^2 \quad (4.3.9)$$

Tableau 4.4 – Coefficients de transferts, nombres adimensionnels et perte de charge calculés lors de l'extrapolation du diamètre de particules

d_p [μm]	d_r [cm]	L_r [cm]	Re_p	τ_s [s]	u_f [m/s]	\dot{F}_{entree} [mol/h]	$k_{matiere}$ [m/s]	h_f [W/m ² /K]	Mears*	Transf. mat. ext.	Bo	$\Delta P/L$ [Pa/m]
									$\frac{r_{app,CO_2} \Delta_{rx}H L}{h_f T_f}$	$\frac{Lr_{app,CO_2}}{k_{matiere,CO_2}C_{CO_2,f}}$		
200	0,4	2,8		0,2	0,13	0,27	0,055	2 619	$8,0 \cdot 10^{-5}$	$3,4 \cdot 10^{-3}$		$2,7 \cdot 10^4$
900	1,8	13	13,2	4,3	0,03	1,21	0,012	582	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$6,8 \cdot 10^{-2}$	421	301
Extrudé	5	35		33	0,01	3,35	0,004	210	$9,8 \cdot 10^{-4}$	1,6		14

*respecté si $< 1,0 \cdot 10^{-2}$

Tableau 4.5 – Influence du Re_p sur les coefficients de transferts, les nombres adimensionnels et la perte de charge d'un réacteur extrapolé rempli d'extrudés

d_p [μm]	d_r [cm]	L_r [cm]	#	Re_p	τ_s [s]	u_f [m/s]	\dot{F}_{entree} [mol/h]	$k_{matiere}$ [m/s]	h_f [W/m ² /K]	Mears*	Transf. mat. ext.	Bo	$\Delta P/L$ [Pa/m]
										$\frac{r_{app,CO_2} \Delta_{rx}H L}{h_f T_f}$	$\frac{Lr_{app,CO_2}}{k_{matiere,CO_2}C_{CO_2,f}}$		
Extrudé	5	1 200	1	100	150	0,008	25,3	0,016	764	$4,4 \cdot 10^{-5}$	$2,8 \cdot 10^{-1}$	10 385	271
			2	200	75	0,016	50,6	0,025	1 191	$2,8 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-1}$	9 825	924
			3	300	50	0,024	75,9	0,033	1 544	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-1}$	9 631	1 958
			4	400	37	0,032	101,0	0,039	1 856	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-1}$	9 532	3 372
			5	500	30	0,040	126,4	0,045	2 140	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-1}$	9 472	5 168
			6	600	25	0,048	151,7	0,051	2 405	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$9,2 \cdot 10^{-2}$	9 432	7 346
			7	700	21	0,056	177,0	0,056	2 655	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$8,2 \cdot 10^{-2}$	9 404	9 904
			8	800	19	0,064	202,3	0,061	2 892	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$7,6 \cdot 10^{-2}$	9 382	12 843

*respecté si $< 1,0 \cdot 10^{-2}$

Le Tableau 4.4 montre l'évolution de toutes les grandeurs d'intérêt avec le diamètre de particule de catalyseur et leurs dimensions correspondantes de réacteur, calculées à 548 K et 36 bar. À part le cas du réacteur expérimental, qui est représenté par la première ligne, seuls les deux diamètres de particules les plus importants sont considérés. Étant donné que cette extrapolation vise un procédé d'envergure industrielle, les particules de plus petit diamètre ne présentent pas grand intérêt. À Re_p constant, le temps de séjour du gaz augmente avec le volume du réacteur, tel qu'il est attendu. Cependant, les deux coefficients de transfert diminuent : d'un facteur 4,5 pour $d_p = 900 \mu\text{m}$ et de 12,5 pour les extrudés ($d_p \approx 2\,500 \mu\text{m}$). Cela représente une augmentation de la résistance au transfert de matière, provoquant l'apparition de limitations à ce transfert (valeur du critère $> 0,1$) pour les extrudés. Une tendance similaire est constatée dans le cas du critère de Mears, qui évolue aussi avec le diamètre de particules, mais qui reste toutefois respecté pour les trois cas ($< 1,0 \cdot 10^{-2}$). Le nombre de Bodenstein est assez éloigné de zéro pour permettre de supposer un écoulement de type piston. Finalement, la perte de charge diminue avec l'augmentation du volume du réacteur.

L'extrapolation du diamètre de particules et donc du volume du réacteur sur le Tableau 4.4 provoque autant d'effets positifs que négatifs. D'un côté, l'augmentation du temps de séjour pourrait se traduire en une amélioration de la conversion des réactifs (cf. section 3.3.1.1). La diminution du coefficient de transfert de matière provoque que, dans le cas des extrudés, la valeur du critère ne soit pas suffisamment petit devant 1 pour assurer qu'il n'y a pas de limitation. Le cas idéal serait donc de garder des coefficients de transfert du même ordre de grandeur que le cas expérimental, où il n'y avait pas de limitations aux transferts de matière et de chaleur, avec une perte de charge minimale et un temps de séjour maximal.

Certaines libertés doivent nécessairement être prises sur les critères fixés précédemment afin de pouvoir obtenir un tel cas idéal. Nous avons donc décidé de varier le Re_p sur le Tableau 4.5, sous condition que l'écoulement soit toujours en régime turbulent, et d'optimiser le système autour des 4 paramètres mentionnés précédemment : τ_s , k_{matiere} , h_f et $\Delta P/L$. Cette optimisation n'a été faite que sur les extrudés dont le diamètre est le plus proche, parmi ceux disponibles, des catalyseurs industriels. La limitation au transfert de matière dans le grain observée pour les extrudés dans la section 3.3.1.2 sera analysée plus tard.

Le Tableau 4.5 montre l'effet du Re_p en utilisant des extrudés sur tous les paramètres calculés dans le Tableau 4.4. La longueur de référence du réacteur, de 12 m, a été choisie dans un premier temps en s'appuyant sur les travaux de simulations réalisés par Kiss *et al.* sur un réacteur isotherme. Le système ne présente aucune limitation aux transferts de matière et/ou de chaleur dans l'intervalle $Re_p = 200\text{--}800$. Le Bo se trouve augmenté par rapport aux valeurs du Tableau 4.4, ce qui rapproche le système encore plus de l'hypothèse

de l'écoulement de type piston. L'influence du Re_p sur τ_s , $k_{matiere}$, h_f et $\Delta P/L$ est mieux illustrée par la Figure 4.7. Les étoiles placées sur les courbes représentent la valeur de référence obtenue avec le réacteur expérimental. Dans le cas du temps de séjour et de la perte de charge, les valeurs expérimentales sont trop éloignées des courbes montrées ($0,2$ et $2,7 \cdot 10^4$, respectivement).

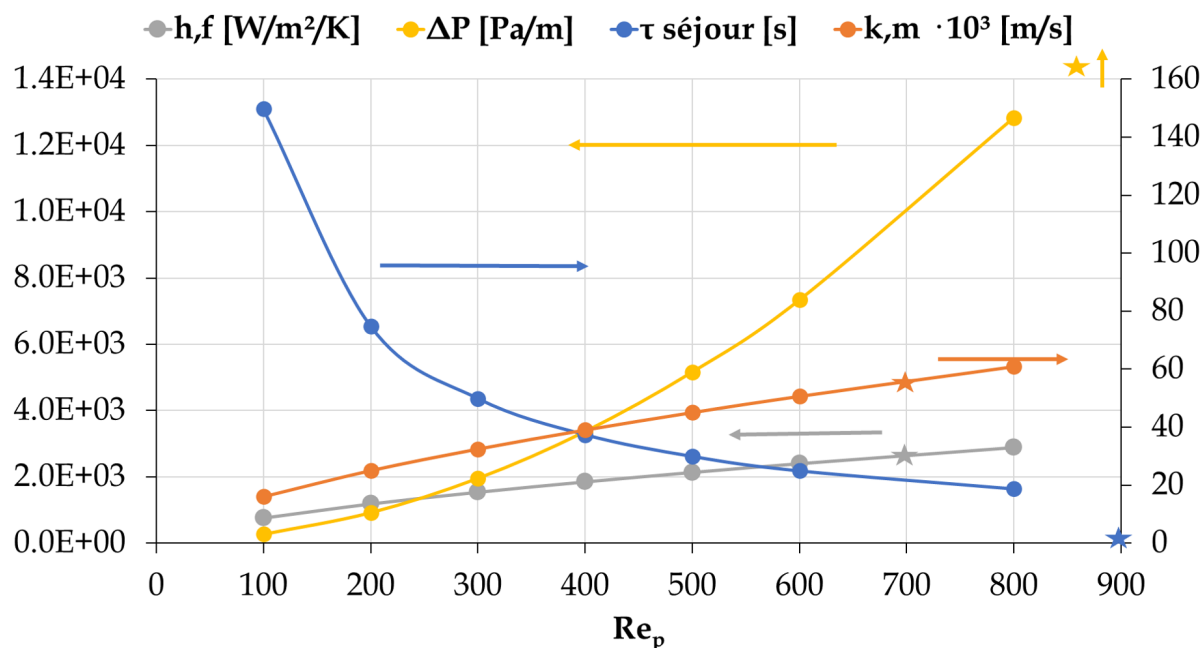


FIGURE 4.7 – Influence du nombre de Reynolds particulaire sur la perte de charge, le temps de séjour et les coefficients de transfert, $P = 36$ bar, $T = 548$ K, $d_r = 5$ cm, $L_r = 12$ m, $d_p = 2,5$ mm

La perte de charge augmente de façon exponentielle avec Re_p , tandis que le temps de séjour diminue. Les deux coefficients de transfert quant à eux augmentent de façon quasi linéaire avec Re_p . Les coefficients de transferts sont alors à leur valeur maximale lorsque la perte de charge l'est aussi. Face aux comportements mathématiques des courbes, le compromis à faire l'est principalement autour de la perte de charge. Le temps de séjour est un paramètre qui pourra être modifié ultérieurement lors des simulations en fonction de la longueur du réacteur nécessaire pour atteindre une conversion souhaitée. En ne regardant que les coefficients de transferts, le cas expérimental est atteint lorsque $Re_p = 700$ (voir ligne 7 du Tableau 4.5 contre la ligne 1 du Tableau 4.4). La perte de charge dans ces conditions est de 9 904 Pa/m. Il est cependant possible de garder ces coefficients du même ordre de grandeur que le cas expérimental avec une perte de charge beaucoup plus réduite, comme c'est le cas lorsque $Re_p = 400$ (voir ligne 4 du Tableau 4.5 contre la ligne 1 du Tableau 4.4), où la perte de charge n'est que de 3 372 Pa/m. Ce cas, qui permet de respecter tous les critères visés avec l'extrapolation, a été celui choisi pour les simulations.

Par rapport à la limitation au transfert de matière interne présentée par les extrudés, les

équations du modèle cinétique doivent être corrigées pour tenir compte de ces limitations. Étant donné que les sélectivités envers les produits n'ont pas changé avec le diamètre de particules, et cela même pour les extrudés, il est possible de moyenniser le facteur d'efficacité (N) des extrudés. Ce facteur est défini comme le rapport entre la vitesse de réaction apparente du catalyseur en présence de limitations et en leur absence :

$$N_{moyenne} = \frac{r_{avec\ limitation}}{r_{sans\ limitation}} = \frac{\int_0^z r_{at} dz}{\int_0^z r_{sl} dz} \quad (4.3.10)$$

Il peut être approximé à partir du module de Thiele (THIELE, 1939) pour une longueur caractéristique de $5d_p/24$ (cf. section 3.3.1.2) selon (WIJNGAARDEN *et al.*, 1998) :

$$\Phi_{thiele} = \frac{5d_p}{24} \sqrt{\frac{r_i}{C_{i,s} \mathcal{D}_{eff,i}}} \quad (4.3.11)$$

$$N_{moyenne} = \frac{1}{\sqrt{1 + \Phi_{thiele}^2}} \quad (4.3.12)$$

$N_{moyenne}$ a été estimé à 0,81 pour les extrudés. Les équations bilan du réacteur seront donc réécrites en introduisant ce facteur d'efficacité :

$$-\frac{dF_{CO_2}}{dz} = N_{moyenne} \frac{F_{H_2}^0}{A\rho_{lit}} \left(\frac{1}{3} \frac{dX_1}{dz} + \frac{dX_2}{dz} \right) \quad (4.3.13)$$

$$-\frac{dF_{H_2}}{dz} = N_{moyenne} \frac{F_{H_2}^0}{A\rho_{lit}} \left(\frac{dX_1}{dz} + \frac{dX_2}{dz} \right) \quad (4.3.14)$$

$$\frac{dF_{CH_3OH}}{dz} = N_{moyenne} \frac{F_{H_2}^0}{A\rho_{lit}} \left(\frac{1}{3} \frac{dX_1}{dz} \right) \quad (4.3.15)$$

$$\frac{dF_{H_2O}}{dz} = N_{moyenne} \frac{F_{H_2}^0}{A\rho_{lit}} \left(\frac{1}{3} \frac{dX_1}{dz} + \frac{dX_2}{dz} \right) \quad (4.3.16)$$

$$\frac{dF_{CO}}{dz} = N_{moyenne} \frac{F_{H_2}^0}{A\rho_{lit}} \left(\frac{dX_2}{dz} \right) \quad (4.3.17)$$

À l'aide de ces équations il est donc possible d'étudier la performance du réacteur rempli d'extrudés par simulation. Du catalyseur neuf sera supposé lors de ces simulations en régime stationnaire et donc le facteur de désactivation (cf. section 3.3.3.4) ne sera pas pris en compte. Les premières simulations concernent l'influence de la longueur du réacteur sur la conversion du CO₂, afin d'évaluer la pertinence du choix de 12 m. À ce sujet, la Figure 4.8 montre cette influence à différentes températures, tout en respectant le Re_p établi précédemment de 400 pour un réacteur isotherme. Les conversions à l'équilibre sont représentées par les points isolés qui correspondent aux couleurs des courbes respectives (à

lire sur l'axe gauche). Ils sont placés à des endroits légèrement décalés afin de ne pas se superposer entre eux. La perte de charge, calculée à 550 K, est quant à elle représentée par le trait noir discontinu et est lisible sur l'axe droit. La valeur de la perte de charge la plus élevée, correspondant à 500 K, est de + 10 % des valeurs affichées.

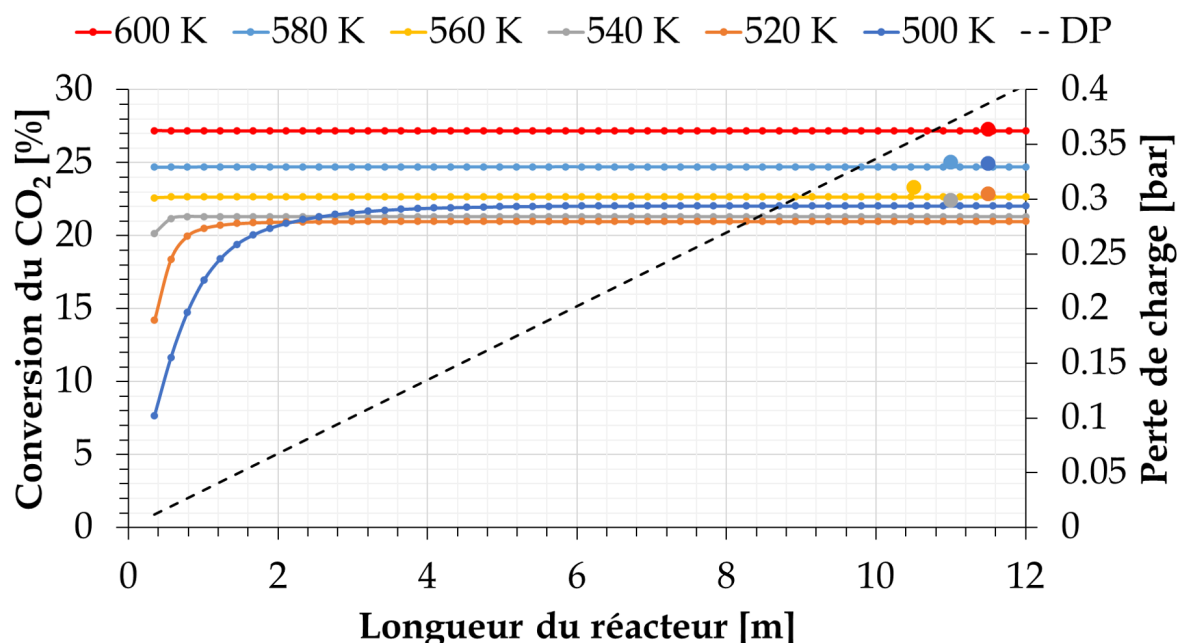


FIGURE 4.8 – Conversion du CO₂ en sortie du réacteur isotherme en fonction de sa longueur pour différentes températures d'entrée, H₂/CO₂ = 3/1, FEED = 101 mol/h, P = 36 bar, d_r = 5 cm, d_p = 2,5 mm

L'influence de la longueur du réacteur sur la conversion du CO₂ à une pression et une température donnée est claire : plus elle est importante plus la réaction tend vers l'équilibre. Sur la Figure 4.8, l'équilibre n'est vraiment atteint que lorsque $T > 580$ K, quoique les valeurs obtenues à $T < 580$ K restent toujours dans l'intervalle de l'erreur expérimentale du modèle cinétique de 3,0 % (cf. section 3.3.5.2). Néanmoins, la conversion du CO₂ à l'équilibre à 500 K est de 24,9 %, alors que la courbe issue du modèle cinétique converge vers 22 %. Cela signifie que cette estimation s'approche dangereusement des limites de fiabilité du modèle. De plus, les résultats expérimentaux du modèle cinétique du Chapitre 3 restent très faibles quant à la conversion du CO₂ en dessous de 500 K (cf. section 3.3.5.4, Figures 3.33 et 3.34). Afin de garder une cohérence avec ces résultats et au vu de la différence non négligeable entre la convergence du modèle cinétique à 500 K et l'équilibre thermodynamique nous avons décidé de ne travailler qu'entre 520 et 600 K, dont les écarts avec l'équilibre sont inférieurs à 1,8 %. La conversion en CO₂ est donc maximale à 600 K, et est atteinte à la longueur initiale du réacteur de 35 cm. Le but de cette proposition de procédé n'est cependant pas de maximiser la conversion du CO₂ mais le rendement en méthanol. Ce dernier, toujours en fonction de la longueur du réacteur, est illustré par la Figure 4.9.

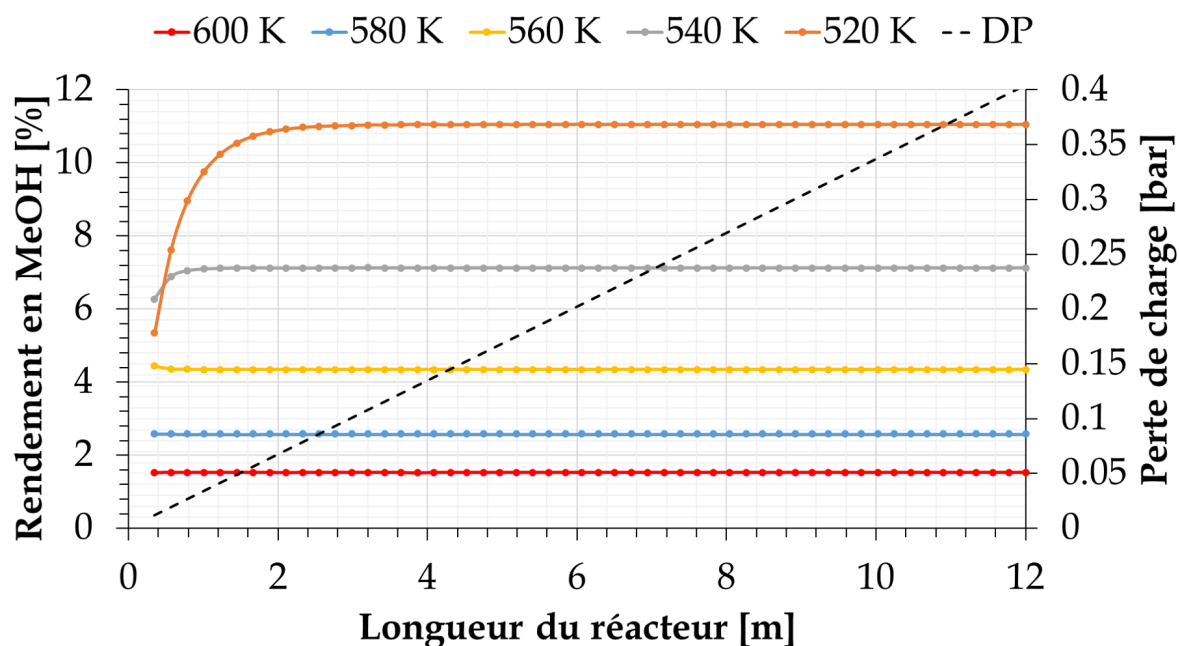


FIGURE 4.9 – Rendement en méthanol en sortie du réacteur isotherme en fonction de sa longueur pour différentes températures d'entrée, H₂/CO₂ = 3/1, FEED = 101 mol/h, P = 36 bar, d_r = 5 cm

Le rendement en méthanol décroît lorsque la température augmente, inversement à la conversion en CO₂. Le rendement maximal est de 11,0 % et est atteint à 520 K pour une longueur du réacteur égale à 2,8 m. Cette valeur est proche de la valeur théorique maximale de 12,3 % dans les mêmes conditions opératoires (cf. Figure 4.2). D'autre part les résultats montrent que, pour une longueur de 2,8 m, la perte de charge est égale à 0,10 bar, ce qui nous semble tolérable. Le Tableau 4.6 résume les informations qui concernent la performance du réacteur extrapolé. Ces résultats mettent en évidence le succès de l'extrapolation quant à la montée en échelle du réacteur en laboratoire. Cela dit, nous pouvons donc passer à l'analyse de la performance de ce réacteur extrapolé dans un procédé de production de méthanol.

Tableau 4.6 – Résultats et coefficients de transfert obtenus pour le réacteur extrapolé

Débit CO ₂ en entrée [kg/h]	1
Débit MeOH en sortie [kg/h]	0,08
Pression [bar]	36
Température [K]	520
X CO ₂ réacteur [%]	21,0
Y _{MeOH} réacteur [%]	11,0
Longueur du réacteur [m]	2,8
Diamètre interne [m]	0,05
Perte de charge [Pa/m]	3 372
h _f [W/m ² /K]	1 856
k _{matiere} [m/s]	0,039

4.3.3 Étude de la performance du réacteur extrapolé

4.3.3.1 Sans recyclage

Lors de la conception du modèle cinétique, le réacteur expérimental avait été modélisé comme isotherme. La validité de cette hypothèse dans ces nouvelles conditions est à reconsidérer. Lors des tests expérimentaux et compte tenu des variations de température observées, cette hypothèse était justifiée. Des conversions et des rendements plus importants ont été observés lors de l'extrapolation du réacteur, impliquant donc un dégagement de chaleur pouvant être plus important. C'est ainsi que la performance du réacteur isotherme en termes de rendement en méthanol est comparée à celle d'un réacteur adiabatique dans les mêmes conditions, qui est quant à lui illustré par la Figure 4.10. Le bilan énergétique du réacteur adiabatique pour une espèce i en absence d'accumulation et en état stationnaire est donné par :

$$\left(\sum_{i=1}^n F_i C_{p_i} \right) \frac{dT}{dz} + (1 - \phi) r_{app,i} [-\Delta H_{rx}(T)] A = 0 \quad (4.3.18)$$

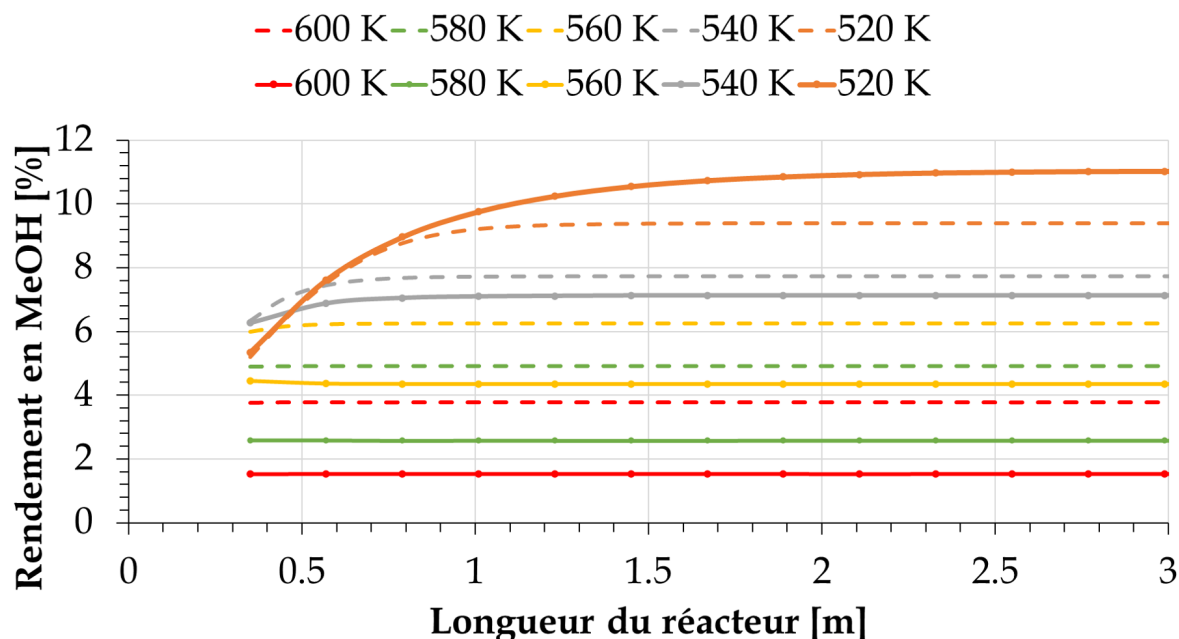


FIGURE 4.10 – Comparaison des rendements en méthanol en sortie en fonction de la longueur du réacteur isotherme (—) et adiabatique (- - -) pour différentes températures d'entrée, $H_2/CO_2 = 3/1$, FEED = 101 mol/h, $P = 36$ bar, $d_r = 5$ cm, $d_p = 2,5$ mm

Les rendements en méthanol diminuent lors du passage du réacteur isotherme au réacteur adiabatique lorsque $T \leq 540$ K. À 520 K par exemple, l'écart entre les deux réacteurs est de 1,6 %. Le réacteur adiabatique permet pour sa part d'atteindre un palier de rendement

à une longueur moins importante (1,7 m) que le réacteur isotherme, limitant les pertes de charge à 0,06 bar. Pour $T > 540$ K, les rendements en méthanol obtenus avec le réacteur adiabatique sont légèrement supérieurs que pour le réacteur isotherme. Cela est expliqué en regardant les profils de température du réacteur adiabatique entre 520 et 600 K, montrés sur la Figure 4.11.

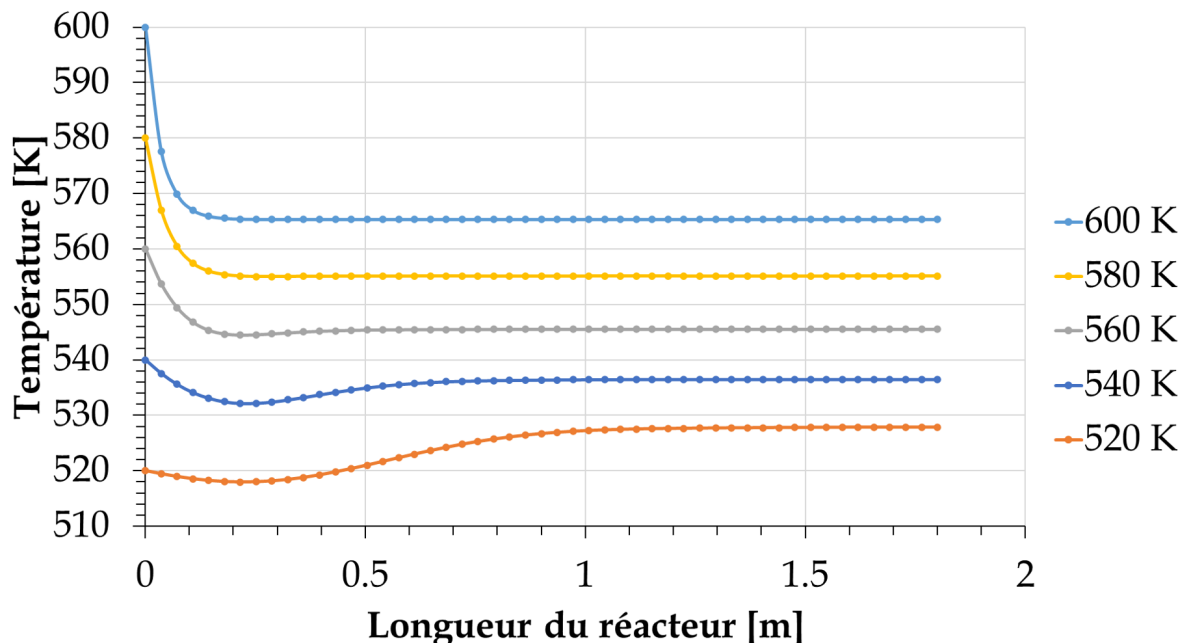


FIGURE 4.11 – Profil de température du réacteur adiabatique par rapport à la température d'entrée, $H_2/CO_2 = 3/1$, FEED = 101 mol/h, $P = 36$ bar, $d_r = 5$ cm, $L_r = 1,8$ m

Les tendances des profils de température du réacteur adiabatique répondent à l'exothermicité de la synthèse de méthanol et à l'endothermicité de la RWGS. À 520 K, la température en sortie du réacteur est supérieure à celle en entrée, impliquant que la synthèse de méthanol est la réaction majoritaire. L'exothermicité de cette réaction défavorise la formation de méthanol, provoquant l'écart entre les rendements en méthanol observés dans la Figure 4.10. Lorsque $T > 540$ K, la température en sortie du réacteur est inférieure à celle en entrée, impliquant que le taux de réaction de la RWGS devient plus important. Cette diminution de la température dans le réacteur finit par favoriser la formation de méthanol, ce qui provoque que, pour une température d'entrée égale, le rendement obtenu avec le réacteur adiabatique dépasse celui du réacteur isotherme. Finalement, le rendement le plus élevé entre ces deux réacteurs est obtenu avec le réacteur isotherme à 520 K.

Étant donné que l'isothermicité est un cas idéal, dans la réalité les réacteurs polytropiques permettent de se rapprocher de cette idéalité grâce à une régulation en continu de la température du réacteur. Ce sera donc le type de réacteur à utiliser dans notre simulation de la section de traitement du procédé. Dans ce type de réacteur, un fluide caloporteur à

une température donnée est en contact avec la paroi externe du réacteur. Le bilan d'énergie du réacteur (qui est sous forme tube) pour une espèce i devient donc :

$$\left(\sum_{i=1}^n F_i C_{p_i} \right) \frac{dT}{dz} + (1 - \phi) r_{app,i} [-\Delta H_{rx}(T)] A + UA_{tube} (T_f - T_{paroi}) = 0 \quad (4.3.19)$$

Où A_{tube} représente la surface du tube en contact avec le fluide égale à $2\pi rL$ et A est l'aire de la section droite du tube. L'estimation du coefficient de transfert global U n'est pas évidente, puisqu'il représente l'ensemble de transferts de chaleur entre différentes surfaces successives. Le premier est l'échange entre le lit catalytique et la paroi interne du tube, puis entre cette paroi et la paroi externe du tube, et finalement entre la paroi externe du tube et le fluide caloporteur. Cela est représenté mathématiquement par :

$$\frac{1}{UA_{tube}} = \frac{1}{h_{ext}A_{ext}} + \frac{l}{\kappa_{tube}A_{ml}} + \frac{1}{h_f A_{int}} \quad (4.3.20)$$

Où l représente l'épaisseur du tube. Cependant, bien que jusqu'alors nous avons étudié la performance du réacteur extrapolé en tant qu'unité individuelle, les réacteurs industriels pour la production de méthanol sont composés d'un arrangement de tubes où chaque tube individuel se comporte comme un réacteur. L'ensemble de ces tubes permet de traiter des débits plus significatifs. Dans ce cas, le bilan d'énergie de l'équation 4.3.19, qui n'est valable que pour un tube, ne permet pas d'estimer directement le U d'un réacteur multitubulaire. Néanmoins, il est possible d'analyser l'influence de la valeur de U sur le profil de température d'un réacteur multitubulaire directement. Pour ce faire, il est nécessaire de s'appuyer sur les valeurs de U disponibles dans la littérature pour ce type de cas. Nous allons considérer notre proposition de réacteur industriel comme composé de 300 tubes dont les dimensions individuelles sont celles du réacteur extrapolé. Un espace de 1 cm entre les parois de chaque tube adjacent sera respecté afin de laisser de la place pour que le fluide caloporteur puisse circuler. La Figure 4.12 est un schéma du réacteur considéré.

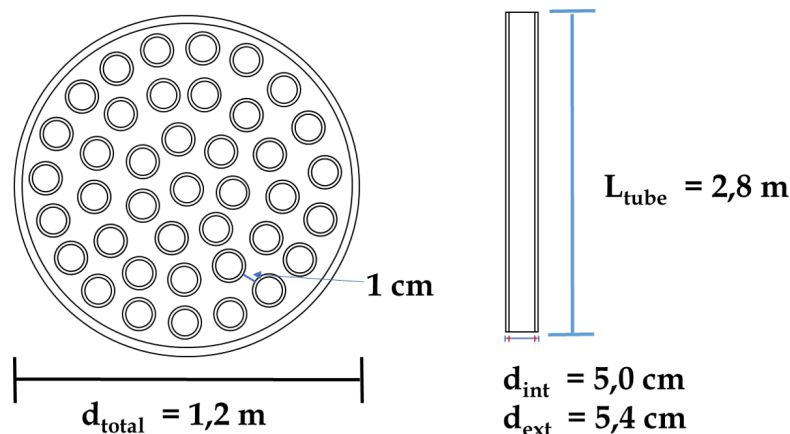


FIGURE 4.12 – Schéma du réacteur industriel proposé pour la production de méthanol

L'aire de la section droite du réacteur multitubulaire de la Figure 4.12 est calculée en approximant chaque tube à un rectangle dont la base est égale au diamètre externe du tube plus la moitié de la distance de séparation imposée (0,5 cm). Le réacteur considéré permettrait de traiter un débit total en entrée de 101 mol/h fois 300 = 30,3 kmol/h. Plus spécifiquement, le débit massique en entrée de CO₂ serait de 303 kg/h. L'intervalle des valeurs pour le coefficient de transfert de chaleur global dans ce type de réacteur lorsque le fluide caloporteur est de l'eau bouillante est de 30 – 250 W/m²/K (RONZE *et al.*, 2008). La Figure 4.13 montre l'évolution du profil moyen de température dans le réacteur multitubulaire en fonction de U pour une température en entrée égale à 520 K et une température du fluide caloporteur supposée constante à 520 K.

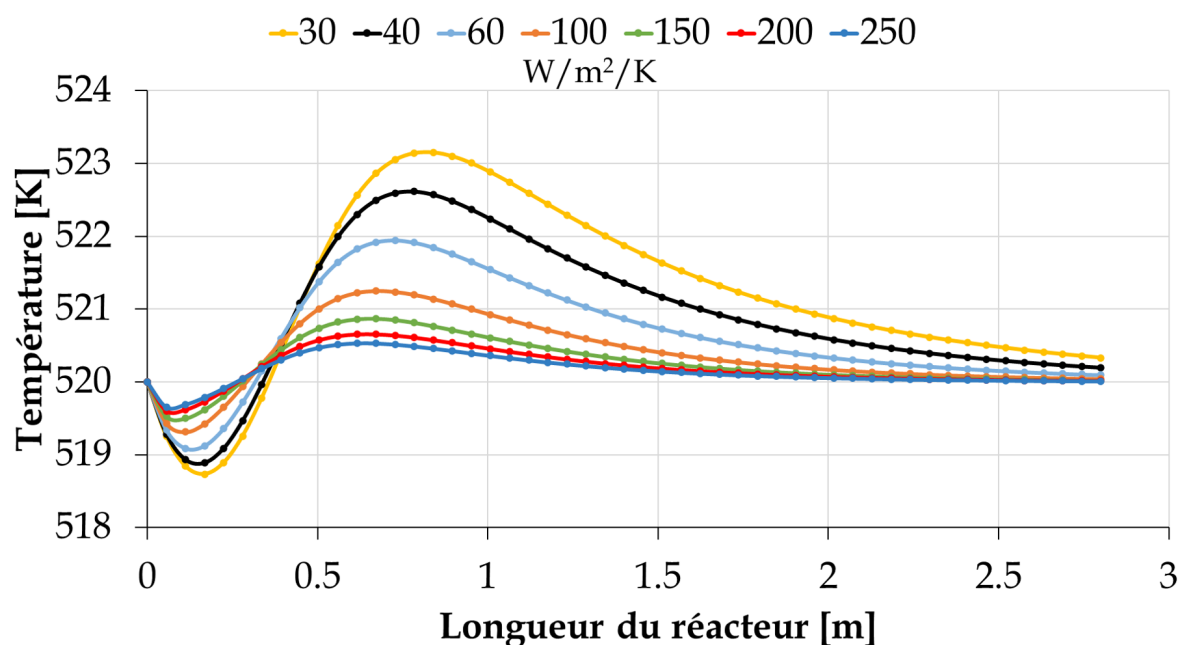


FIGURE 4.13 – Influence du coefficient de transfert de chaleur global sur le profil de température dans le réacteur, H₂/CO₂ = 3/1, FEED = 30,3 kmol/h, T_{caloporteur} = 520 K, T = 520 K, P = 36 bar, 300 tubes dont : d_r = 5 cm, L_r = 2,8 m

La Figure 4.13 montre que le profil de température du réacteur devient de plus en plus plat lorsque U augmente. Pour des $U > 150$ W/m²/K, l'effet de l'augmentation du coefficient sur le profil de température du réacteur devient minime. À titre d'exemple, le rendement en méthanol atteint en sortie du réacteur dans ces conditions lorsque $U = 150$ est de 10,98 %, et il ne varie plus de façon significative au-delà de cette valeur. Les débits en entrée et en sortie du réacteur sont montrés dans le Tableau 4.7. Basés sur les résultats obtenus dans cette section, nous fixons donc le coefficient de transfert de chaleur global à 150 W/m²/K et passons à l'analyse de la performance du réacteur dans un procédé avec recyclage.

Tableau 4.7 – Composition, température et pression des courants présents dans le réacteur composé de 300 tubes sans recyclage

ID Courant	FEED	PRODUCT
\dot{m}_{total} [kg/h]	426,15	426,15
T [K]	520,00	520,02
P [bar]	36,0	35,9
Fraction de vapeur	1	1
\dot{F}_{total} [kmol/h]	30,3	28,8
Composition [% mol]		
MeOH	0	0,026
CO ₂	0,225	0,187
H ₂	0,675	0,609
H ₂ O	0	0,0496
CO	0	0,024
N ₂	0,1	0,104
X CO ₂ [%]		21,01
Y MeOH [%]		10,98

4.3.3.2 Avec recyclage

La Figure 4.14 montre le schéma du procédé simulé avec recyclage des gaz n'ayant pas réagi.

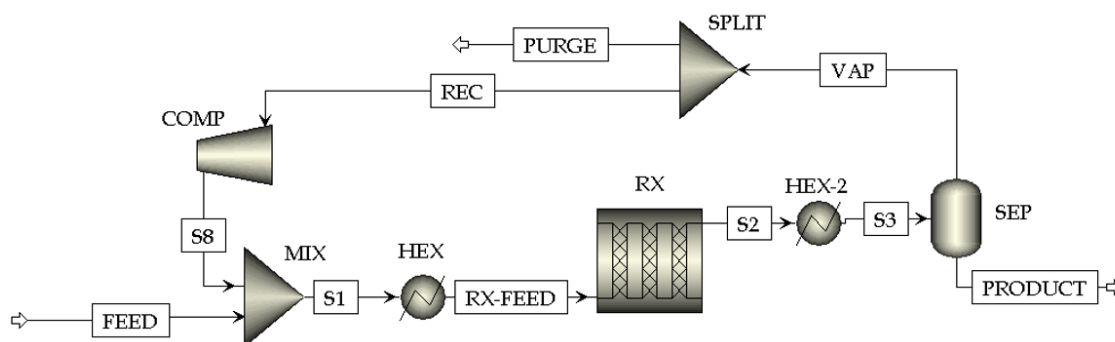


FIGURE 4.14 – Schéma du procédé avec recyclage des réactifs, $H_2/CO_2 = 3/1$,
 FEED = 4 kmol/h, réacteur à 300 tubes dont : $d_r = 5$ cm, $L_r = 2,8$ m,
 $T_{caloporteur} = 520$ K, $T_{réacteur} = 520$ K, $P = 36$ bar

Un compresseur (COMP) est placé après la séparation du courant du purge afin que la pression des gaz recyclés soit identique à celle des gaz alimentés. Son efficacité isentropique a été fixée à 0,75. Une perte de charge égale à celle estimée pour le réacteur (0,1 bar) a été supposée lors du passage du fluide dans chaque unité du procédé. La température du réacteur en entrée du réacteur est de 520 K telle que dans la section précédente. Bien que la température de condensation du séparateur (SEP) et le taux de recyclage optimal restent encore à déterminer, il y a d'autres paramètres plus importants à étudier d'abord. Il a été montré dans la section 4.2 (cf. Tableau 4.1) que le débit rentrant dans le réacteur

est fortement augmenté en présence de recyclage. Les critères utilisés pour extrapoler le réacteur expérimental dans la section 4.3.2 doivent être donc réévalués dans ce nouveau cas. En gardant le même FEED utilisé pour le réacteur sans recyclage de 30,3 kmol/h, le Re_p obtenu en entrée du réacteur avec recyclage (pour un $R = 80\%$) est de 1 450, soit plus de trois fois la valeur préétablie comme acceptable. Afin d'avoir un $Re_p = 400$ et de garder donc les coefficients de transferts ainsi que la perte de charge dans les valeurs souhaitées (cf. section 4.3.2), la valeur du FEED doit être diminuée de 30,3 kmol/h à 9,0 kmol/h. Cette valeur nous permet de avoir un courant S1/RX-FEED = 30,3 kmol/h (Figure 4.14), comparable à la valeur de FEED du réacteur sans recyclage. Cela dit, l'influence de la température de condensation du séparateur (SEP) et du taux de recyclage maximal sur le rendement en méthanol en sortie du procédé (PRODUCT) peut ensuite être évaluée pour le réacteur avec recyclage. Elle est illustrée par la Figure 4.15.

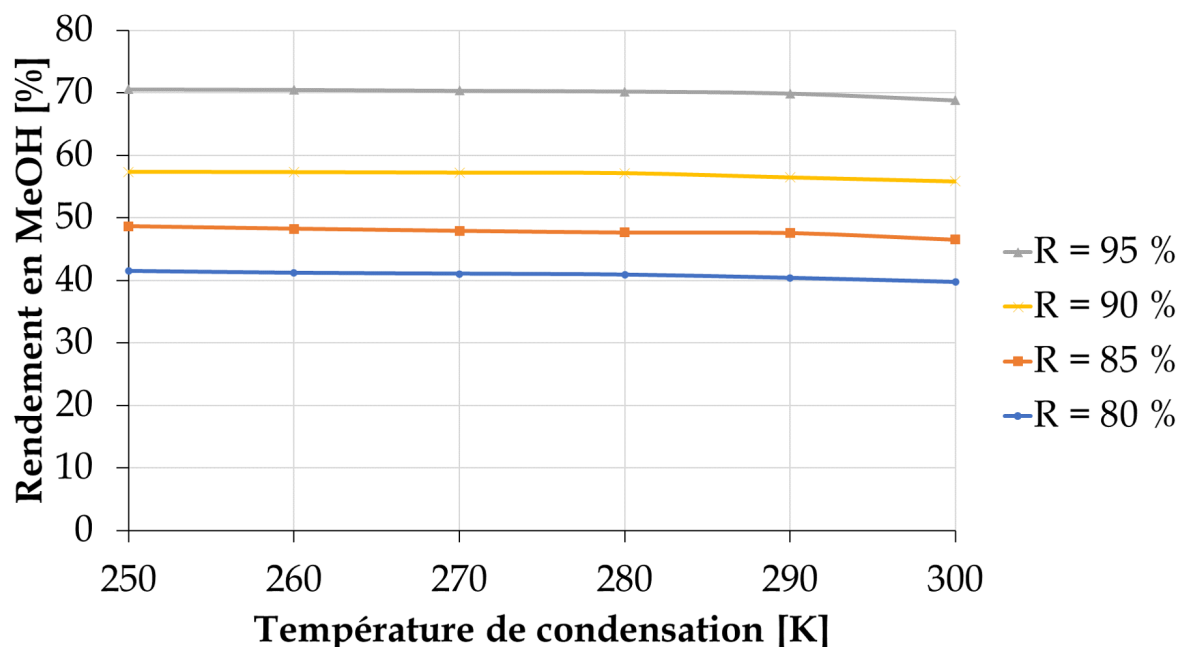


FIGURE 4.15 – Influence de la température de condensation à des taux de recyclage différents sur le rendement en méthanol, $H_2/CO_2 = 3/1$, $T_{\text{caloporteur}} = 520\text{ K}$, $T_{\text{réacteur}} = 520\text{ K}$, $P = 36\text{ bar}$, 300 tubes dont : $d_r = 5\text{ cm}$, $L_r = 2,8\text{ m}$

Les effets de ces deux paramètres sont assez clairs. Le rendement en méthanol diminue avec une augmentation de la température de condensation à 35,8 bar, alors qu'il augmente avec le taux de recyclage. Cependant, ces résultats montrent que la perte en rendement en méthanol, pour une condensation à température ambiante ($\approx 293\text{ K}$) par rapport à une condensation "optimale" à 250 K et $R = 95\%$, n'est que de 0,3 %. Un refroidissement des produits à 293 K et 35,8 bar permet donc d'avoir un rendement en sortie du séparateur de 69,9 % calculé selon l'équation 4.2.3. Il faut noter que la valeur du courant FEED est à modifier en fonction du taux de recyclage choisi. Lorsque R augmente pour un même FEED, le débit du courant S1 devient plus important. Donc, les valeurs de FEED ont donc

été adaptées en fonction des taux de recyclage dans la Figure 4.15 afin de garder $Re_p = 400$ à tout moment. Dans le cas optimal où $R = 95\%$, le débit molaire de FEED a été de 4 kmol/h. Ces valeurs de FEED et de R seront gardées pour les simulations dorénavant. En revenant à la Figure 4.15, la température optimale d'opération du réacteur, ainsi que la température du fluide caloporteur sont cependant à réévaluer. Bien que sans recyclage les températures optimales étaient sans doute 520 K, la présence de CO en entrée du réacteur modifie le comportement de la réaction RWGS. En conséquence, il devient nécessaire d'étudier à nouveau l'influence de la température du réacteur et celle du fluide caloporteur sur le rendement en méthanol en présence du recyclage. Cela est illustré par la Figure 4.16.

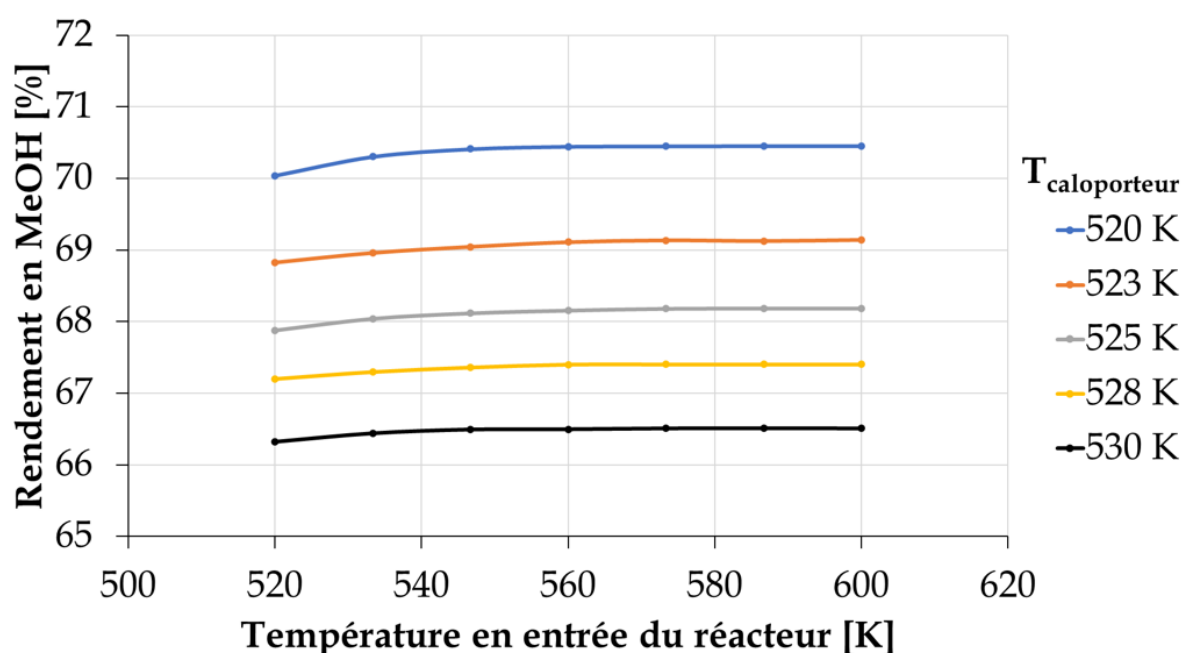


FIGURE 4.16 – Influence de la température en entrée du réacteur à des températures différentes du fluide caloporteur sur le rendement en méthanol, $H_2/CO_2 = 3/1$, FEED = 4 kmol/h, $T_{\text{cond}} = 293$ K, $R = 95\%$, $P = 36$ bar, 300 tubes dont : $d_r = 5$ cm, $L_r = 2,8$ m

Les conditions optimales d'opération du procédé ont légèrement changé. Une température en entrée du réacteur de 560 K couplée à une température du fluide caloporteur de 520 K permet d'obtenir un rendement en méthanol de 70,5 %, légèrement supérieur au 69,9 % obtenu précédemment. Ces résultats mettent en évidence que les taux des réactions sont modifiés en présence du recyclage. Afin de mieux comprendre cet effet, les profils des fractions molaires des espèces dans le réacteur en état stationnaire sont illustrés par la Figure 4.17. La Figure 4.17a correspond au profil des fractions molaires du réacteur sans recyclage, tandis que la Figure 4.17b au réacteur avec recyclage dont $T = 520$ K en entrée du réacteur ($Y_{\text{MeOH}} = 69,9\%$). Finalement, la Figure 4.17c correspond au réacteur avec recyclage dont $T = 560$ K en entrée du réacteur ($Y_{\text{MeOH}} = 70,5\%$)

4.3. SIMULATION D'UN PROCÉDÉ UTILISANT LE CATALYSEUR CUZNO/ AL₂O₃ DÉVELOPPÉ DANS CETTE THÈSE

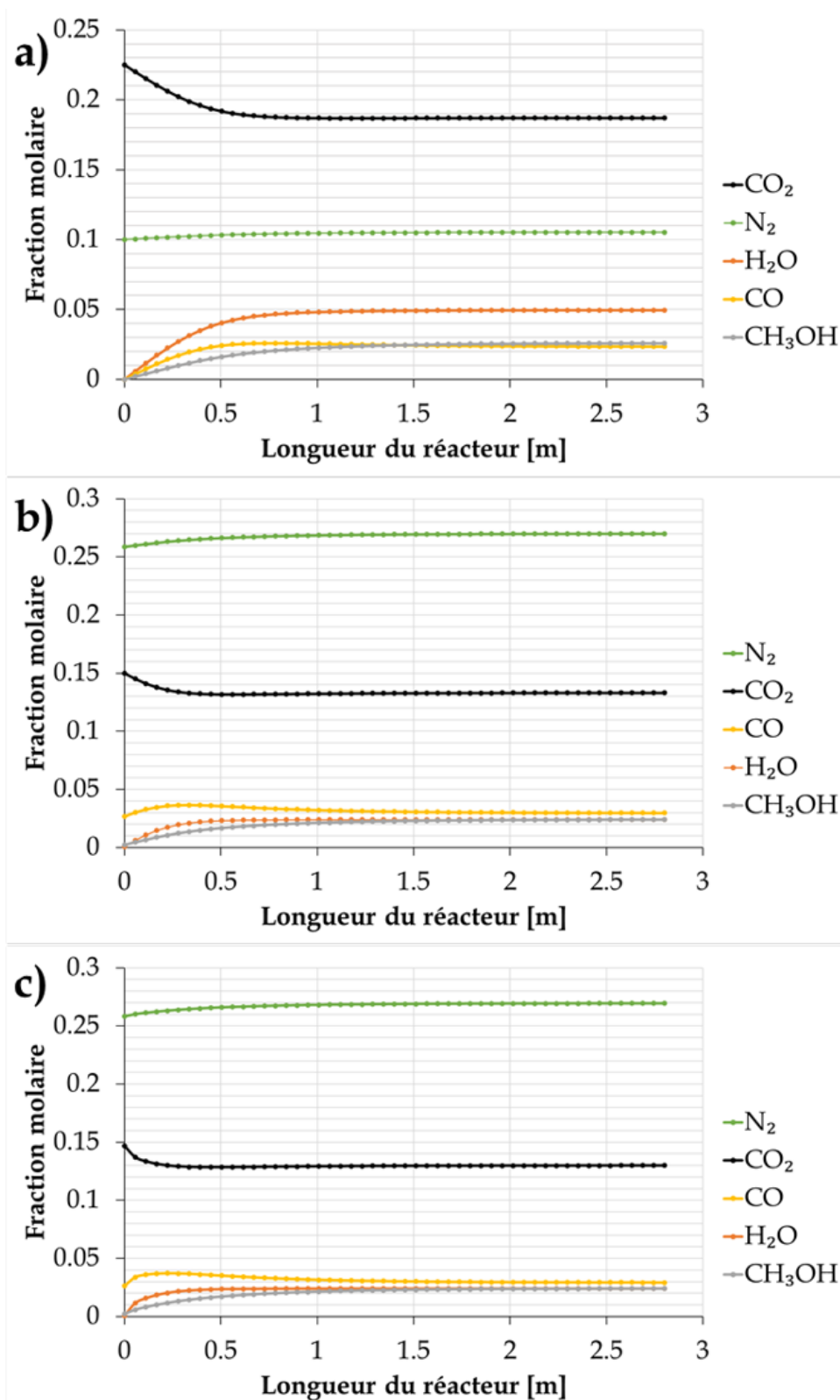


FIGURE 4.17 – Profil des fractions molaires des espèces (à l'exception de l'hydrogène) au long d'un des tubes du réacteur : **a)** réacteur sans recyclage, H₂/CO₂ = 3/1, FEED = 4 kmol/h, T = 520 K, P = 36 bar ; **b)** réacteur avec recyclage, R = 95 %, H₂/CO₂ = 3/1, FEED = 4 kmol/h, T_{cond} = 293 K, T_{caloporteur} = 520 K, T_{réacteur} = 520 K, P = 36 bar ; **c)** réacteur avec recyclage, R = 95 %, H₂/CO₂ = 3, FEED = 4 kmol/h, T_{cond} = 293 K, T_{caloporteur} = 528 K, T_{réacteur} = 600 K, P = 36 bar

Les trois profils présentent des différences importantes. La première est l'augmentation de la fraction molaire d'azote en présence de recyclage, mettant en évidence l'accumulation d'inerte inhérente à cette technique. La deuxième est la modification du rapport molaire H_2/CO_2 et des pressions partielles des réactifs dans le réacteur. L'influence de ces différences est discutée en détail ci-dessous. Les Tableaux C.1, C.3 et C.2 de l'annexe C contiennent les données utilisées pour la Figure 4.17, afin de permettre de mieux suivre la discussion.

Dans le cas a), la fraction molaire de CO atteint une valeur maximale de 0,026 autour de 0,8 m et commence à décroître légèrement à partir de là. Cette décroissance indique un de deux phénomènes. Le premier est que la RWGS est arrivée à l'équilibre et que donc la fraction molaire en CO diminue, car le nombre de moles de CO dans le réacteur ne varie plus alors que de l'autre côté plus de méthanol et d'eau continuent à être formés. Le deuxième est que, une fois l'équilibre atteint, la RWGS commence à se dérouler dans le sens inverse (vers la production de CO_2 et H_2). Les deux possibilités favorisent la formation de méthanol. Dans la première, le fait que la RWGS ne consomme plus de réactifs implique qu'ils ne sont disponibles que pour la formation de méthanol. Dans la deuxième, l'excès de réactifs déplace l'équilibre vers la formation de méthanol.

Dans le cas b), la présence du CO en entrée du réacteur provoque que la valeur maximale de la fraction molaire de CO soit atteinte beaucoup plus tôt, autour de 0,34 m et contrairement au 0,8 m du cas a), augmentant ses effets bénéfiques. Cela est mis en évidence en comparant le rendement en méthanol obtenu par passage pour les cas a) et b), qui ont été de 11,0 et de 13,9 % respectivement en état stationnaire.

Dans le cas c), où la température du milieu a augmenté par rapport au cas b), les taux de réaction ont été encore une fois modifiés. La Figure 4.9 montre que, à 600 K, le rendement en méthanol est très bas et que donc la plupart du CO_2 est transformée en CO. Dans le premier cycle de recyclage du cas c), la forte concentration en CO est donc plus élevée en comparaison au cas b), qui était quant à lui à 520 K. La conséquence finale de cet effet est visible à l'état stationnaire sur la Figure 4.17c, où la valeur maximale de la fraction molaire de CO est atteinte encore plus tôt, autour de 0,22 m. Sa décroissance à partir de ce point ne fait que favoriser la production de méthanol par les mécanismes expliqués précédemment. Ce phénomène explique la différence entre le rendement en méthanol obtenu par passage pour les cas b) et c), qui ont été de 13,9 et de 14,2 % respectivement en état stationnaire. Le cas optimisé, qui est le c), permet donc d'avoir un rendement en méthanol global de 70,5 %. La composition, la température et la pression des courants de ce procédé sont présentées dans le Tableau 4.8, tandis que la chaleur/travail échangé par chaque élément du procédé est disponible dans le Tableau 4.9.

Tableau 4.8 – Composition, température et pression des courants présents dans le procédé à un réacteur avec R = 95 %

ID Courant	FEED	S1	RX-FEED	S2	S3	VAP	REC	PURGE	S8	PRODUCT
\dot{m}_{total} [kg/h]	56,3	475	475	473	473	440	418	22	418	34,3
Enthalpie [kJ/kg]	-5 794	-3 866	-3 392	-3 527	-4 097	-3 609	-3 609	-3 962	-3 606	-10 620
T [K]	520	324	560	520	293	293	293	293	295	293
P [bar]	36,2	36,1	36,0	35,9	35,8	35,7	35,6	35,6	36,2	35,7
Fraction de vapeur	1	1	1	1	0,95	1	1	1	1	0
\dot{F}_{total} [kmol/h]	4	30,3	30,3	29,0	29,0	27,7	26,3	1,38	26,3	1,32
Fraction molaire										
MeOH	0	0,002	0,002	0,024	0,024	0,0025	0,0025	0,0025	0,0025	0,47
CO ₂	0,225	0,147	0,147	0,130	0,130	0,135	0,135	0,135	0,135	0,013
H ₂	0,675	0,566	0,566	0,524	0,524	0,549	0,549	0,549	0,549	0,002
H ₂ O	0	0,0006	0,0006	0,024	0,024	0,0006	0,0006	0,0006	0,0006	0,51
CO	0	0,026	0,026	0,029	0,029	0,030	0,030	0,030	0,030	0,0001
N ₂	0,1	0,258	0,258	0,270	0,270	0,282	0,282	0,282	0,282	0,001
X CO ₂ réacteur par passage [%]						15,6				
X CO ₂ globale [%]						77,3				
Y _{MeOH} réacteur par passage [%]						13,9				
Y _{MeOH} global [%]						70,5				

Tableau 4.9 – Quantité de chaleur/travail échangée par les unités/modules du procédé

ID Élément	MIX	HEX	RX	HEX-2	SEP	SPLIT	COMP
Q [kW]	-	62,48	-20,89	-74,9	0,003	-	-
Travail net [kW]	-	-	-	-	-	-	0,33

Le procédé à un réacteur optimisé permet de produire 19,9 kg/h de méthanol à partir de 39,6 kg/h de CO₂ alimentés à une température du réacteur de 560 K, une pression de 36 bar et un taux de recyclage de 95 %. L'intérêt final de cette étude est cependant la comparaison entre le procédé avec recyclage à un réacteur d'un volume X et le même procédé à deux réacteurs de volume X/2 chacun. Ce cas sera simulé avec le même réacteur qu'auparavant, mais dont la longueur s'est réduite de 50 %. Nous aurons donc deux réacteurs multitubulaires à 300 tubes d'une longueur de 1,4 m chacun. Afin de garder le $Re_p = 400$ dans au moins le premier réacteur, le débit d'entrée dans le procédé (FEED) a dû être augmenté à 5,16 kmol/h. La Figure 4.18 illustre le procédé à deux réacteurs.

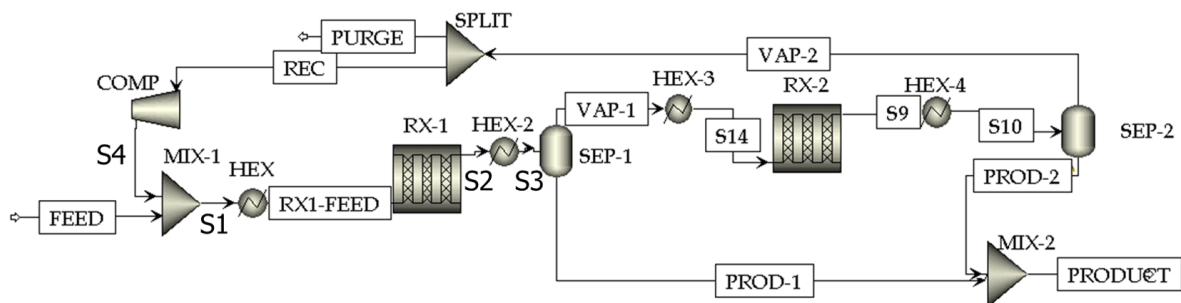


FIGURE 4.18 – Schéma du procédé à deux réacteurs avec recyclage des réactifs

Avec les conditions optimisées pour le procédé à un réacteur, le rendement en méthanol en sortie de cette configuration atteint 79,8 %, soit une augmentation de 9,3 % par rapport au 70,5 % obtenu avec un seul réacteur. Cependant, il est possible qu'il existe un nouvel ensemble de conditions expérimentales qui permettent d'améliorer encore plus le rendement dans cette nouvelle configuration. Les simulations montrent que le rendement en méthanol maximal atteint est de 80,0 % lorsque les températures en entrée des deux réacteurs sont égales à 558 K pour une température du fluide caloporteur égale à 520 K pour les deux réacteurs aussi. La composition, la température et la pression des courants de ce procédé sont présentées dans le Tableau 4.10, tandis que la quantité de chaleur/travail échangée par chaque élément du procédé est disponible dans le Tableau 4.11.

Tableau 4.10 – Composition, température et pression des courants présents dans le procédé à deux réacteurs avec R = 95 %

ID Courant	FEED	S1	RX1-FEED	S2	S3	VAP-1	PROD-1	S14	S9	S10	VAP-2	REC	PURGE	S4	PROD-2	PRODUCT
\dot{m}_{total} [kg/h]	73	520	520	520	520	494	26	494	494	494	471	448	24	448	23	49
Enthalpie [kJ/kg]	-5 794	-3 223	-2 824	-2 945	-3 436	-3 054	-10 690	-2 577	-2 700	-3 172	-2 810	-2 810	-2 810	-2 806	-10 432	-10 571
T [K]	520	340	558	520	293	293	293	558	520	293	293	301	301	303	293	293
P [bar]	36,2	36,1	36	35,7	35,8	35,7	35,7	35,6	35,3	35,5	35,4	35,4	35,4	36,2	35,4	36
Fraction de vapeur	1	1	1	1	1	1	0	1	1	1	1	1	1	1	0	0
\dot{F}_{total} [kmol/h]	5,16	30,4	30,4	29,5	29,5	28,4	1,1	28,4	27,5	27,5	26,6	25,3	1,3	25,3	0,9	1,9
Fraction molaire																
MeOH	0,0000	0,0022	0,0022	0,0189	0,0189	0,0025	0,4642	0,0025	0,0186	0,0186	0,0026	0,0026	0,0026	0,0026	0,4971	0,4793
CO ₂	0,2250	0,1339	0,1339	0,1197	0,1197	0,1237	0,0116	0,1237	0,1120	0,1120	0,1153	0,1153	0,1153	0,1153	0,0116	0,0116
H ₂	0,6750	0,5026	0,5026	0,4674	0,4674	0,4846	0,0021	0,4846	0,4524	0,4524	0,4674	0,4674	0,4674	0,4674	0,0021	0,0021
H ₂ O	0,0000	0,0005	0,0005	0,0192	0,0192	0,0007	0,5203	0,0007	0,0163	0,0163	0,0006	0,0006	0,0006	0,0006	0,4873	0,5052
CO	0,0000	0,0280	0,0280	0,0308	0,0308	0,0320	0,0002	0,0320	0,0326	0,0326	0,0337	0,0337	0,0337	0,0337	0,0002	0,0002
N ₂	0,1000	0,3329	0,3329	0,3440	0,3440	0,3566	0,0016	0,3566	0,3680	0,3680	0,3804	0,3804	0,3804	0,3804	0,0018	0,0017
X CO ₂ réacteur par passage [%]																13,4*
X CO ₂ globale [%]																84,9
Y _{MeOH} réacteur par passage [%]																12,0*
Y _{MeOH} global [%]																79,8

*par réacteur, 2 réacteurs en total

Tableau 4.11 – Quantité de chaleur/travail échangée par les unités/modules du procédé

ID Élément	MIX-1	HEX	RX-1	HEX-2	SEP-1	HEX-3	RX-2	HEX-4	SEP-2	MIX-2	SPLIT	COMP
Q [kW]	-	57,64	-17,78	-70,66	0,004	66,50	-16,94	-64,79	0,004	-	-	-
Travail net [kW]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,53

L'efficacité de cette technique consiste à maintenir la force motrice de la réaction aussi élevée que possible. Sur la Figure 4.17 il est clair que la plupart de la réaction a lieu dans les premières portions du réacteur. Bien que la réaction continue à se dérouler lorsque les espèces se déplacent le long du réacteur, la présence des produits dans l'écoulement réduit de façon importante les taux de réaction. Diviser la longueur du réacteur en deux et en extraire l'eau et le méthanol spécifiquement permet d'augmenter considérablement le rendement en ce dernier, car cette extraction sert de relance de la réaction dans son état initial (absence de méthanol = force motrice maximale). D'autre part, la non-extraction du CO permet de maintenir l'équilibre de la RWGS dans un sens qui soit favorable pour la formation de méthanol. Cela est visible en comparant les courants S2 (sortie du premier réacteur) avec S14 (entrée du deuxième réacteur), où l'extraction du méthanol et de l'eau est claire.

Diviser le réacteur en deux entraîne aussi des effets autres que l'amélioration du rendement en méthanol. Le nombre d'échangeurs de chaleurs et de séparateurs s'est dupliqué, signifiant des coûts d'investissement plus élevés. En même temps, car le débit en entrée du procédé est conservé, les débits à traiter par chaque unité du procédé sont plus faibles. Cela est visible en les comparant à l'aide des Tableaux 4.8 et 4.10. La consommation énergétique des deux procédés nécessite d'être comparée aussi. Sans tenir compte des coûts d'isolation et du pompage des fluides, le bilan énergétique des unités du procédé (Tableaux 4.4 et 4.11) permet d'évaluer lequel des deux est le plus énergivore. Le rapport entre l'énergie dégagée et celle consommée par l'ensemble des unités montre que le procédé à un réacteur est plus efficace (1,53) que le procédé à deux réacteurs (1,09). Une autre façon de comparer la performance de ces deux procédés est en termes de l'efficacité de la transformation du CO₂ en méthanol, définie comme la quantité de CO₂ (en kg) requise pour former 1 kg de méthanol. Elle est calculée en divisant les débits du CO₂ et du méthanol des courants FEED et PRODUCT, respectivement. À ce sujet, cette efficacité s'est améliorée avec le procédé à deux réacteurs, où 1,75 kg de CO₂ sont requis en entrée pour produire 1 kg de MeOH face au 1,99 kg CO₂/kg MeOH du procédé à un réacteur.

Finalement, un récapitulatif des conditions opératoires et des résultats obtenus avec les deux procédés comparés est disponible dans le Tableau 4.12.

Tableau 4.12 – Comparaison des résultats de simulation

	1 réacteur	2 réacteurs
Débit CO ₂ en entrée [kg/h]	39,6	51,0
Débit MeOH en sortie [kg/h]	19,9	29,2
Utilisation du CO ₂ [kg CO ₂ /kg MeOH]	1,99	1,75
Pression [bar]	36	36
T en entrée du réacteur [K]	560	558*
T en sortie du réacteur [K]	520	520*
X CO ₂ réacteur par passage [%]	15,6	13,4*
X CO ₂ globale [%]	77,3	84,9
Y _{MeOH} réacteur par passage [%]	13,9	12,0*
Y _{MeOH} global [%]	70,5	79,8
Taux de recyclage R [%]	95	95
Longueur du réacteur [m]	2,8	1,4*
Diamètre interne des tubes [m]	0,05	0,05
Nombre de tubes	300	300
U [W/m ² /K]	150	150

*par réacteur, 2 réacteurs en total

Le Tableau 4.12 montre clairement l'avantage de l'utilisation, pour un même volume de catalyseur, de deux réacteurs en série à la place d'un en termes de l'amélioration du rendement en méthanol. D'un point de vue strictement procédé, cette configuration est donc supérieure. Cependant, il s'avère difficile d'établir définitivement lequel des deux procédés est réellement meilleur sans vraiment prendre en compte les coûts négligés, dont l'analyse n'est pas évidente. C'est ainsi que, pour la comparaison des résultats de simulation obtenus avec ceux disponibles dans la littérature, nous gardons les deux configurations proposées dans cette section.

4.3.3.3 Comparaison des résultats avec les données disponibles dans la littérature

Le Tableau 4.13 montre les paramètres clés de certains procédés disponibles dans la littérature et les compare à ceux obtenus dans ce chapitre.

Tableau 4.13 – Comparaison des résultats de simulation avec la littérature

	PÉREZ-FORTES <i>et al.</i>	KISS <i>et al.</i>	LEONZIO <i>et al.</i>	CUI <i>et al.</i>	Cette thèse	
					1 réacteur	2 réacteurs
Débit CO ₂ en entrée [kg/h]	80 500	12 507	13 179	704	39,6	51,0
Débit MeOH en sortie [kg/h]	55 100	7 346	1 546	512	19,9	29,2
Utilisation du CO ₂ [kg CO ₂ /kg MeOH]	1,46	1,70	8,52	1,38	1,99	1,75
Taux de recyclage R [%]	99	100	90	99,9	95	95
Diamètre des particules du catalyseur [mm]	0,5	nd.	6	4	2,5	2,5
Masse de catalyseur [kg]	44 500	865	2 235	nd.	1 006	503*
Temps de séjour*** [s]	0,84	3,2 · 10 ⁻⁴	1,01	0,35	84,4	42,2*
P en entrée du réacteur [bar]	76,4	50	55	80	36	36
P en sortie du réacteur [bar]	75,9	50	54	79	35,9	35,9
T en entrée du réacteur [K]	483	523	498	483	560	558*
T en sortie du réacteur [K]	561	523	524	530	520	520*
X CO ₂ réacteur par passage [%]	22,0	19,2	21,6	37,4	15,6	13,4*
X CO ₂ globale [%]	93,9	100	73,9	99,8	77,3	84,9
Y _{MeOH} réacteur par passage [%]	22,0	19,2	16,1	31,7	13,9	12,0*
Y _{MeOH} global [%]	93,9	99,8	53,6	99,7	70,5	79,8
Longueur du réacteur [m]	42 m ^{3**}	12	8	3	2,8	1,4*
Diamètre interne des tubes [m]	nd.	0,06	0,058	0,04	0,05	0,05
Nombre de tubes	nd.	810	150	308	300	300
U [W/m ² /K]	–	–	300	327	150	150
Type de réacteur considéré	ADIA	ISO	POLY	POLY	POLY	POLY

nd. = non disponible; *par réacteur, 2 réacteurs en total; **volume du réacteur; *** calculé par rapport au volume du catalyseur

Bien que les débits utilisés dans cette étude soient beaucoup plus faibles que ceux disponibles dans la littérature, les conversions du CO₂ et les rendements en méthanol obtenus sont dans l'intervalle des valeurs reportées. Cependant, comme conséquence de ces débits, les temps de séjour des deux procédés proposés dans cette thèse sont beaucoup plus importants que ceux disponibles dans la littérature. Quant aux autres conditions opératoires, la pression dans notre procédé est plus basse que celles utilisées couramment, alors que la température est plus élevée. Pour atteindre les conversions et les rendements obtenus en fonction du débit traité, la longueur du réacteur a été moins importante que celles reportées dans la littérature. La valeur élevée, en comparaison, du temps de séjour rend difficile l'évaluation directe de l'activité du catalyseur dans les procédés proposés. D'un point de vue industriel, des débits importants sont souhaités. Notre choix de débit était basé sur le respect des conditions hydrodynamiques obtenues en laboratoire, des critères de limitations aux transferts entre les phases et d'une perte de charge raisonnable. Cela a eu comme effet de limiter fortement le débit à traiter lors de l'extrapolation du réacteur et d'augmenter le temps de séjour dans le réacteur. Sur ce point, les limitations aux transferts externes des articles cités dans le Tableau 4.13 peuvent être jugées comme négligeables vis-à-vis des vitesses du fluide élevées (cf. Tableau 4.5). Ce même tableau montre aussi que la perte de charge augmente avec la vitesse du fluide. Les pertes de charge des travaux cités sont plus importantes que celle estimée dans cette thèse, pouvant aller jusqu'à 1 bar. Le compromis autour de la valeur de la perte de charge acceptable est donc un paramètre clé pour établir le débit global à traiter. Notre faible débit en entrée du procédé est justifié par le choix de maintenir une ΔP de 0,1 bar dans le réacteur.

Une autre différence entre les résultats issus des simulations comparées est autour de la valeur du taux de recyclage. En regardant les équations 4.2.3 et 4.2.2 il est clair que, lorsque le taux de recyclage se rapproche de 1 (et donc le débit purgé de 0), le système s'approche à un réacteur parfaitement agité dont la conversion du CO₂ en méthanol tend vers 100 %. À des taux de recyclage très élevés (≥ 99 %), la comparaison entre deux procédés donnés en termes de conversion du CO₂ et du rendement en méthanol devient donc floue. En réalité et tel qu'établi auparavant, le taux de recyclage dans un procédé réel dépendra toujours de la présence d'inertes et des impuretés dans le gaz d'alimentation. Nous avons donc décidé de travailler avec un taux de 95 % afin de rester cohérents avec ces enjeux potentiels, ce qui évidemment se traduit par des conversions et des rendements moins bons que ceux des procédés proposés avec $R > 99$ %. À titre d'exemple les travaux de PÉREZ-FORTES *et al.* reportent que même si des produits secondaires tels que le méthyl-formate sont formés dans les conditions opératoires de leurs simulations, ils ont décidé de ne pas les prendre en compte. L'effet de leur accumulation avec un R élevé n'est pas donc considéré, éloignant leurs résultats des conditions réalistes.

Les débits dans le réacteur sont aussi fortement augmentés avec le taux de recyclage. Dans notre cas avec $R = 95 \%$, le débit en entrée du réacteur était entre 6 et 7,5 fois le débit d'entrée global du procédé. Dans les travaux de Kiss *et al.*, il était de 23 fois le débit d'entrée. Cela impacte énormément le volume des modules du procédé, augmentant considérablement la perte de charge. Ce paramètre n'est cependant pas évalué dans leur modèle, où les pressions en entrée et en sortie du réacteur, par exemple, sont égales. Comme conséquence, l'implémentation et la validation expérimentale de leurs résultats deviennent discutables.

Au vu de cela la continuation de la comparaison de nos résultats avec ceux disponibles dans la littérature, bien qu'elle ne soit pas évidente, reste toujours possible. En termes d'utilisation du CO_2 par exemple, les deux procédés proposés dans cette thèse ont des valeurs inférieures à celles de la plupart des travaux disponibles. Ce paramètre peut s'améliorer en utilisant une pression opératoire plus élevée, car il a été montré que cela augmente le rendement en méthanol. Cependant, le modèle cinétique conçu dans cette thèse n'a été validé expérimentalement que jusqu'à 36 bar. Comme conséquence, nous avons décidé de ne pas explorer cette voie en l'extrapolant au-delà de cette pression. Le même raisonnement est fait sur la température opératoire, qui aurait pu être inférieure. Encore une fois, c'est l'intervalle de validité du modèle cinétique qui en a servi de contrainte. Des débits plus importants peuvent être traités en augmentant le nombre de tubes dans le réacteur, ou en acceptant des pertes de charge plus importantes. Dans ce cas, le rendement en méthanol peut être maintenu constant en rallongeant le réacteur.

Globalement, la conversion du CO_2 et le rendement en méthanol des deux procédés proposés dans cette thèse sont dans l'intervalle des valeurs acceptées dans la littérature. La pression opératoire est beaucoup moins importante, quoique la température est légèrement supérieure à celles reportées. Cependant, dans le but de minimiser la perte de charge dans le réacteur, le débit de CO_2 traité par le procédé reste timide en comparaison avec la littérature. Des évaluations économiques sur le coût de compression et de pompage sont nécessaires afin d'établir la valeur maximale de perte de charge acceptable et de pouvoir ainsi traiter des débits plus importants.

4.4 Conclusion

Au cours de ce chapitre, le réacteur expérimental utilisé en laboratoire a été simulé sous ASPEN et la simulation validée en intégrant le modèle cinétique développé dans le Chapitre 3. À partir de ces résultats, un réacteur d'envergure industrielle a été simulé en respectant les mêmes conditions hydrodynamiques que celles du réacteur de laboratoire. Ce réacteur est composé de 300 tubes de d.i. = 5,0 cm et $L = 2,8$ m, pour un diamètre interne de réacteur de 1,2 m. La perte de charge de ce réacteur a été évaluée à 3372 Pa/m, pour un débit de CO_2 en entrée égal à 303 kg/h. Les limitations aux transferts de matière et de chaleur entre les phases ont été évaluées et ont été trouvées négligeables. Le catalyseur utilisé dans ce réacteur est les extrudés de $\text{CuZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ synthétisés dans le Chapitre 2. Les limitations au transfert de matière constatées pour les extrudés dans le Chapitre 3 ont été prises en compte pour cette étude en introduisant un facteur d'efficacité dans la résolution des équations du modèle cinétique.

La performance de ce réacteur, en termes de la conversion du CO_2 et du rendement en méthanol, a été évaluée dans les trois configurations existantes : isotherme, polytropique et adiabatique. Les réacteurs isothermes et polytropiques ont eu des performances similaires entre 520 et 600 K à 36 bar. Lorsque $T < 540$ K, les réacteurs isotherme/polytropique ont présenté de meilleurs rendements en méthanol que le réacteur adiabatique. Au-delà de 540 K, le profil de température dans le réacteur adiabatique a permis d'atteindre de meilleurs rendements en méthanol. Dans ces trois cas, le rendement en méthanol le plus élevé a été de 10,98 %, obtenu à 520 K et 36 bar avec le réacteur polytropique.

L'influence du taux de recyclage a été ensuite évaluée sur le réacteur polytropique. Un taux de recyclage de 95 % a permis d'augmenter le rendement en méthanol jusqu'à 70,5 % à 560 K et 36 bar avec une température du fluide caloporteur de 520 K. Le débit de CO_2 en entrée du procédé a dû cependant être réduit à 39,6 kg/h afin de maintenir les mêmes conditions hydrodynamiques que dans le cas du réacteur sans recyclage. Ensuite, une configuration de procédé où le même volume du réacteur a été gardé, mais le réacteur a été divisé en deux unités connectées en série a été testée. Le but de cette configuration a été d'avoir une extraction intermédiaire de l'eau et du méthanol afin de pouvoir remettre la force motrice de la réaction à sa valeur maximale. Cette technique a permis de faire évoluer le rendement en méthanol jusqu'à 79,8 % pour un débit de CO_2 en entrée du procédé de 51 kg/h.

En conclusion, la performance du catalyseur préparé dans le cadre de cette thèse a pu être évaluée par simulation dans des conditions opératoires similaires à celles trouvées en industrie, montrant de bons résultats en termes de rendement en méthanol. L'efficacité

d'une opération à deux réacteurs avec une condensation intermédiaire des produits a été aussi prouvée, puisqu'elle a permis d'augmenter le rendement en méthanol de 70,5 à 79,8 %. L'évaluation de la faisabilité industrielle de cette technique n'a pas été pleinement évaluée dans cette thèse et reste donc un paramètre à considérer pour une prochaine étude.

Chapitre 5

Exploration d'un procédé catalytique sous plasma à DBD

Comme montré dans le Chapitre 1, la production industrielle de méthanol est faite exclusivement dans des réacteurs dont la source d'énergie utilisée pour démarrer et accélérer la réaction est la chaleur. Néanmoins, ces technologies montrent des limitations connues, liées principalement au besoin d'opérer à haute pression (> 20 bar) et à haute température (> 473 K) afin d'être économiquement rentables. Conséquemment, il existe un intérêt académique et industriel d'explorer des technologies alternatives, qui puissent permettre de travailler dans des conditions plus nobles. Dans cette optique, divers auteurs ont reporté que le plasma à DBD s'avère capable d'hydrogéner le CO_2 en méthanol à pression atmosphérique et à des températures inférieures à 373 K (cf. section 1.6.2).

L'utilisation du plasma à DBD pour la production de méthanol reste cependant timide et limitée à l'échelle laboratoire, puisque son implémentation n'est pas aussi simple que celle des procédés sous chauffage conventionnel. Des phénomènes associés à la génération du champ électrique, à la distribution de charges dans le réacteur, à la densité électronique, entre autres, nécessitent d'être maîtrisés pour que le plasma à DBD devienne une vraie alternative au procédé conventionnel. Ce chapitre a comme but d'étudier l'influence de l'utilisation d'un catalyseur sur une des caractéristiques pouvant affecter le développement des phénomènes électriques mentionnés précédemment : la conductivité ionique. Deux supports et quatre catalyseurs seront testés sous plasma à DBD et leurs propriétés diélectriques seront caractérisées afin de mettre en évidence l'effet de la conductivité ionique sur l'hydrogénation de CO_2 en méthanol.

5.1 Analyse thermodynamique préliminaire

Avant de commencer cette étude il est important d'analyser les conversions et sélectivités à l'équilibre des espèces impliquées, afin d'établir les atteintes maximales théoriques. Cette analyse est du même type que celui présenté dans le Chapitre 1 (cf. section 1.1), mais dans cette occasion nous ne nous intéressons qu'au comportement du système à pression atmosphérique. La Figure 5.1 montre donc les conversions de CO_2 à l'équilibre, la sélectivité en CO et en méthanol en fonction de la température du réacteur, à pression atmosphérique pour un rapport molaire de $\text{CO}_2/\text{H}_2 = 1/3$. Les valeurs présentées ont été obtenues avec le logiciel ASPEN Plus en utilisant un réacteur à l'équilibre et le modèle thermodynamique de Peng Robinson.

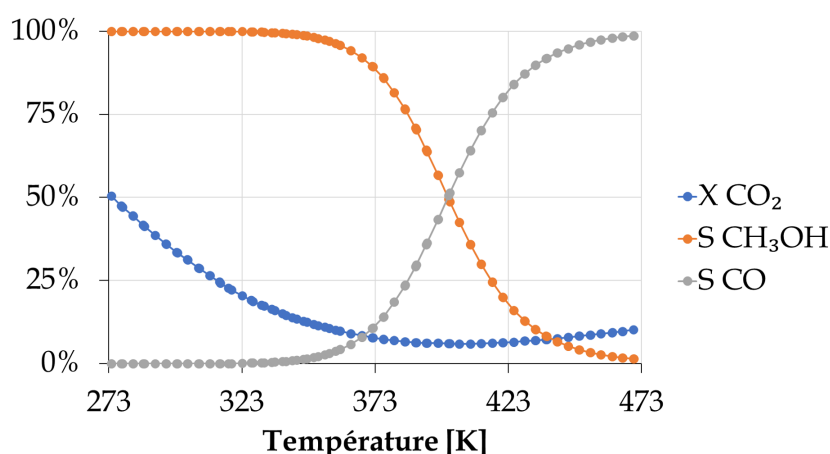


FIGURE 5.1 – Conversion de CO_2 et sélectivité envers les produits à l'équilibre à pression atmosphérique

Nous pouvons observer que la conversion du CO_2 diminue avec la température. La sélectivité en méthanol commence également à diminuer à partir de 343 K pour atteindre une valeur presque nulle à 473 K. À partir de 343 K, la production de CO augmente, car la réaction endothermique RWGS est favorisée. D'un point de vue thermodynamique la production de méthanol à pression atmosphérique est maximisée à des températures inférieures à 343 K (sélectivité à 100 %). Cependant, les procédés conventionnels (cf. Chapitre 3) ont montré que le méthanol est synthétisé à des températures relativement élevées (> 473 K) pour des raisons expliquées auparavant, liées notamment une cinétique très lente à des températures inférieures à 473 K. Ces conclusions ont été tirées sur un procédé conventionnel à 36 bar et leur validité nécessite d'être retestée à pression atmosphérique, ce qui est montré ci-dessous.

5.2 Tests catalytiques sous chauffage conventionnel

Afin de mettre en évidence l'avantage ou désavantage de l'utilisation d'un plasma à DBD pour la synthèse de méthanol, il est d'abord nécessaire de comparer les performances de ce système avec le chauffage conventionnel, qui est la voie classique. Dans ce but, nous avons envisagé de mener une étude à pression atmosphérique sous chauffage conventionnel avec les catalyseurs les plus performants du Chapitre 3 : ceux supportés sur de l'alumine et la Z23. La description de l'installation et le protocole utilisé sont disponibles dans la section 2.3.1.1. Ainsi, nous avons démarré les tests avec l'alumine. Dans une première étape, la réaction a été étudiée dans un réacteur vide (sans catalyseur), puis rempli avec le support alumine (A) et finalement avec le catalyseur Cu/A, le tout entre 298 et 623 K et 1 bar. La conversion de CO₂ en fonction de la température de réaction est illustrée par la Figure 5.2. L'erreur relative sur la conversion de CO₂ a été de 5% (représentés par les traits verticaux).

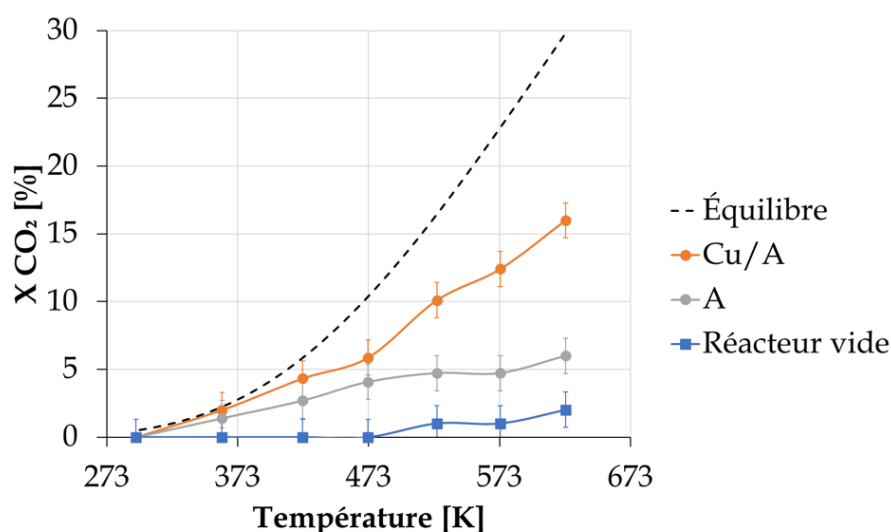


FIGURE 5.2 – Conversion de CO₂ en fonction de la température avec et sans catalyseurs supportés sur de l'alumine, WHSV = 2,4 L/g_{cat}/h, H₂/CO₂ = 3/1, P = 1 atm, T = 298 – 623 K sous chauffage conventionnel

Dans les trois cas étudiés, la conversion du CO₂ augmente avec la température de la réaction. Cependant, les produits observés sont uniquement du CO et du H₂O. Aucune trace de méthanol n'a été observée en sortie du réacteur dans aucun des cas. Cela signifie que, dans ces conditions, seulement la RWGS a eu lieu. Un tel résultat était attendu d'après le principe de Le Chatelier, où la diminution de la pression du système affecterait la synthèse du méthanol, mais non pas la RWGS. Sur la Figure 5.2 le CO₂ est converti en CO à des températures plus basses lorsque des catalyseurs à base d'alumine (A et Cu/A) ont été utilisés par rapport au réacteur vide. Le support d'alumine peut catalyser la réaction RWGS via ses sites basiques (l'oxygène présent dans la structure de l'alumine) pour l'adsorption de CO₂ et sa dissociation ultérieure en CO. Dans tous les cas, vu l'absence de méthanol en sortie

du réacteur, nous n'avons pas jugé nécessaire de poursuivre les tests catalytiques avec le CuZn/A et/ou d'autres catalyseurs. La raison principale est que, dans des conditions plus favorables thermodynamiquement (cf. section 3.2.2), les conversions du CO₂ sont similaires pour le CuZn/A en comparaison avec le Cu/A. De plus, toujours dans ces conditions, les catalyseurs supportés sur la Z23 présentent des conversions du CO₂ beaucoup plus faibles que ceux supportés sur de l'alumine. C'est donc pour cela qu'aucun autre test n'a été réalisé dans ces conditions.

Il est donc clair que ces conditions ne sont pas du tout adaptées à la synthèse de méthanol à partir de CO₂. Le chauffage conventionnel n'est pas efficace pour mener cette réaction à pression atmosphérique dans l'intervalle de température étudié.

5.3 Résultats expérimentaux sous plasma à DBD

5.3.1 Étude préliminaire des conditions opératoires

Avant de passer aux tests catalytiques sous plasma à DBD nous nous sommes intéressés aux conditions opératoires optimales pour l'hydrogénation du CO_2 en méthanol, notamment la tension appliquée et la fréquence de la décharge (ou d'excitation). Ces conditions seront étudiées dans un réacteur à plasma à DBD en absence de catalyseur, dans lequel le mélange de gaz CO_2/H_2 et Ar sera envoyé (cf. section 2.3.1.2). La tension a dû être imposée à 10 kV pour des raisons techniques et seul le rôle de la fréquence de décharge sera étudié entre 7 et 15 kHz, illustré par la Figure 5.3. Le méthanol, le méthane et le monoxyde de carbone ont été les seules espèces carbonées détectées.

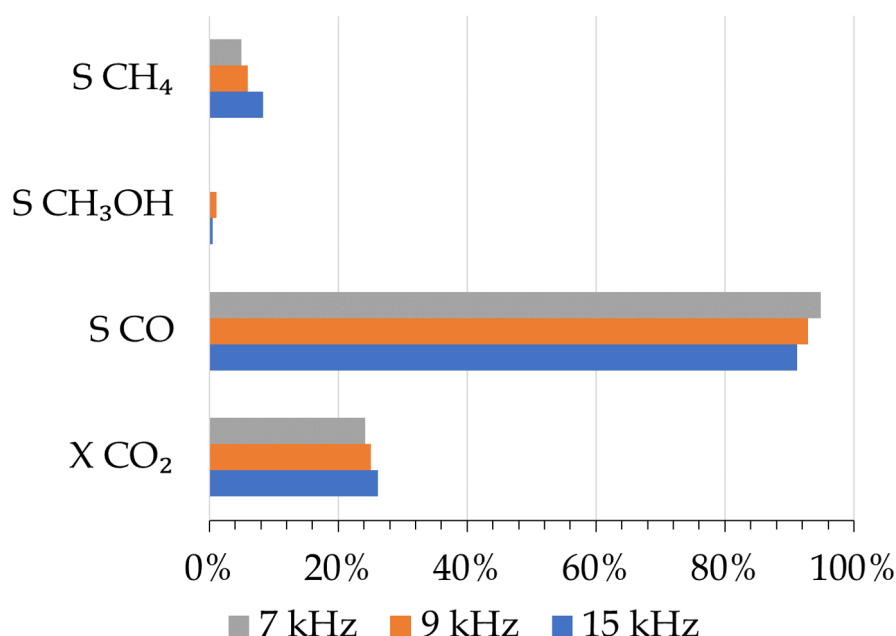
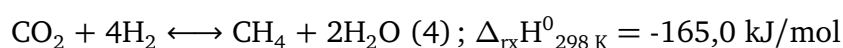
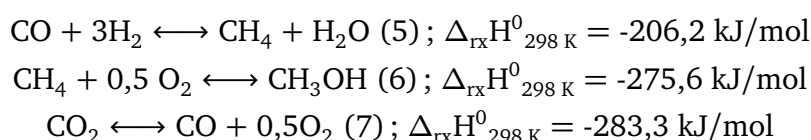


FIGURE 5.3 – Influence de la fréquence du plasma à DBD sur la conversion du CO_2 et la sélectivité des produits, $V = 10$ kV, $P = 1$ atm, $T \approx 358$ K, $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 3/1$, $\text{GHSV} = 560$ h⁻¹

La Figure 5.3 montre que la plupart du CO_2 se transforme en monoxyde de carbone, mais qu'il est aussi possible de l'hydrogéner, bien qu'à un degré beaucoup plus faible, autant en méthanol qu'en méthane. La conversion du CO_2 a augmenté avec la fréquence d'excitation, ainsi que la sélectivité vers la formation de méthane. De son côté, la sélectivité envers le méthanol est passée par un maximum à 9 kHz. Cela implique l'existence d'au moins quatre nouvelles réactions macroscopiques : celles concernant l'hydrogénation de CO_2 (4) et CO (5) en méthane, la possible oxydation partielle d'une fraction du méthane formé en méthanol (6) et la dissociation de CO_2 en CO (7) :





La dissociation du CO_2 en CO a lieu en phase gaz par excitation vibrationnelle de la molécule de CO_2 mais aussi par son ionisation directe (A. A. FRIDMAN, 2008). Les mécanismes d'hydrogénation de CO_2 en méthane et en méthanol sont moins évidents. Il est probable que ces molécules aient été formées sur l'électrode à haute tension, qui est faite en fer (Fe). Ce métal sert, entre autres, à catalyser la formation du méthane à partir de CO_2 (DEBEK *et al.*, 2019) et à un moindre degré celle du méthanol (SRIAKKARIN *et al.*, 2017), ce qui serait cohérent avec les quantités relatives produites de ces deux espèces (plus du méthane que du méthanol). L'autre possibilité est qu'elles aient été formées tout simplement en phase gaz tel que le CO . Cependant, cette deuxième possibilité est beaucoup moins probable, puisque les mécanismes ayant lieu sous plasma ont tendance à dissocier les molécules présentes et non pas à les assembler (cf. section 1.6), impliquant que les formations du méthane et du méthanol à partir de CO_2 et H_2 ne seraient pas favorisées. En revenant sur la Figure 5.3, les tendances observées peuvent être expliquées grâce à l'équation qui établit la relation entre la fréquence et la densité électronique du plasma (FU *et al.*, 2011) :

$$\omega_{\text{plasma}} = \sqrt{\frac{e^2 n_e}{\epsilon_{\text{elec, vide}} m}} \quad (5.3.1)$$

Où e représente la charge de l'électron et m leur masse, tandis que n_e la densité électronique. La fréquence dans un plasma est donc proportionnelle à la racine de la densité électronique. Lorsque le nombre d'électrons dans le système est plus important, la probabilité d'occurrence des mécanismes associés au plasma (ionisation et recombinaison principalement) est aussi augmentée, augmentant la réactivité des espèces. Cependant, à des fréquences assez élevées (15 kHz) cet effet devient contreproductif pour notre application, diminuant la sélectivité en méthanol. Cela peut être attribué à une dissociation du méthanol formé en d'autres molécules, notamment du CO_2 , du monoxyde de carbone et de l'hydrogène.

En se basant sur ces résultats, les tests catalytiques présentés dans la section suivante ont été menés à 10 kV et 9 kHz.

5.3.2 Effet de l'introduction d'un solide dans un réacteur à plasma à DBD

La réaction d'hydrogénation du CO_2 sous plasma à DBD a été testée en utilisant les supports Z23 et alumine comme lit catalytique afin de voir un potentiel effet sur la production

de méthanol. En tant que référence, les résultats obtenus dans les mêmes conditions, mais sans support (avec le réacteur vide) sont montrés. La conversion du CO_2 ainsi que les sélectivités en méthane et méthanol sont illustrées par la Figure 5.4. Les sélectivités en CO ne sont pas affichées, mais peuvent être calculées à partir des deux autres, le tout faisant 100 %. Elles ont été : A (95,2 %) > Z23 (94,9 %) > réacteur vide (92,9 %). La température du système a été mesurée après l'extinction du plasma par insertion d'un thermocouple au centre du lit catalytique. Sa valeur a oscillé entre 356 et 360 K, servant d'indicateur de la température moyenne du lit catalytique pendant la réaction. L'erreur relative des valeurs présentées dans cette section et celles qui suivent est de 5 % au maximum.

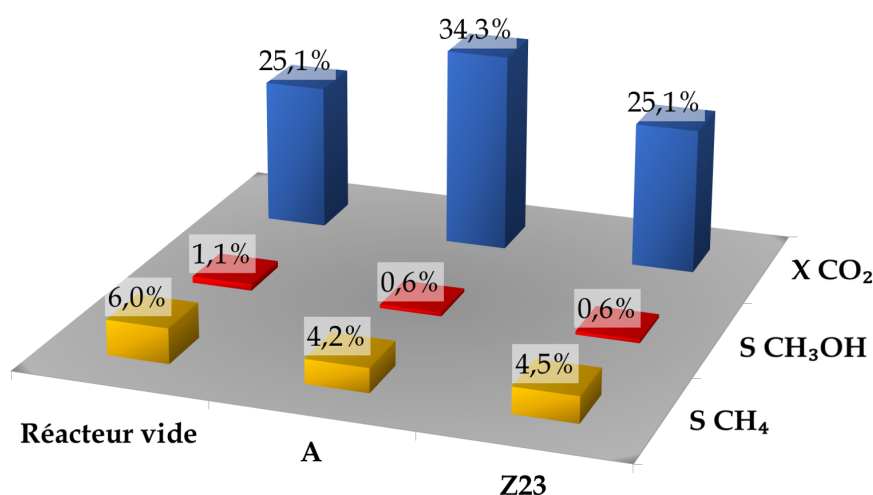


FIGURE 5.4 – Conversion de CO_2 et sélectivités envers les produits pour l'alumine et Z23 sous plasma à DBD, $V = 10 \text{ kV}$, $f = 9 \text{ kHz}$, $P = 1 \text{ atm}$, $T \approx 358 \text{ K}$, $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 3/1$, $d_p = 400 - 800 \text{ }\mu\text{m}$, $\text{WHSV} = 2,4 \text{ L/g}_{\text{cat}}/\text{h}$

Les conversions de CO_2 obtenues sont quasi identiques pour le réacteur vide et la Z23, étant toutes les deux inférieures à celles obtenues avec l'alumine. Du méthanol et du méthane ont été produits dans les trois cas. Cependant, les sélectivités les plus élevées en méthanol et en méthane ont été observées avec le réacteur vide. Ces résultats peuvent s'expliquer par deux effets ayant lieu après l'introduction des supports dans le réacteur : la diminution du temps de séjour des réactifs et la modification des propriétés diélectriques du milieu entre les deux électrodes. Un effet négatif est induit par la présence d'un solide à l'intérieur du réacteur. Ce solide crée une perte de pression à travers le lit et donc réduit le temps de séjour des réactifs ainsi que les vitesses de génération d'espèces réactives et d'électrons dans le réacteur. La réduction du temps de contact entre les réactifs et l'électrode de haute tension permet d'expliquer pourquoi, après l'introduction des supports dans la zone de décharge du réacteur à DBD, la sélectivité en méthanol et en méthane a diminué.

Le deuxième effet à discuter est la modification des propriétés diélectriques après l'introduction d'un solide et son influence sur la conversion du CO_2 et/ou les sélectivités des produits. La génération de la décharge après l'introduction d'un solide dans le réacteur devient plus facile grâce à une diminution de la tension de claquage (Xin Tu *et al.*, 2011). Cela est provoqué par l'apparition de décharges de surface autour des particules solides (X. Tu *et al.*, 2011), augmentant la densité du plasma et donc le transfert de charge entre les électrodes. Les propriétés diélectriques d'un milieu sont aussi liées à la densité du plasma. Elles permettent de représenter des phénomènes tels que la polarisation du champ électrique et la conductivité ionique, qui ont une incidence sur la capacité de ce milieu à stocker de l'énergie. Normalement, plus le milieu stocke de l'énergie plus le champ électrique associé sera important et donc plus le plasma généré sera dense en électrons. Dans ce but, les propriétés diélectriques des supports ont d'abord été étudiées et sont illustrées par la Figure 5.5. L'incertitude expérimentale a été estimée à $\pm 5\%$ de la valeur autant sur ϵ' que sur ϵ'' avec une limite de détection de $\pm 0,05$. Les courbes rouge et mauve sur la Figure 5.5a sont à lire sur l'axe gauche, tandis que les verte et jaune sur l'axe droite.

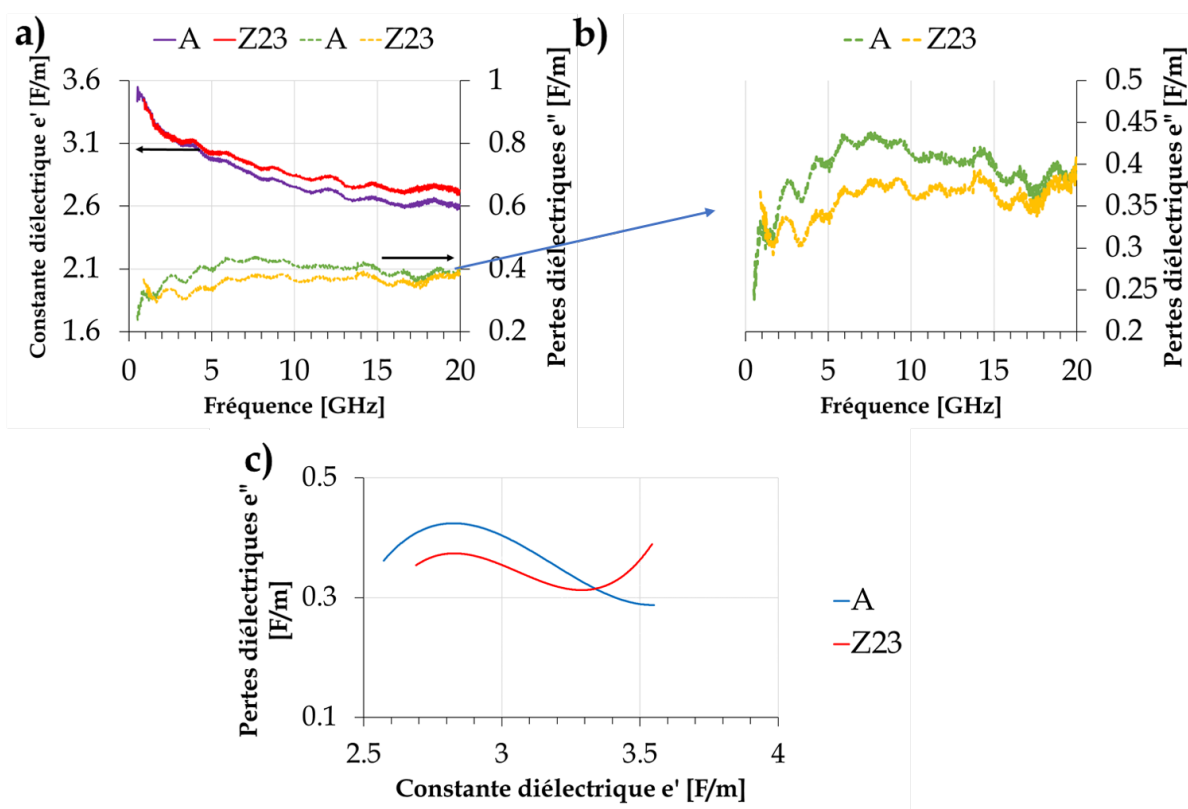


FIGURE 5.5 – Propriétés diélectriques et diagramme d'Argand des supports Al_2O_3 et Z23 entre 0,5 et 20 GHz, $d_p < 90 \mu\text{m}$

Les permittivités diélectriques sont d'un ordre de grandeur très similaire pour les deux supports analysés (Figure 5.5a). Les valeurs obtenues sont faibles, surtout pour la partie imaginaire, ce qui qualifie ces supports de diélectriques. L'alumine présente une constante

diélectrique légèrement plus faible ainsi qu'un facteur de pertes légèrement plus élevé que la Z23. Cependant, en réalité, les deux supports présentent une différence aux faibles fréquences (Figure 5.5b). Même si globalement les allures de leurs facteurs de pertes diélectriques (ϵ'') sont très similaires, celui de l'alumine ne fait qu'augmenter entre 500 MHz et 2 GHz alors que celui de la Z23 passe par un minimum et remonte ensuite. Le diagramme d'Argand des supports (Figure 5.5c) montre cette différence plus clairement.

Un matériel quelconque présente un phénomène de relaxation lorsqu'il est possible de tracer un arc circulaire sous la courbe obtenue dans son diagramme d'Argand. Dans notre cas, les deux solides présentent une relaxation typique de la polarisation rotationnelle. Cependant, la Z23 présente une remontée de ϵ'' aux plus fortes valeurs de ϵ' (correspondantes aux faibles fréquences), ce qui est caractéristique de l'existence de conductivité ionique (LEGRAS *et al.*, 2011). L'alumine, par contre, ne présente pas du tout cette tendance. Ces observations nous permettent d'affirmer que la Z23 est donc conductrice alors que l'alumine, elle, ne l'est pas. La conductivité ionique au sein du support Z23 est attribuée à la présence d'ions Na^+ dans sa matrice, qui ont été constatés par analyse ICP.

Afin d'identifier les valeurs de conductivité ionique et de permittivité diélectrique relative à fréquence nulle (connue aussi comme la constante diélectrique), les résultats expérimentaux ont été modélisés à l'aide d'un modèle de Debye (cf. section 2.2.7). Pour ce faire, nous avons considéré l'existence de deux phénomènes de relaxation ainsi que de la conductivité ionique, une hypothèse assez courante lors de l'utilisation de nos types de supports (AZZOLINA JURY *et al.*, 2013 ; LEGRAS *et al.*, 2011). Les résultats sont montrés dans la Figure 5.6 et le Tableau 5.1.

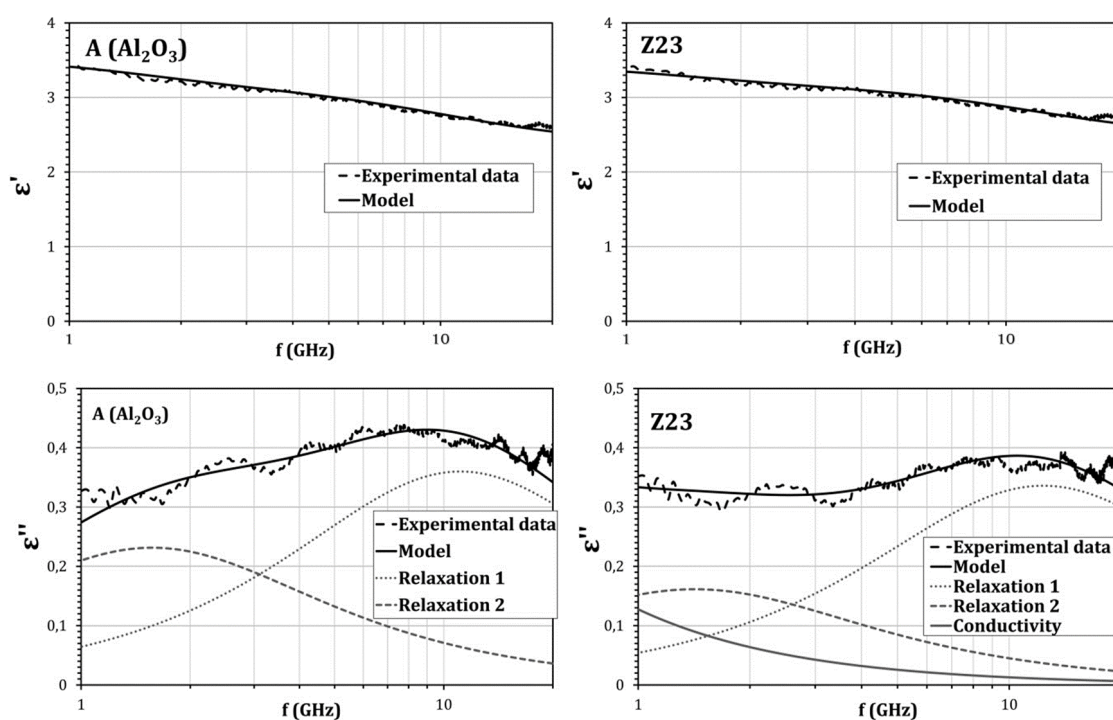


FIGURE 5.6 – Modélisation de la partie réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique des supports en fonction de la fréquence

Tableau 5.1 – Paramètres obtenus pour les supports à l'aide du modèle de permittivité complexe de Debye

Catalyseur	Paramètres du modèle					
	ε_{∞}	ε_{stat_1}	ε_{stat_2}	f_1 [GHz]	f_2 [GHz]	σ [S/m]
A	2,36	3,11	2,88	11,3	1,2	0
Z23	2,44	3,10	2,79	12,3	1,4	$7,1 \cdot 10^{-3}$

La déconvolution des courbes sur la Figure 5.6 montre deux phénomènes de relaxation pour la Z23 et l'alumine et un terme de conductivité pour la Z23 uniquement, en cohérence avec les observations faites sur leurs diagrammes d'Argand. Dans la gamme des fréquences micro-ondes, les deux catalyseurs ont présenté une fréquence de relaxation élevée f_1 située à c.a. 12 GHz et attribuée à la polarisation rotationnelle des molécules d'eau adsorbées. Une seconde fréquence de relaxation basse f_2 a également été observée à c.a. 1,2 GHz et peut être attribuée autant au mécanisme de polarisation interfaciale qu'à l'effet Maxwell-Wagner. Cependant, étant donné que ces mécanismes de polarisation ne sont observés qu'à des fréquences élevées (correspondant à la gamme de fréquences micro-ondes), ils ne présentent donc pas d'utilité pour notre application. Les valeurs de ε_{∞} , ε_{stat_1} et ε_{stat_2} peuvent nous servir à analyser la capacité de stockage d'énergie des supports. Les informations pertinentes qui peuvent être extraites de cette modélisation sont donc les valeurs des conductivités ioniques et des trois constantes diélectriques. Ces dernières sont assez proches pour les deux supports.

Le comportement à basse fréquence et en particulier le caractère conducteur ou non du support solide est très important, puisque notre plasma est généré à une fréquence encore plus basse (9 kHz). Même si l'intervalle de fréquences de cette étude (0,5 – 2 GHz) est supérieur à la fréquence expérimentale de 9 kHz, les résultats obtenus servent à mettre en évidence l'existence de différences dans le comportement des supports au fur et à mesure que la fréquence diminue. Cela est un fort indicateur des phénomènes pouvant avoir lieu dans la fréquence de nos essais expérimentaux.

À l'aide des caractérisations diélectriques, il est possible de mieux comprendre les résultats des expériences présentés dans la Figure 5.4. Il a été montré dans la section 5.2 que l'alumine était active sur la conversion du CO₂ en CO par RWGS sous chauffage conventionnel, mais uniquement à des températures assez élevées qui ne sont pas réellement atteintes à l'aide du plasma à DBD. À titre d'exemple, la conversion du CO₂ obtenue sous chauffage conventionnel pour ce support à 373 K a été de 1,5 % (cf. Figure 5.2). Sachant que nous avons estimé la température moyenne du plasma aux alentours de 358 K cela signifie que, sous plasma à DBD, la contribution catalytique du support sur la production de CO (par RWGS) est inférieure à la formation de CO dans la phase gazeuse par dissociation du CO₂. Autrement dit, la consommation du CO₂ a lieu majoritairement en phase gazeuse par dissociation. En se basant sur les propriétés diélectriques des matériaux, nous en arrivons à la conclusion que l'introduction d'un matériau diélectrique non conducteur tel que l'alumine dans le réacteur à plasma favorise la dissociation du CO₂ en phase gazeuse. Quand le solide introduit possède une conductivité ionique, l'effet positif sur la conversion du CO₂ provoqué par la présence du solide et de points de contact pour les décharges est atténué par le caractère conducteur qui facilite le transfert de charge et donc crée un plasma moins dense.

En ce qui concerne les sélectivités en méthanol et en méthane obtenues, seul l'effet catalytique semble responsable de la formation de ces molécules sur l'électrode en fer. La diminution du temps de séjour est donc la principale cause de la baisse des sélectivités entre le réacteur vide et le réacteur contenant du solide.

5.3.3 Performance des catalyseurs monométalliques

Les effets de l'ajout de cuivre sur les supports d'alumine et de Z23 ont été analysés sur la conversion du CO₂, la sélectivité en méthanol et en méthane. Ils sont illustrés par la Figure 5.7.

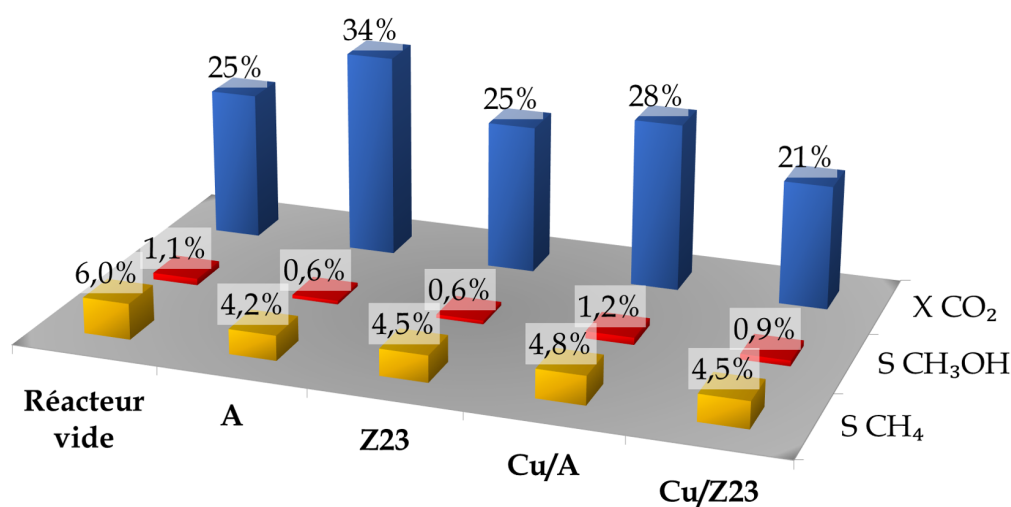


FIGURE 5.7 – Conversion de CO₂ et sélectivités envers les produits pour les catalyseurs monométalliques sous plasma à DBD, V = 10 kV, f = 9 kHz, P = 1 atm, T ≈ 358 K, H₂/CO₂ = 3/1, d_p = 400 - 800 μm, WHSV = 2,4 L/g_{cat}/h

Sur la Figure 5.7, l'ajout de cuivre diminue la conversion du CO₂ pour les catalyseurs Cu/A et Cu/Z23. Les sélectivités envers le méthanol et le méthane sont quant à elles améliorées pour les deux catalyseurs. Pour analyser ces résultats, deux phénomènes ayant lieu en même temps sont à analyser. Le premier est l'effet catalytique de l'ajout du cuivre. Nous avons trouvé précédemment que le cuivre, en tant que métal actif, améliore la conversion du CO₂ et la sélectivité en méthanol (cf. section 3.2.1). Le deuxième effet, comme discuté dans la section précédente, est la modification des propriétés diélectriques du milieu après l'ajout du cuivre. Nous allons analyser ces deux effets séparément ci-dessous.

a) Cu/A vs A

Le premier cas à étudier est celui du support d'alumine imprégné au cuivre (Cu/A) face au support d'alumine par lui-même (A). Pour l'effet catalytique, une augmentation des sélectivités en méthanol et en méthane est observée. Elle est accompagnée d'une diminution de la conversion du CO₂ de 6 points de pourcentage. Sachant que le plasma est autour de 358 K, ces résultats ne sont apparemment pas en accord avec ceux obtenus sous chauffage conventionnel à pression atmosphérique (cf. section 5.2), où l'ajout de cuivre n'a pas modifié la conversion du CO₂ de façon considérable en dessous de 373 K. Le fait que sous plasma à DBD la plupart de la conversion du CO₂ ait lieu en phase gazeuse par dissociation (cf. section 5.3.2) pourrait impliquer que cette diminution de la conversion se produit dans la phase gazeuse et non pas sur la surface catalytique. Nos résultats, notamment l'amélioration de la formation du méthanol et du méthane, montrent que la contribution catalytique du cuivre à la conversion du CO₂ existe dans nos conditions expérimentales, même si elle

reste faible par rapport à celle obtenue en phase gazeuse. Cette amélioration de la sélectivité des réactions d'hydrogénation du CO_2 signifie qu'elles sont bien catalysées via les sites actifs de cuivre (Cu^0 et Cu^+ , cf. section 3.2.1). L'introduction du cuivre au support est aussi accompagnée d'une perte de surface spécifique et du volume et la taille des pores, comme décrit dans la section 3.1.2. Bien que cette perte n'ait pas provoqué une diminution de la conversion du CO_2 lors des tests sous chauffage conventionnel, cela ne doit pas être extrapolé aux tests sous plasma à DBD, puisque les contributions catalytiques des supports sont très différentes dans les deux conditions. En conséquence, cette perte de surface spécifique, du volume et de la taille des pores pourrait être une des causes derrière la diminution de la conversion du CO_2 observée pour le Cu/A par rapport au support d'alumine.

Cette diminution de la conversion du CO_2 sous plasma à DBD peut être aussi liée à la modification des propriétés diélectriques après l'ajout du cuivre, ayant un impact sur la génération du plasma et donc la conversion du CO_2 en CO par dissociation. La Figure 5.8 montre le résultat des mesures réalisées.

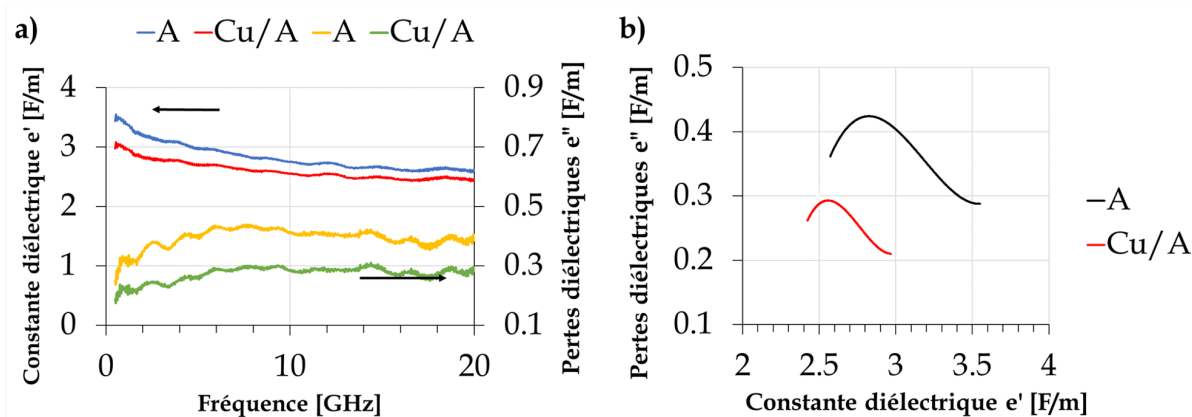


FIGURE 5.8 – Propriétés diélectriques et diagramme d'Argand du Cu/A et A entre 0,5 et 20 GHz, $d_p < 90 \mu\text{m}$

Le Cu/A présente une constante diélectrique ainsi qu'un facteur de perte inférieurs à ceux du A (Figure 5.8a). Cette diminution implique une perte de la capacité de stockage et dissipation d'énergie du Cu/A, qui pourrait être responsable de la diminution de la conversion du CO_2 constatée sur la Figure 5.7. Le diagramme d'Argand des deux matériaux (Figure 5.8b) montre que la même allure est constatée pour les courbes des deux matériaux : la relaxation typique de la polarisation rotationnelle et l'absence de conductivité ionique même après l'ajout de cuivre. L'utilisation du modèle de Debye permet de quantifier la diminution des propriétés diélectriques observées dans la Figure 5.8. Les résultats de la modélisation sont disponibles dans le Tableau D.1 et la Figure D.1 de l'Annexe D. L'ajout de cuivre a diminué les valeurs des constantes diélectriques statiques de 4, 9 et 9 % pour ϵ_{stat_1} , ϵ_{stat_2} et ϵ_∞ respectivement par rapport au support d'alumine. La capacité de stockage d'énergie du

Cu/A s'est donc réduit, entraînant une diminution de la densité du plasma et de la vitesse de génération d'électrons, expliquant ainsi la diminution de la conversion du CO₂ constatée dans la Figure 5.7.

b) Cu/Z23 vs Z23

Le deuxième cas à analyser est celui du support Z23 imprégné au cuivre (Cu/Z23) face au support Z23 lui-même. En ce qui concerne l'effet catalytique de l'ajout de cuivre, le comportement est le même que celui constaté pour le Cu/A : une diminution de la conversion du CO₂ couplée à une augmentation de la sélectivité en méthanol. Les sites actifs de cuivre sont responsables de l'amélioration de la sélectivité en méthanol. La diminution de la conversion du CO₂ est quant à elle attribuée à deux causes. La première est la diminution de la surface spécifique et du volume et taille des pores de la Z23 après l'ajout de cuivre (cf. section 3.1.2) pour les raisons expliquées lors de la comparaison du Cu/A avec le A. La deuxième est la modification des propriétés diélectriques, qui sont illustrées par la Figure 5.9 pour le Cu/Z23 et la Z23.

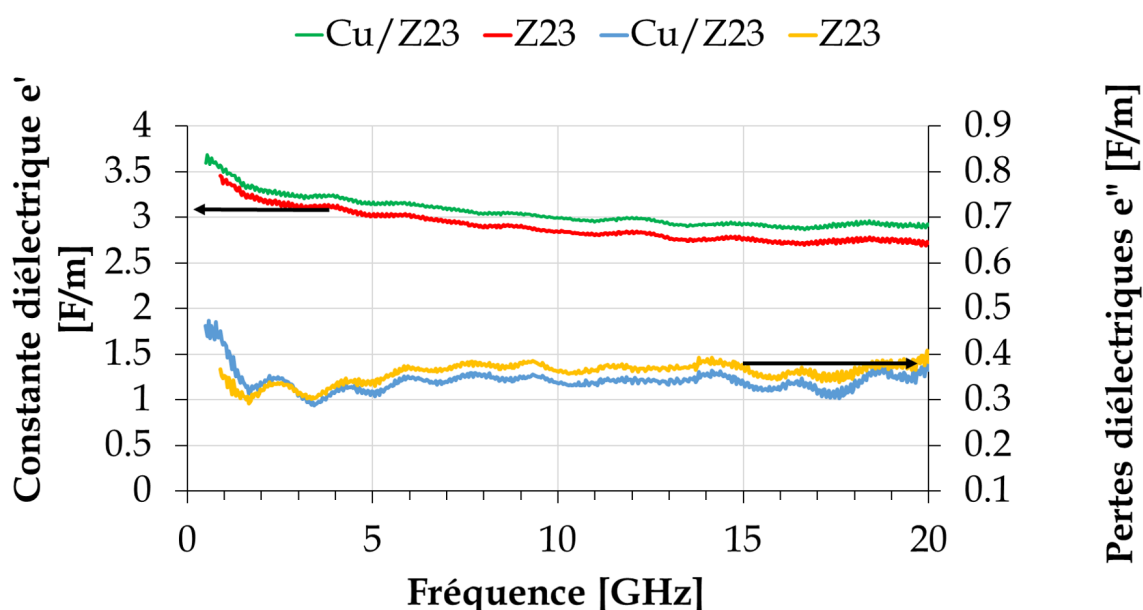


FIGURE 5.9 – Propriétés diélectriques du Cu/Z23 et de la Z23 entre 0,5 et 20 GHz, $d_p < 90 \mu\text{m}$

Cette fois-ci, le Cu/Z23 présente une constante diélectrique ainsi qu'un facteur de perte supérieurs à ceux du Z23, impliquant un gain dans la capacité de stockage et dissipation d'énergie du Cu/Z23. D'après les résultats trouvés avec l'alumine, cela devrait se traduire en une augmentation de la conversion du CO₂ alors que c'est bien la tendance contraire qui est observée expérimentalement sur la Figure 5.7. Cependant, le support Z23 présente de la conductivité ionique (cf. section 5.3.2). Nous avons trouvé que cette caractéristique

a un fort impact sur la densité du plasma (et donc la conversion du CO_2), et le diagramme d'Argand du Cu/Z23 et de la Z23 (Figure 5.10) montre qu'elle a été modifiée après l'ajout du cuivre.

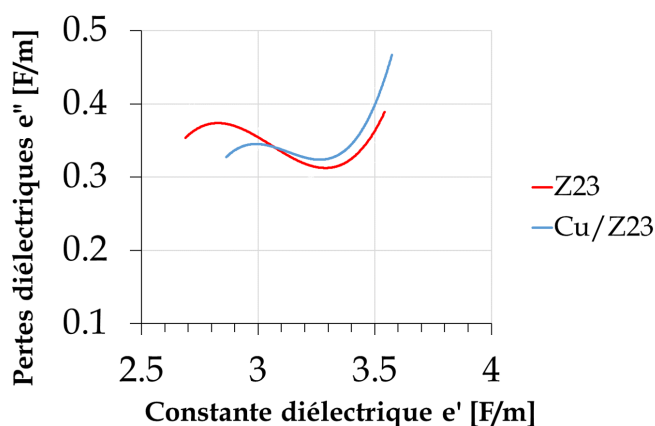


FIGURE 5.10 – Diagramme d'Argand du Cu/Z23 et de la Z23 entre 0,5 et 20 GHz

Le Cu/Z23 présente aussi la remontée des valeurs de ϵ' vers la fin de sa courbe, confirmant la présence de la conductivité ionique constatée précédemment pour le support Z23 (cf. section 5.3.2), même après l'ajout de cuivre. Le Cu/Z23 montre toutefois des valeurs en fin de courbe plus importantes, un indicateur d'une conductivité ionique plus élevée que le Z23. Ceci est confirmé par l'utilisation du modèle de Debye (Figure D.2 et Tableau D.2, Annexe D) permettant d'évaluer la conductivité ionique à $7,1 \cdot 10^{-3}$ et $9,9 \cdot 10^{-3}$ respectivement pour la Z23 et le Cu/Z23.

Expérimentalement, nous avons observé que la conversion du CO_2 du Z23 a diminué après l'ajout de cuivre. La modification des propriétés diélectriques du Cu/Z23 a donc eu globalement un effet négatif sur la conversion du CO_2 . À ce sujet, l'effet de l'augmentation de la conductivité ionique du Cu/Z23 (négatif) semble être d'un ordre plus important que celui entraîné par l'augmentation de la capacité de stockage d'énergie du Cu/Z23 (positif).

c) Cu/A vs Cu/Z23

Une dernière comparaison entre la performance de ces deux catalyseurs monométalliques est nécessaire. D'après la figure 5.7, la conversion du CO_2 et la sélectivité des produits du Cu/A se sont avérées globalement meilleures que celles obtenues pour le Cu/Z23, un résultat que nous attribuons au caractère non conducteur de l'alumine et conducteur du support Z23. Cependant, l'ajout de cuivre n'a pas provoqué le même effet sur les deux supports. Pour le Cu/A, sa capacité de stockage d'énergie a diminué après l'introduction du cuivre alors que celle du Cu/Z23 a augmenté. Cela pourrait être lié à la dispersion du

cuivre plus élevée du Cu/Z23 par rapport au Cu/A (Tableau 3.3). La partie réelle de la permittivité diélectrique (et donc la capacité de stockage d'énergie) est plus dépendante des espèces de cuivre métallique que des espèces de cuivre oxydées (ANSARI *et al.*, 2015). 71 % de la surface du Cu/A est occupée par des espèces Cu^0 alors que sur le Cu/Z23 elles occupent entre 59 et 75 %. À des taux de couverture relativement proches, une meilleure dispersion du cuivre assure une distribution des particules plus uniforme sur la surface catalytique, pouvant augmenter la constante diélectrique du matériel. Ce phénomène a aussi influencé le comportement des ions de Na^+ présents dans la matrice de la zéolithe, provoquant l'augmentation constatée de la conductivité ionique du Cu/Z23.

En conclusion, l'influence de l'ajout de cuivre aux supports provoque d'abord une diminution de la surface spécifique du support par un blocage des pores et une diminution de volume poreux. Deuxièmement, l'ajout de cuivre améliore la sélectivité des produits issus de l'hydrogénation de CO_2 , principalement le méthanol. En troisième lieu, l'introduction de cuivre aux supports modifie leurs propriétés diélectriques. Dans le cas du Cu/A, l'ajout de cuivre a diminué sa capacité de stockage d'énergie, provoquant une réduction de la densité électronique du plasma et donc une diminution de la conversion du CO_2 . Pour le Cu/Z23, l'effet inverse a été observé. Cela a été attribué principalement à la dispersion du cuivre, qui est plus élevée pour le Cu/Z23 que pour le Cu/A. La conductivité ionique du Cu/Z23 a aussi augmenté après l'ajout de cuivre, provoquant une diminution de la conversion du CO_2 .

La modification du champ électrique associé à la génération du plasma par la modification des propriétés diélectriques du milieu affecte quasi exclusivement la conversion du CO_2 , qui a lieu principalement en phase gazeuse par dissociation en CO et O. À ce sujet, un catalyseur non conducteur, tel que le Cu/A, montre de meilleures conversions du CO_2 que le Cu/Z23, qui est conducteur. Les améliorations constatées pour les sélectivités des produits sont quant à elles dues aux nouveaux sites actifs introduits par les espèces de cuivre. Globalement, l'ajout de cuivre a amélioré les rendements en méthanol des catalyseurs.

5.3.4 Performance des catalyseurs bimétalliques

La conversion du CO_2 , ainsi que les sélectivités en méthanol et en méthane obtenues avec les catalyseurs bimétalliques CuZn/Z23 et CuZn/A sont illustrées sur la Figure 5.11.

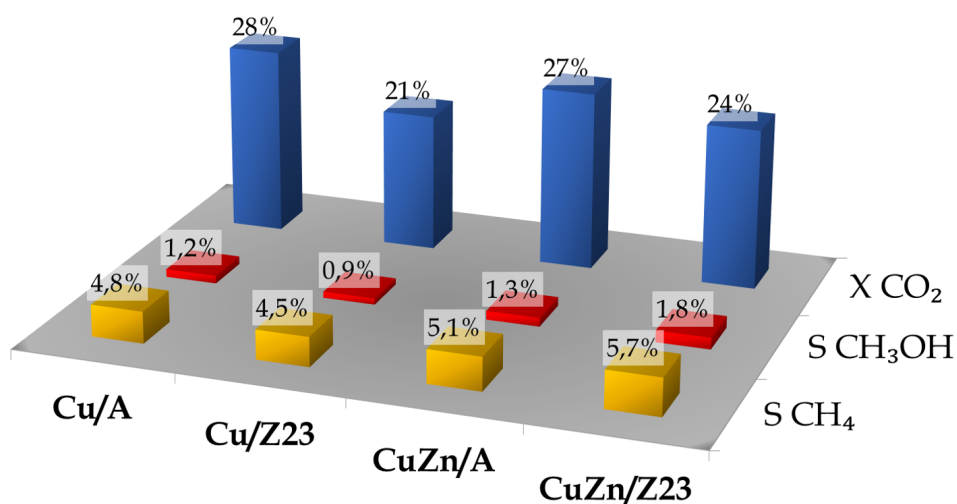


FIGURE 5.11 – Conversion de CO₂ et sélectivités envers les produits pour les catalyseurs bimétalliques sous plasma à DBD, V = 10 kV, f = 9 kHz, P = 1 atm, T ≈ 358 K, H₂/CO₂ = 3/1, d_p = 400 - 800 μm, WHSV = 2,4 L/g_{cat}/h

Après l'addition de ZnO la conversion de CO₂ a augmenté dans le cas du catalyseur Z23, alors qu'elle est restée très proche (une légère diminution) pour le CuZn/A. Autant les sélectivités en méthanol qu'en méthane ont été améliorées pour le CuZn/Z23 et pour le CuZn/A. Comme réalisé dans la section précédente, l'aspect catalytique de l'ajout de ZnO ainsi que la modification des propriétés diélectriques sont discutés séparément ci-dessous pour chacun des catalyseurs.

a) CuZn/A vs Cu/A

Pour ce qui concerne l'effet catalytique, dans la section 3.2.2 nous avons montré qu'après l'ajout du ZnO, la conversion du CO₂ diminue légèrement pour les catalyseurs supportés sur de l'alumine. Cela peut être attribué à la légère perte de surface spécifique, du volume et de taille de pores constatées après l'ajout du ZnO (cf. section 3.1.2). Une augmentation des produits issus de l'hydrogénation du CO₂ est aussi observée. Nous avons attribué cela à deux causes possibles (cf. section 3.2.2). La première était une modification de l'interaction métal/support et donc du rapport Cu⁺/Cu⁰ sur la surface catalytique. La deuxième était un débordement d'atomes d'hydrogène depuis l'interface Cu-ZnO vers la surface du cuivre. L'amélioration de la sélectivité en méthanol constatée après l'ajout du ZnO était d'autant plus marqué à basse température (< 500 K). Les résultats de cette section, obtenus autour de 358 K sous plasma à DBD, sont cohérents avec cet effet. Par rapport à la modification des propriétés diélectriques après l'ajout du ZnO, elles sont illustrées par la Figure 5.12.

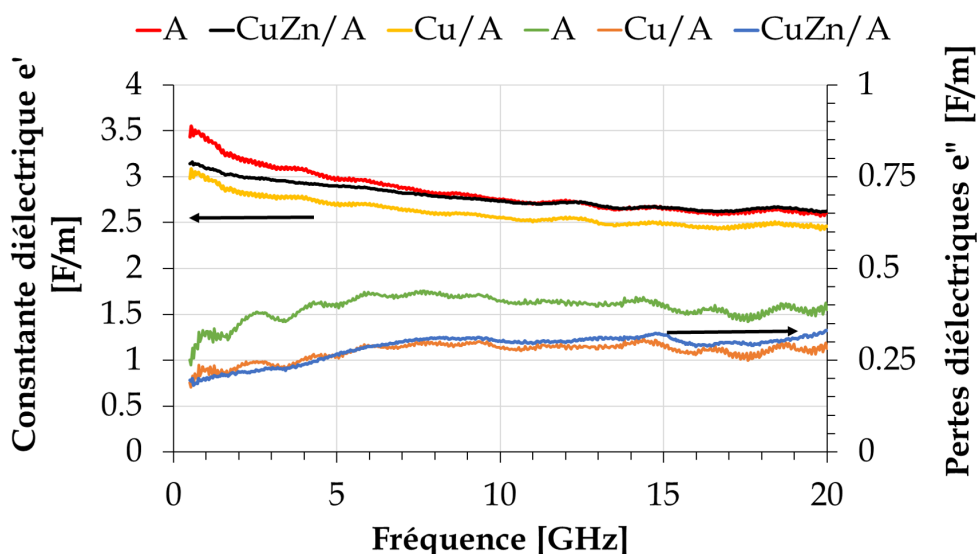


FIGURE 5.12 – Propriétés diélectriques du CuZn/A, Cu/A et A entre 0,5 et 20 GHz, $d_p < 90 \mu\text{m}$

L'ajout du ZnO au Cu/A ne modifie quasiment pas ses propriétés diélectriques. Ces résultats indiquent que, d'un point de vue diélectrique, le CuZn/A se comporte de la même façon que le Cu/A, expliquant pourquoi leurs conversions du CO_2 sont très proches sur la Figure 5.11. Le diagramme d'Argand (Figure 5.13) et la déconvolution des courbes selon le modèle de Debye (en Annexe D, Figure D.3 et Tableau D.3) confirment l'absence de conductivité ionique pour ce support, même après l'ajout du ZnO.

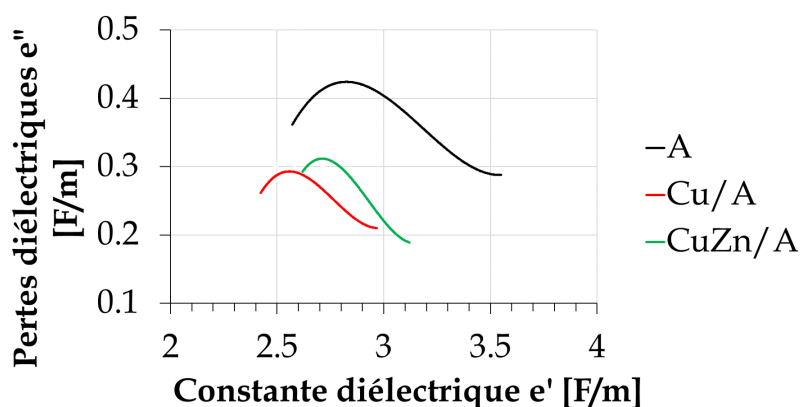


FIGURE 5.13 – Diagramme d'Argand du CuZn/A, Cu/A et A entre 0,5 et 20 GHz

Comme conclusion, l'ajout de ZnO au Cu/A ne modifie pas de façon significative les propriétés diélectriques du matériel. L'amélioration des sélectivités en méthanol et en méthane constatées est donc provoquée par un effet d'ordre catalytique. L'ajout de ZnO permet d'améliorer la dispersion du cuivre et de modifier le ratio Cu^0/Cu^+ , favorisant les réactions d'hydrogénation de CO_2 tel que décrit dans la section 3.2.2.

b) CuZn/Z23 vs Cu/Z23

L'ajout du ZnO augmente la conversion du CO_2 et la sélectivité des produits pour les catalyseurs supportés sur de la Z23, en cohérence encore une fois avec les résultats de la section 3.2.2. Conséquemment, nous l'attribuons aux mêmes raisons. Les propriétés structurales du Cu/Z23 sont restés quasiment inchangés après l'ajout du ZnO (cf. section 3.1.2). La modification des propriétés diélectriques a été du même ordre que pour le CuZn/A, comme l'illustre la Figure 5.14. Le diagramme d'Argand (Figure 5.15) montre quant à lui la conductivité ionique du CuZn/Z23, suivant le même comportement trouvé pour le Cu/Z23 et la Z23.

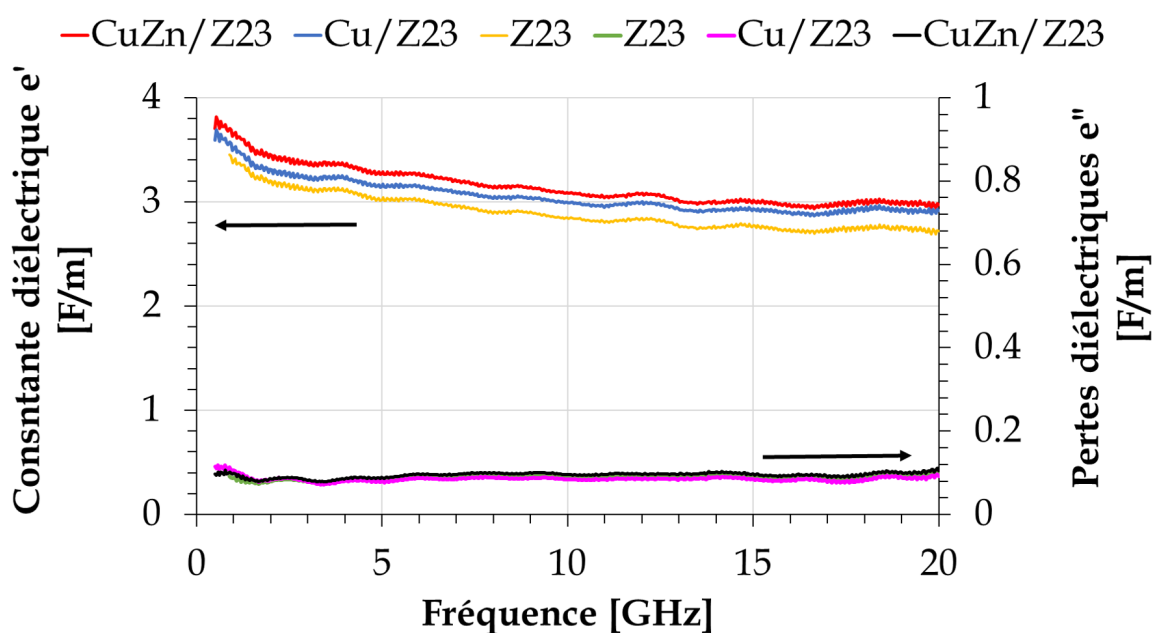


FIGURE 5.14 – Propriétés diélectriques du CuZn/Z23, Cu/Z23 et Z23 entre 0,5 et 20 GHz, $d_p < 90 \mu\text{m}$

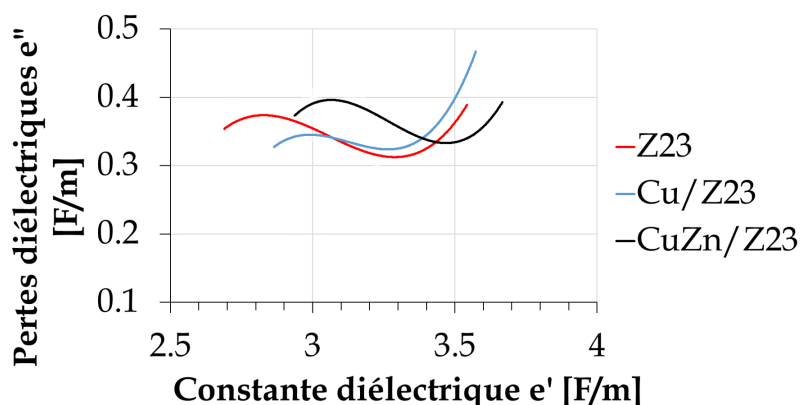


FIGURE 5.15 – Diagramme d'Argand du CuZn/Z23, Cu/Z23 et Z23 entre 0,5 et 20 GHz

L'allure de la courbe du CuZn/Z23 est plus similaire à celui du support Z23 qu'au catalyseur Cu/Z23. Elle montre une valeur finale de ε'' très similaire à celle du Z23, mais à une valeur de ε' un peu plus élevée. Comparée à celle du Cu/Z23, il semblerait que la conductivité ionique a diminué après l'ajout du ZnO. Cela est confirmé par les résultats issus du modèle de Debye pour le CuZn/Z23 (Figure D.4 et Tableau D.4), où la conductivité a diminué de $9,9 \cdot 10^{-3}$ pour le Cu/Z23 à $7,8 \cdot 10^{-3}$ S/m pour le CuZn/Z23. La diminution de la conductivité ionique est responsable d'une augmentation de la densité électronique, provoquant l'augmentation de la conversion du CO₂ constatée expérimentalement sur Figure 5.11.

c) CuZn/A vs CuZn/Z23

La conversion du CO₂ et les rendements des produits (le produit de la sélectivité par la conversion) des catalyseurs discutés dans cette section sont résumés dans le Tableau 5.2.

Tableau 5.2 – Conversions et rendements de tous les catalyseurs testés sous plasma à DBD

Catalyseur	X _{CO₂} [%]	Y _{MeOH} [%]	Y _{CH₄} [%]	Y _{CO} [%]
RV*	25	0,3	1,5	23,4
A	34	0,2	1,4	32,7
Cu/A	28	0,4	1,4	26,6
CuZn/A	27	0,4	1,4	25,4
Z23	25	0,1	1,1	23,8
Cu/Z23	21	0,2	1,0	19,7
CuZn/Z23	24	0,5	1,4	22,5

RV* = Réacteur Vide

Deux catalyseurs s'avèrent les plus intéressants au moment de déterminer le plus performant sous plasma à DBD. D'un côté, le support alumine permet d'obtenir la conversion du CO₂ la plus importante (34 %), principalement par sa dissociation en CO, justifiant le rendement en monoxyde de carbone le plus élevé. De l'autre côté, le CuZn/Z23 montre le rendement en méthanol le plus important (0,5 %), signifiant qu'il est donc le plus adapté pour l'hydrogénation de CO₂ en méthanol. Cela est attribué principalement à sa capacité de stockage d'énergie plus importante couplée aux effets catalytiques de l'ajout du cuivre et de l'oxyde de zinc. Par rapport à la formation de méthane, elle a été considérée comme n'ayant lieu que majoritairement sur la surface de l'électrode à haute tension. Une comparaison entre les résultats du support d'alumine et ceux des catalyseurs supportés sur de l'alumine montre cependant que le rendement en méthanol s'est maintenu constant alors que la conversion du CO₂ a diminué. Cela implique qu'une partie du méthane produit par le Cu/A et le CuZn/A a bien pu être catalysé par les sites actifs de cuivre. Cela justifie aussi le fait que le rendement en méthane soit resté similaire entre la Z23 et le Cu/Z23 alors que la conversion du CO₂ s'est diminuée de 4 points de pourcentage.

Bien que ces rendements puissent paraître faibles comparés aux résultats obtenus dans le Chapitre 3, il faut rappeler les conditions opératoires où ils ont été obtenus. À ces basses températures et à pression atmosphérique, aucune molécule de méthanol ni de méthane n'a été détectée en catalyse conventionnelle, ce qui ouvre une perspective pour un procédé utilisant le plasma DBD dans ces conditions.

En conclusion, la modification induite aux catalyseurs après l'ajout du ZnO peut être découplée en deux effets : catalytiques et diélectriques. Quant à l'effet catalytique, l'amélioration de la sélectivité des produits issus de l'hydrogénation du CO₂ peut être attribuée à deux causes. La première est la variation du rapport atomique Cu⁺/Cu⁰, qui modifie l'interaction entre le cuivre et le support. La deuxième est le débordement d'atomes d'hydrogène depuis l'interface Cu-ZnO vers la surface de cuivre. L'amélioration de la sélectivité des produits a été constatée autant pour le CuZn/A que pour le CuZn/Z23. En ce qui concerne les propriétés diélectriques, le CuZn/A a présenté une légère augmentation des constantes diélectriques par rapport au Cu/A, ainsi que l'absence totale de conductivité ionique. Toutefois, elle n'a pas été d'une grandeur assez significative pour affecter de façon observable la conversion du CO₂. Le CuZn/Z23 de son côté a quasiment maintenu les mêmes valeurs des constantes diélectriques, avec des variations assez faibles (+2, +4 et -3 % pour ϵ_{∞} , ϵ_{stat_1} et ϵ_{stat_2} respectivement). Le CuZn/Z23 a aussi montré une diminution de sa conductivité ionique par rapport au Cu/Z23. Cette dernière implique que sa capacité de stockage d'énergie s'est améliorée, ce qui s'est traduit finalement en une augmentation de la conversion du CO₂ et la sélectivité des produits.

5.4 Conclusion

L'objectif principal de ce chapitre a été d'étudier l'hydrogénation du CO_2 sous plasma à DBD à pression atmosphérique. Les tests avec le réacteur à plasma à DBD vide ont montré qu'il est possible de convertir du CO_2 en méthanol et en méthane en absence d'un catalyseur. Ces deux espèces ont été formées sur la surface de l'électrode à haute tension, qui était en fer. Les tests avec les supports ont montré que, même si le support introduit dans le réacteur permet d'augmenter la conversion du CO_2 , elle a lieu principalement en phase gazeuse par sa dissociation en CO et O. D'autre part, autant l'ajout de cuivre que du cuivre et du ZnO ont amélioré la sélectivité des produits, augmentant le rendement en méthanol et en méthane. Dans les deux cas, les sites actifs de cuivre (Cu^0 et Cu^+) ont été les responsables des améliorations constatées. Le rôle du ZnO, tel que présenté dans le Chapitre 3, a été attribué soit à : (1) une possible optimisation du rapport entre les espèces Cu^+/Cu^0 sur la surface catalytique ; ou (2) un débordement d'atomes d'hydrogène adsorbés dans l'interface Cu-ZnO vers la surface de cuivre.

Du côté diélectrique, l'importance des constantes diélectriques et de la conductivité ionique des catalyseurs a été éclaircie. Leurs valeurs ont été calculées à l'aide d'un modèle de Debye avec deux relaxations. Les résultats montrent que, en ce qui concerne la conversion du CO_2 , il est préférable d'avoir un catalyseur dont les constantes diélectriques (à fréquence infinie et statique) soient élevées et d'une conductivité ionique faible ou nulle. Les valeurs des constantes diélectriques sont liées à la capacité du catalyseur de stocker de l'énergie. Plus cette capacité est importante, plus la densité électronique du plasma est importante. Cela a comme effet d'augmenter la vitesse de génération d'électrons et finalement la quantité d'espèces réactives dans le plasma. La conductivité a l'effet inverse. Plus elle est importante, plus le champ électrique associé au plasma est petit, diminuant donc sa densité électronique et la vitesse de génération d'électrons. Une conductivité ionique faible ou nulle couplée à une capacité de stockage d'énergie importante permet donc de générer un plasma plus efficace, permettant d'améliorer la conversion du CO_2 .

Parmi les six solides testés, deux catalyseurs ressortent comme étant les plus performants. Quant à la conversion du CO_2 , le support d'alumine se montre le plus intéressant, permettant de convertir 34 % des molécules de CO_2 , principalement en CO. Cela est possible grâce à son caractère non conducteur. Le CuZn/Z23 a montré quant à lui le meilleur rendement en méthanol (0,5 %). Quoique les zéolithes possèdent un caractère diélectrique moins avantageux pour la conversion du CO_2 à cause de leur conductivité, leurs sites actifs de cuivre ont été d'une nature plus adéquate pour la production de méthanol. Ces résultats soulignent le potentiel des supports zéolithiques par rapport à l'hydrogénation du CO_2 sous plasma à DBD. Ce chapitre a servi à mettre en évidence la nécessité d'inclure l'optimi-

sation des propriétés diélectriques dans les paramètres à observer lors de la conception de catalyseurs destinés à leur utilisation sous plasma à DBD. De tels catalyseurs peuvent potentiellement être la clé qui permettra aux procédés sous plasma à DBD de devenir l'alternative la plus viable aux procédés conventionnels.

Conclusions générales et perspectives

Les travaux développés dans cette thèse ont été réalisés dans le cadre de l'industrialisation de la synthèse de méthanol par hydrogénation directe de CO_2 . Le nombre réduit de procédés industriels existants pour cette réaction est la preuve que de nombreux défis sont encore à relever. L'optimisation du catalyseur et le design du réacteur sont les points clés à améliorer afin d'augmenter la performance du système. Dans cette optique, cette thèse s'est focalisée sur la production de méthanol par voie conventionnelle et non conventionnelle. Par rapport à la voie conventionnelle, l'objectif a été de synthétiser de nouveaux catalyseurs sous forme d'extrudés pour un usage industriel et de simuler leur performance à ladite échelle à travers l'utilisation d'une unité pilote et des outils informatiques. En ce qui concerne la voie non conventionnelle, la production de méthanol sous plasma à DBD a été étudiée.

Pour mener ces deux études, des catalyseurs monométalliques (à base de cuivre) et bimétalliques (à base de cuivre et d'oxyde de zinc) supportés sur $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et sur des zéolithes ZSM-5 ont été préparés. Ils ont été caractérisés par XRD, MEB, physisorption de N_2 , TPR et par adsorption de molécules-sondes.

Par voie conventionnelle, les résultats avec les catalyseurs monométalliques ont permis d'établir le rôle du cuivre en tant que métal actif pour l'hydrogénation du CO_2 en méthanol. Le $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ a montré des performances très supérieures aux catalyseurs supportés sur les zéolithes grâce à sa forte basicité qui a favorisé l'adsorption du CO_2 , qui est une molécule acide. D'autre part, l'ajout du ZnO aux catalyseurs a permis d'améliorer le rendement en méthanol. Cependant, le mécanisme de cette amélioration n'a pas pu être éclairci. Globalement, le rendement en méthanol le plus élevé a été observé pour le $\text{CuZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Une étude cinétique a été menée sur le catalyseur le plus performant, le $\text{CuZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Il a été trouvé que l'augmentation de la pression totale du système, de la pression partielle des réactifs et/ou du rapport molaire H_2/CO_2 permet d'améliorer le rendement en méthanol, tandis que l'augmentation de la vitesse spatiale et/ou du diamètre de particule a l'effet opposé. D'autre part, la température a présenté des valeurs optimales dans l'intervalle étudié. La désactivation du catalyseur a aussi été étudiée et incluse dans la conception du modèle

cinétique. Ce modèle a considéré trois réactions chimiques : la formation de méthanol à partir de CO_2 et du CO, et la RWGS. Trois modèles cinétiques différents ont été comparés : un de loi de type puissance, les deux autres de type Langmuir-Hinshelwood, avec un ou deux types de sites d'adsorption. Le seul modèle capable de représenter correctement le comportement cinétique de nos réactions a été celui de type Langmuir-Hinshelwood avec un seul site d'adsorption. Les résultats ont aussi permis de conclure que lorsqu'il n'y a pas de CO dans le mélange d'alimentation, l'hydrogénation du CO en méthanol n'a pas lieu, réduisant le nombre de réactions chimiques à deux. Finalement, les paramètres cinétiques issus du modèle ont été soumis à une analyse de sensibilité afin d'identifier et d'éliminer les paramètres non et/ou très peu influents. À ce propos, le taux de couverture d'eau a été trouvé négligeable et ce terme a été donc supprimé des équations cinétiques.

Un réacteur industriel d'un d.i. de 1,2 m et de 2,8 m de haut basé sur le réacteur expérimental utilisé en laboratoire a été simulé sous ASPEN en intégrant le modèle cinétique développé dans cette thèse. Le catalyseur utilisé dans ce réacteur a été les extrudés de $\text{CuZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ préparés. La performance de ce réacteur a été évaluée en termes de la conversion du CO_2 et du rendement en méthanol dans les trois configurations possibles : isotherme, polytropique et adiabatique. Le rendement en méthanol le plus élevé a été de 10,98 %, obtenu à 520 K et 36 bar avec le réacteur polytropique.

L'influence du taux de recyclage a été ensuite évaluée sur ce réacteur et il a été trouvé qu'un taux de recyclage de 95 % permet d'augmenter le rendement en méthanol jusqu'à 70,5 % à 560 K et 36 bar pour un débit de CO_2 en entrée du procédé de 39,6 kg/h. Ensuite, une configuration du procédé a été testée où deux réacteurs polytropiques ont été connectés en série avec une extraction intermédiaire de l'eau et du méthanol. Cette technique a permis de faire évoluer le rendement en méthanol jusqu'à 79,8 % pour un débit de CO_2 en entrée du procédé de 51 kg/h. L'évaluation de la rentabilité industrielle de ce procédé n'a pas fait partie des objectifs de cette thèse et n'a pas donc été présentée.

La dernière partie de la thèse a été consacrée à l'hydrogénation du CO_2 sous plasma à DBD à pression atmosphérique pour la production de méthanol. La formation de méthanol a été observée au sein du réacteur à plasma à DBD en absence d'un solide catalytique. La formation du méthane a été également observée. Ces deux réactions ont été catalysées sur la surface de l'électrode à haute tension, qui était en fer. Le CO_2 a été converti principalement en CO par dissociation en phase gazeuse. Les résultats des mesures diélectriques des catalyseurs ont montré que, en ce qui concerne la conversion du CO_2 , il est préférable d'avoir un catalyseur dont la constante diélectrique soit élevée et d'une conductivité ionique faible ou nulle. Cela permet d'avoir un plasma plus dense, favorisant la dissociation du CO_2 . Les catalyseurs supportés sur de l'alumine ont ces propriétés, tandis que les catalyseurs sup-

portés sur des zéolithes ont présenté de la conductivité ionique et donc des conversions du CO₂ plus basses.

La formation de méthanol sous plasma à DBD s'est améliorée en présence des catalyseurs à base de cuivre, mettant à nouveau en évidence son rôle en tant que métal actif. Un résultat similaire a été observé après l'ajout du ZnO. L'ajout de ces deux espèces a aussi modifié les propriétés diélectriques des catalyseurs. La synergie catalytique-diélectrique a permis d'obtenir des rendements en méthanol qui ne peuvent pas être observés par voie conventionnelle dans ces mêmes conditions. Le support d'alumine a montré les meilleures conversions du CO₂, tandis que le CuZnO/(ZSM-5 Si/Al = 23) a montré quant à lui le meilleur rendement en méthanol.

L'ensemble des conclusions présentées dans cette thèse ouvrent la voie à la poursuite de diverses études.

Deux zéolithes ZSM-5 ont été préparées avec succès en utilisant une technique qui ne se sert pas d'agent structurant. Il serait intéressant de préparer des ZSM-5 avec des rapports Si/Al autres que ceux utilisés dans cette thèse, ce qui permettrait d'étudier l'effet de ce rapport sur la surface spécifique, la basicité et l'acidité du matériau. L'optimisation de ces paramètres permettrait à son tour d'obtenir des supports mieux adaptés pour la synthèse de méthanol.

Les catalyseurs bimétalliques supportés sur les zéolithes ont montré des performances catalytiques similaires à celui supporté sur de l'alumine sous chauffage conventionnel à 36 bar. Cela a mis en évidence le potentiel de ces supports à obtenir des rendements en méthanol égaux ou même supérieurs au catalyseur classique CuZnO/Al₂O₃. À ce sujet des ZSM-5 plus basiques, que ce soit à travers un rapport Si/Al plus élevé ou par dopage avec un oxyde métallique autre que le ZnO, se montrent comme des supports prometteurs pour la synthèse de méthanol à partir de CO₂.

Les catalyseurs préparés dans cette thèse ont tous eu une teneur massique en cuivre et/ou en oxyde de zinc de 10 %. Une étude avec d'autres teneurs métalliques pourrait permettre d'étudier l'influence de la charge métallique sur la production de méthanol. D'autre part, l'influence du rapport Cu:Zn n'a pas pu être étudiée au-delà du rapport 1:1 utilisé. Il serait intéressant d'étudier son effet sur la conversion du CO₂ et/ou le rendement en méthanol.

Le rôle du cuivre en tant que métal actif pour l'hydrogénation du CO₂ en méthanol et pour la RWGS a été constaté. Le rôle de l'oxyde de zinc a été limité à l'amélioration de l'ac-

tivité catalytique de cuivre. Ces conclusions peuvent être renforcées à l'aide des analyses FTIR du type *operando*, qui permettraient d'identifier les espèces formées sur la surface catalytique lors de la réaction. Avec une contribution bien définie de chaque site actif, le mécanisme de réaction de la formation de méthanol à partir de CO₂ peut être mieux établi, permettant de concevoir un modèle cinétique plus robuste.

Le modèle cinétique développé dans cette thèse a utilisé une alimentation en CO₂ et H₂, sans CO. La résolution des équations cinétiques a montré que la production de méthanol par hydrogénation de CO n'avait pas lieu dans ces conditions. Il serait intéressant de réaliser des expériences avec une alimentation contenant du CO, afin d'évaluer si cette tendance est maintenue. Cela permettrait d'évaluer si la source du méthanol peut changer en fonction des gaz présents dans l'alimentation, permettant de mieux représenter le comportement du système réactif.

Les résultats obtenus avec le réacteur en laboratoire ont servi de base pour la proposition d'un réacteur pour un procédé industriel. L'utilisation de critères et d'hypothèses stricts a permis d'extrapoler les dimensions et la performance du réacteur en laboratoire à l'échelle industrielle. Une unité pilote plus grande permettrait de se rapprocher expérimentalement des conditions utilisées en industrie et de réduire le nombre d'hypothèses réalisées. Cela présente plusieurs possibilités. La première est la modélisation du réacteur. Dans le cadre de cette thèse, un modèle en une dimension a suffi pour représenter les phénomènes ayant lieu dans le réacteur expérimental. Dans un réacteur plus grand, les variations radiales et rotationnelles ne pourront plus être négligées, nécessitant donc des modélisations en 2D et/ou en 3D qui permettront de mieux identifier et d'isoler l'influence des phénomènes ayant lieu.

Le facteur de désactivation utilisé dans notre modèle cinétique a été déterminé à partir de certaines approximations sur le nombre de moles de CO₂ converties expérimentalement. Cette technique a été très efficace pour suivre l'activité du catalyseur à travers les différentes conditions opératoires étudiées. Cependant, la durée de vie du catalyseur à une température et une pression fixe n'a pas été évaluée, ainsi que la stabilité du catalyseur en présence d'impuretés dans l'alimentation (tel que du H₂S ou de l'eau). La réalisation de ces deux types de tests permettrait de déterminer la durée de vie et la stabilité des catalyseurs synthétisés dans les conditions d'un procédé industriel réel.

Le procédé simulé dans le Chapitre 4 a montré l'amélioration en termes du rendement en méthanol apportée par l'utilisation de deux réacteurs en série au lieu d'un seul pour un même volume réactionnel. Il serait intéressant de réaliser une étude technico-économique afin d'évaluer la faisabilité industrielle des deux solutions proposées, ainsi que d'approfondir l'aspect d'intégration énergétique du procédé. Ces deux études permettraient d'optimiser

les conditions opératoires et le débit traité afin d'améliorer notre proposition du procédé industriel.

Finalement, les tests sous plasma ont mis en évidence l'effet de la conductivité ionique et de la constante diélectrique sur la conversion du CO₂ et le rendement en méthanol. À ce sujet, mener des tests expérimentaux avec d'autres supports permettrait de continuer à étudier l'effet de la conductivité ionique et l'influence de son ordre de grandeur sur la conversion du CO₂. En plus, des catalyseurs imprégnés au cuivre et au cuivre et zinc mais à des teneurs variables permettraient de mieux comprendre l'effet de l'addition de ces métaux sur la conductivité ionique et la constante diélectrique du matériau. D'autre part, la variation de certains paramètres du procédé, tels que la pression et/ou la vitesse spatiale, permettrait d'évaluer leur influence sur le rendement en méthanol. Ce rendement peut être aussi amélioré en diminuant la température dans le réacteur à l'aide d'un fluide caloporteur. À ce propos, L. WANG *et al.* (2018) ont proposé l'utilisation d'eau, mais la performance d'autres fluides tels que de l'huile par exemple reste à être évaluée.

Bibliographie

- ADEME (2012). *Bilan des activités de l'ADEME sur le CSC*. fr. Rapp. tech. ADEME, p. 30.
- AIR LIQUIDE (sept. 2017). *Methanol and Derivatives : Proven Technologies for Optimal Production*. en.
- AJAYI, Temitope, Jorge Salgado GOMES et Achinta BERA (oct. 2019). « A review of CO₂ storage in geological formations emphasizing modeling, monitoring and capacity estimation approaches ». en. In : *Petroleum Science* 16.5, p. 1028-1063.
- AKGUL, Funda Aksoy, Guvenc AKGUL, Nurcan YILDIRIM, Husnu Emrah UNALAN et Rasit TURAN (oct. 2014). « Influence of thermal annealing on microstructural, morphological, optical properties and surface electronic structure of copper oxide thin films ». In : *Materials Chemistry and Physics* 147.3, p. 987-995.
- ALLISON, Tom (1996). *JANAF Thermochemical Tables, NIST Standard Reference Database 13*. eng.
- ALRAFEI, Bachar (oct. 2019). « Etude catalytique et cinétique de la méthanation du CO₂ en lit fixe et sous plasma micro-ondes : méthanation et méthanolation ». Thèse de doct.
- AMINE, Manal et Y. BARAKAT (déc. 2019). « Properties of gasoline-ethanol-methanol ternary fuel blend compared with ethanol-gasoline and methanol-gasoline fuel blends ». en. In : *Egyptian Journal of Petroleum* 28.4, p. 371-376.
- AN, Xin, Jinlu LI, Yizan ZUO, Qiang ZHANG, Dezheng WANG et Jinfu WANG (oct. 2007). « A Cu/Zn/Al/Zr Fibrous Catalyst that is an Improved CO₂ Hydrogenation to Methanol Catalyst ». en. In : *Catalysis Letters* 118.3-4, p. 264-269.
- AN, Xin, Yizan ZUO, Qiang ZHANG et Jinfu WANG (fév. 2009). « Methanol Synthesis from CO₂ Hydrogenation with a Cu/Zn/Al/Zr Fibrous Catalyst ». In : *Chinese Journal of Chemical Engineering* 17.1, p. 88-94.
- ANGELO, Laetitia, Kilian KOBL, Leidy Marcela Martinez TEJADA, Yvan ZIMMERMANN, Ksenia PARKHOMENKO et Anne-Cécile ROGER (mar. 2015). « Study of CuZnMO_x oxides (M=Al, Zr, Ce, CeZr) for the catalytic hydrogenation of CO₂ into methanol ». In : *Comptes Rendus Chimie* 18.3, p. 250-260.
- ANSARI, Azizurrahman, Abhishek Kumar JHA et M. J. AKHTAR (déc. 2015). « Preparation and characterization of oxidized electrolytic copper powder and its dielectric properties at microwave frequency ». en. In : *Powder Technology* 286, p. 459-467.
- ARAKAWA, H., J. -L. DUBOIS et K. SAYAMA (mai 1992). « Selective conversion of CO₂ to methanol by catalytic hydrogenation over promoted copper catalyst ». In : *Energy Conversion and Management* 33.5, p. 521-528.
- ARENA, F, G. ITALIANO, K. BARBERA, G. BONURA, L. SPADARO et F. FRUSTERI (mai 2009). « Basic evidences for methanol-synthesis catalyst design ». In : *Catalysis Today* 143.1. tex.ids : arenaBasicEvidencesMethanolsynthesis2009a number : 1, p. 80-85.
- ASIF, Muhammad, Xin GAO, Hongjie LV, Xinguo XI et Pengyu DONG (fév. 2018). « Catalytic hydrogenation of CO₂ from 600 MW supercritical coal power plant to produce metha-

- nol : A techno-economic analysis ». In : *International Journal of Hydrogen Energy* 43.5. tex.ids : asifCatalyticHydrogenationCO22018a number : 5, p. 2726-2741.
- ASKGAARD, T. S., J. K. NORSKOV, C. V. OVESEN et P. STOLTZE (oct. 1995). « A Kinetic Model of Methanol Synthesis ». In : *Journal of Catalysis* 156.2, p. 229-242.
- ATSONIOS, Konstantinos, Kyriakos D. PANOPOULOS et Emmanuel KAKARAS (jan. 2016a). « Investigation of technical and economic aspects for methanol production through CO₂ hydrogenation ». In : *International Journal of Hydrogen Energy* 41.4, p. 2202-2214.
- (jan. 2016b). « Thermocatalytic CO₂ hydrogenation for methanol and ethanol production : Process improvements ». In : *International Journal of Hydrogen Energy* 41.2, p. 792-806.
- AYODELE, Olumide Bolarinwa, Sara Faiz Hanna TASFY, Noor Asmawati Mohd ZABIDI et Yoshimitsu UEMURA (jan. 2017). « Co-synthesis of methanol and methyl formate from CO₂ hydrogenation over oxalate ligand functionalized ZSM-5 supported Cu/ZnO catalyst ». In : *Journal of CO₂ Utilization* 17, p. 273-283.
- AZZOLINA JURY, Federico, Isabelle POLAERT, Lionel ESTEL et Liliana B. PIERELLA (fév. 2013). « Synthesis and characterization of MEL and FAU zeolites doped with transition metals for their application to the fine chemistry under microwave irradiation ». en. In : *Applied Catalysis A : General* 453, p. 92-101.
- AZZOLINA-JURY, Federico (mar. 2019). « Novel boehmite transformation into γ -alumina and preparation of efficient nickel base alumina porous extrudates for plasma-assisted CO₂ methanation ». In : *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 71, p. 410-424.
- BACARIZA, M. Carmen, Inês GRAÇA, José M. LOPES et Carlos HENRIQUES (2019). « Tuning Zeolite Properties towards CO₂ Methanation : An Overview ». en. In : *ChemCatChem* 11.10. _eprint : <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/cctc.201900229>, p. 2388-2400.
- BAILIN, Lionel J., Barry L. HERTZLER et Donald A. OBERACKER (juin 1978). « Development of microwave plasma detoxification process for hazardous wastes. Part I ». In : *Environmental Science & Technology* 12.6. Publisher : American Chemical Society, p. 673-679.
- BAN, Hongyan, Congming LI, Kenji ASAMI et Kaoru FUJIMOTO (sept. 2014). « Influence of rare-earth elements (La, Ce, Nd and Pr) on the performance of Cu/Zn/Zr catalyst for CH₃OH synthesis from CO₂ ». In : *Catalysis Communications* 54.Supplement C, p. 50-54.
- BANSODE, Atul, Bruno TIDONA, Philipp Rudolf von ROHR et Atsushi URAKAWA (fév. 2013). « Impact of K and Ba promoters on CO₂ hydrogenation over Cu/Al₂O₃ catalysts at high pressure ». en. In : *Catalysis Science & Technology* 3.3, p. 767-778.
- BANSODE, Atul et Atsushi URAKAWA (jan. 2014). « Towards full one-pass conversion of carbon dioxide to methanol and methanol-derived products ». In : *Journal of Catalysis* 309.Supplement C, p. 66-70.
- BARRETT, Elliott P, Leslie G. JOYNER et Paul P. HALENDA (jan. 1951). « The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms ». In : *Journal of the American Chemical Society* 73.1. Publisher : American Chemical Society, p. 373-380.
- BELLOTTI, D., M. RIVAROLO, L. MAGISTRI et A. F. MASSARDO (oct. 2017). « Feasibility study of methanol production plant from hydrogen and captured carbon dioxide ». In : *Journal of CO₂ Utilization* 21, p. 132-138.
- BELOV, Igor, Jens VANNESTE, Morteza AGHAEI, Sabine PAULUSSEN et Annemie BOGAERTS (juil. 2016). « Synthesis of Micro- and Nanomaterials in CO₂ and CO Dielectric Barrier Discharges ». In : *Plasma Processes and Polymers*.

- BONURA, G., M. CORDARO, C. CANNILLA, F. ARENA et F. FRUSTERI (juin 2014). « The changing nature of the active site of Cu-Zn-Zr catalysts for the CO₂ hydrogenation reaction to methanol ». In : *Applied Catalysis B : Environmental* 152.Supplement C, p. 152-161.
- BOUMAZA, S., A. AUROUX, S. BENNICI, A. BOUDJEMAA, M. TRARI, A. BOUGUELIA et R. BOUARAB (2010). « Water gas shift reaction over the Cu₂O spinel catalysts ». In : *Reaction kinetics, mechanisms and catalysis* 100.1. Publisher : Springer, p. 145-151.
- BOWKER, M., R. A. HADDEN, H. HOUGHTON, J. N. K. HYLAND et K. C. WAUGH (fév. 1988). « The mechanism of methanol synthesis on copper/zinc oxide/alumina catalysts ». In : *Journal of Catalysis* 109.2, p. 263-273.
- BOWKER, Michael (sept. 2019). « Methanol Synthesis from CO₂ Hydrogenation ». In : *Chem-CatChem* 11.17. Publisher : John Wiley & Sons, Ltd, p. 4238-4246.
- BP (2020). *Statistical Review of World Energy 2020*. EN. Rapp. tech. 69. British Petroleum, p. 68.
- BRANDENBURG, Ronny (mar. 2017). « Dielectric barrier discharges : progress on plasma sources and on the understanding of regimes and single filaments ». en. In : *Plasma Sources Science and Technology* 26.5. Publisher : IOP Publishing, p. 053001.
- BRUNAUER, Stephen, P. H. EMMETT et Edward TELLER (fév. 1938). « Adsorption of Gases in Multimolecular Layers ». In : *Journal of the American Chemical Society* 60.2. Publisher : American Chemical Society, p. 309-319.
- BUKHTIYAROVA, Marina, Thomas LUNKENBEIN, Kevin KÄHLER et Robert SCHLÖGL (fév. 2017). « Methanol Synthesis from Industrial CO₂ Sources : A Contribution to Chemical Energy Conversion ». en. In : *Catalysis Letters* 147.2. Company : Springer Distributor : Springer Institution : Springer Label : Springer Number : 2 Publisher : Springer US, p. 416-427.
- BUSSCHE, K. M. Vanden et G. F. FROMENT (juin 1996). « A Steady-State Kinetic Model for Methanol Synthesis and the Water Gas Shift Reaction on a Commercial Cu/ZnO/Al₂O₃ Catalyst ». In : *Journal of Catalysis* 161.1, p. 1-10.
- CAI, Weijie, Pilar Ramirez de la PISCINA, Jamil TOYIR et Narcis HOMES (mar. 2015). « CO₂ hydrogenation to methanol over CuZnGa catalysts prepared using microwave-assisted methods ». In : *Catalysis Today* 242.Part A, p. 193-199.
- CAMPOLONGO, Francesca, Andrea SALTELLI et Jessica CARIBONI (avr. 2011). « From screening to quantitative sensitivity analysis. A unified approach ». en. In : *Computer Physics Communications* 182.4, p. 978-988.
- CARREON, Maria L. (nov. 2019). « Plasma catalysis : a brief tutorial ». en. In : *Plasma Research Express* 1.4. Publisher : IOP Publishing, p. 043001.
- CHA, Chang Y. (déc. 1993). « Process and reactor for char-gas oxide reactions by radiofrequency catalysis ». US5269892A. Library Catalog : Google Patents.
- CHINCHEN, G. C., P. J. DENNY, J. R. JENNINGS, M. S. SPENCER et K. C. WAUGH (jan. 1988). « Synthesis of Methanol : Part 1. Catalysts and Kinetics ». In : *Applied Catalysis* 36.Supplement C, p. 1-65.
- CHINCHEN, G. C., P. J. DENNY, D. G. PARKER, M. S. SPENCER et D. A. WHAN (avr. 1987). « Mechanism of methanol synthesis from CO₂/CO/H₂ mixtures over copper/zinc oxide/alumina catalysts : use of ¹⁴C-labelled reactants ». In : *Applied Catalysis* 30.2, p. 333-338.
- CHOI, EunGyoung, KyoungHo SONG, SoRa AN, KwanYoung LEE, MinHyeh YOUN, KiTae PARK, SoonKwan JEONG et HakJoo KIM (jan. 2018). « Cu/ZnO/AlOOH catalyst for methanol synthesis through CO₂ hydrogenation ». en. In : *Korean Journal of Chemical Engineering* 35.1, p. 73-81.
- CHUNG, Ting Horng, Mohammad AJLAN, Lloyd L. LEE et Kenneth E. STARLING (avr. 1988). « Generalized multiparameter correlation for nonpolar and polar fluid transport pro-

- perties ». In : *Industrial & Engineering Chemistry Research* 27.4. Publisher : American Chemical Society, p. 671-679.
- CHUNG, Ting Horng, Lloyd L. LEE et Kenneth E. STARLING (fév. 1984). « Applications of kinetic gas theories and multiparameter correlation for prediction of dilute gas viscosity and thermal conductivity ». In : *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* 23.1. tex.ids : chungApplicationsKineticGas1984a number : 1, p. 8-13.
- CITEPA (juil. 2019). *Inventaire des émissions de polluants atmosphériques et de gaz à effet de serre en France 2019 – Format Secten*. Rapp. tech.
- COSTER, D., A. L. BLUMENFELD et J. J. FRIPIAT (juin 1994). « Lewis Acid Sites and Surface Aluminum in Aluminas and Zeolites : A High-Resolution NMR Study ». In : *The Journal of Physical Chemistry* 98.24. Publisher : American Chemical Society, p. 6201-6211.
- CUI, Xiaoti et Søren Knudsen KÆR (août 2020). « A comparative study on three reactor types for methanol synthesis from syngas and CO₂ ». en. In : *Chemical Engineering Journal* 393, p. 124632.
- DALY, F. et L. TONKOVICH (jan. 2004). « Enabling offshore production of methanol by use of an isopotential reactor ». en. In : *Studies in Surface Science and Catalysis*. Sous la dir. de Xinhe BAO et Yide XU. T. 147. Natural Gas Conversion VII. Elsevier, p. 415-420.
- DEBEK, Radosław, Federico AZZOLINA-JURY, Arnaud TRAVERT et Françoise MAUGÉ (déc. 2019). « A review on plasma-catalytic methanation of carbon dioxide – Looking for an efficient catalyst ». In : *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 116. tex.ids : debekReviewPlasmacatalyticMethanation2019a, p. 109427.
- DONG, Xiaosu, Feng LI, Ning ZHAO, Fukui XIAO, Junwei WANG et Yisheng TAN (août 2016). « CO₂ hydrogenation to methanol over Cu/ZnO/ZrO₂ catalysts prepared by precipitation-reduction method ». In : *Applied Catalysis B : Environmental* 191. Supplement C, p. 8-17.
- DOT, Pale Blu (juin 2020). *Global Storage Resource Assessment – 2019 Update*. en. Rapp. tech. Global CCS Institute.
- DULAURENT, Olivier, Xavier COURTOIS, Vincent PERRICHON et Daniel BIANCHI (juin 2000). « Heats of Adsorption of CO on a Cu/Al₂O₃ Catalyst Using FTIR Spectroscopy at High Temperatures and under Adsorption Equilibrium Conditions ». In : *The Journal of Physical Chemistry B* 104.25, p. 6001-6011.
- DUYAR, Melis S., Alessandro GALLO, Jonathan L. SNIDER et Thomas F. JARAMILLO (juil. 2020). « Low-pressure methanol synthesis from CO₂ over metal-promoted Ni-Ga intermetallic catalysts ». en. In : *Journal of CO₂ Utilization* 39, p. 101151.
- EHRFELD, Wolfgang, Volker HESSEL et Holger LOWE (2004). « State of the Art of Microreaction Technology ». en. In : *Microreactors*. John Wiley & Sons, Ltd, p. 1-14.
- ELIASSON, Baldur, Ulrich KOGELSCHATZ, Bingzhang XUE et Li-Ming ZHOU (août 1998). « Hydrogenation of Carbon Dioxide to Methanol with a Discharge-Activated Catalyst ». In : *Industrial & Engineering Chemistry Research* 37.8, p. 3350-3357.
- EMEIS, C. A. (juin 1993). « Determination of Integrated Molar Extinction Coefficients for Infrared Absorption Bands of Pyridine Adsorbed on Solid Acid Catalysts ». en. In : *Journal of Catalysis* 141.2, p. 347-354.
- ERGUN, Sabri et A. A. ORNING (juin 1949). « Fluid Flow through Randomly Packed Columns and Fluidized Beds ». In : *Industrial & Engineering Chemistry* 41.6, p. 1179-1184.
- ETHIRAJ, Anita Sagadevan et Dae Joon KANG (jan. 2012). « Synthesis and characterization of CuO nanowires by a simple wet chemical method ». In : *Nanoscale Research Letters* 7.1, p. 70.
- FAIRBANKS, D. F. et C. R. WILKE (mar. 1950). « Diffusion Coefficients in Multicomponent Gas Mixtures ». In : *Industrial & Engineering Chemistry* 42.3, p. 471-475.

- FLEISCH, T. H. et R. L. MIEVILLE (nov. 1984). « Studies on the chemical state of Cu during methanol synthesis ». In : *Journal of Catalysis* 90.1, p. 165-172.
- FOUMENY, Esmail A., Masrur A. CHOWDHURY, Colin MCGREAVY et Jose A. A. CASTRO (juin 1992). « Estimation of dispersion coefficients in packed beds ». en. In : *Chemical Engineering & Technology* 15.3, p. 168-181.
- FREI, M. S., M. CAPDEVILA-CORTADA, R. GARCÍA-MUELAS, C. MONDELLI, N. LÓPEZ, J. A. STEWART, D. CURULLA FERRÉ et J. PÉREZ-RAMÍREZ (mai 2018). « Mechanism and microkinetics of methanol synthesis via CO₂ hydrogenation on indium oxide ». en. In : *Journal of Catalysis* 361, p. 313-321.
- FRIDMAN, Alexander, Sergei NESTER, Lawrence A. KENNEDY, Alexei SAVELIEV et Ozlem MUTAF-YARDIMCI (avr. 1999). « Gliding arc gas discharge ». en. In : *Progress in Energy and Combustion Science* 25.2, p. 211-231.
- FRIDMAN, Alexander A (2008). *Plasma chemistry*. English. OCLC : 441648593. Cambridge ; New York : Cambridge University Press.
- FRIDMAN, Alexander A et Lawrence A. KENNEDY (2004). *Plasma physics and engineering*. English. Type : Book ; Book/Illustrated. New York : Taylor & Francis.
- FU, Ying et Min QIU (2011). *Optical Properties of Nanostructures*. Anglais. Singapore : Pan Stanford.
- FUJITA, S., M. USUI, H. ITO et N. TAKEZAWA (déc. 1995). « Mechanisms of Methanol Synthesis from Carbon Dioxide and from Carbon Monoxide at Atmospheric Pressure over Cu/ZnO ». In : *Journal of Catalysis* 157.2, p. 403-413.
- FUJITA, Shin-ichiro, Masahito USUI, Etsuko OHARA et Nobutsune TAKEZAWA (déc. 1992). « Methanol synthesis from carbon dioxide at atmospheric pressure over Cu/ZnO catalyst. Role of methoxide species formed on ZnO support ». en. In : *Catalysis Letters* 13.4, p. 349-358.
- FUJITANI, T, I NAKAMURA, S UENO, T UCHIJIMA et J NAKAMURA (nov. 1997). « Methanol synthesis by hydrogenation of CO₂ over a Zn-deposited Cu(111) : formate intermediate ». In : *Applied Surface Science*. Iketani-6 121-122. Supplement C, p. 583-586.
- FULLER, Edward N., Paul D. SCHETTLER et J. Calvin. GIDDINGS (mai 1966). « NEW METHOD FOR PREDICTION OF BINARY GAS-PHASE DIFFUSION COEFFICIENTS ». In : *Industrial & Engineering Chemistry* 58.5, p. 18-27.
- GAIKWAD, Rohit, Atul BANSODE et Atsushi URAKAWA (nov. 2016). « High-pressure advantages in stoichiometric hydrogenation of carbon dioxide to methanol ». In : *Journal of Catalysis*. Catalytic CO₂ conversion processes to fuels and other small molecules 343. Supplement C, p. 127-132.
- GALLUCCI, Fausto, Luca PATURZO et Angelo BASILE (août 2004). « An experimental study of CO₂ hydrogenation into methanol involving a zeolite membrane reactor ». In : *Chemical Engineering and Processing : Process Intensification* 43.8. tex.ids : gallucciExperimental-StudyCO22004a number : 8, p. 1029-1036.
- GAO, Peng, Feng LI, Fukui XIAO, Ning ZHAO, Wei WEI, Liangshu ZHONG et Yuhan SUN (oct. 2012). « Effect of hydrotalcite-containing precursors on the performance of Cu/Zn/Al/Zr catalysts for CO₂ hydrogenation : Introduction of Cu²⁺ at different formation stages of precursors ». In : *Catalysis Today* 194.1, p. 9-15.
- GAO, Peng, Feng LI, Lina ZHANG, Ning ZHAO, Fukui XIAO, Wei WEI, Liangshu ZHONG et Yuhan SUN (sept. 2013a). « Influence of fluorine on the performance of fluorine-modified Cu/Zn/Al catalysts for CO₂ hydrogenation to methanol ». In : *Journal of CO₂ Utilization* 2. Supplement C, p. 16-23.

- GAO, Peng, Feng LI, Ning ZHAO, Fukui XIAO, Wei WEI, Liangshu ZHONG et Yuhan SUN (nov. 2013b). « Influence of modifier (Mn, La, Ce, Zr and Y) on the performance of Cu/Zn/Al catalysts via hydrotalcite-like precursors for CO₂ hydrogenation to methanol ». In : *Applied Catalysis A : General* 468.Supplement C, p. 442-452.
- GAO, Peng, Rongyong XIE, Hui WANG, Liangshu ZHONG, Lin XIA, Zhongzheng ZHANG, Wei WEI et Yuhan SUN (sept. 2015). « Cu/Zn/Al/Zr catalysts via phase-pure hydrotalcite-like compounds for methanol synthesis from carbon dioxide ». In : *Journal of CO₂ Utilization* 11.Supplement C, p. 41-48.
- GESMANEE, Suman et Wanida KOO-AMORNPAATTANA (oct. 2017). « Catalytic hydrogenation of CO₂ for methanol production in fixed-bed reactor using Cu-Zn supported on gamma-Al₂O₃ ». en. In : *Energy Procedia*. 2017 International Conference on Alternative Energy in Developing Countries and Emerging Economies 138, p. 739-744.
- GRAAF, G. H., E. J. STAMHUIS et A. A. C. M. BEENACKERS (jan. 1988). « Kinetics of low-pressure methanol synthesis ». In : *Chemical Engineering Science* 43.12, p. 3185-3195.
- GRABOW, L. C. et M. MAVRIKAKIS (avr. 2011). « Mechanism of Methanol Synthesis on Cu through CO₂ and CO Hydrogenation ». In : *ACS Catalysis* 1.4, p. 365-384.
- GUO, Xiaoming, Dongsen MAO, Guanzhong LU, Song WANG et Guisheng WU (mai 2010). « Glycine-nitrate combustion synthesis of CuO-ZnO-ZrO₂ catalysts for methanol synthesis from CO₂ hydrogenation ». In : *Journal of Catalysis* 271.2, p. 178-185.
- (juil. 2011). « The influence of La doping on the catalytic behavior of Cu/ZrO₂ for methanol synthesis from CO₂ hydrogenation ». In : *Journal of Molecular Catalysis A : Chemical* 345.1, p. 60-68.
- GUO, Xiaoming, Dongsen MAO, Song WANG, Guisheng WU et Guanzhong LU (juil. 2009). « Combustion synthesis of CuO-ZnO-ZrO₂ catalysts for the hydrogenation of carbon dioxide to methanol ». In : *Catalysis Communications* 10.13, p. 1661-1664.
- HADJIIVANOV, K., H. KNÖZINGER et M. MIHAYLOV (mar. 2002). « FTIR Study of CO Adsorption on NiZSM-5 ». In : *The Journal of Physical Chemistry B* 106.10, p. 2618-2624.
- HAJDUK, Špela, Venkata D. B. C. DASIREDDY, Blaž LIKOZAR, Goran DRAŽIĆ et Zorica Crnjak OREL (août 2017). « CO_x-free hydrogen production via decomposition of ammonia over Cu-Zn-based heterogeneous catalysts and their activity/stability ». en. In : *Applied Catalysis B : Environmental* 211, p. 57-67.
- HARDER, Niek den *et al.* (2017). « Homogeneous CO₂ conversion by microwave plasma : Wave propagation and diagnostics ». en. In : *Plasma Processes and Polymers* 14.6. _eprint : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/ppap.201600120>, p. 1600120.
- HU, Jianli, Kriston P. BROOKS, Jamelyn D. HOLLADAY, Daniel T. HOWE et Thomas M. SIMON (juil. 2007). « Catalyst development for microchannel reactors for martian in situ propellant production ». en. In : *Catalysis Today*. "Topical Applications of Micro-reactor Engineering" held at AIChE Spring Conference, Orlando, Florida, USA, April 23-27, 2006 125.1, p. 103-110.
- HUANG, Chunjie, Shaoyun CHEN, Xiaoyao FEI, Dai LIU et Yongchun ZHANG (nov. 2015). « Catalytic Hydrogenation of CO₂ to Methanol : Study of Synergistic Effect on Adsorption Properties of CO₂ and H₂ in CuO/ZnO/ZrO₂ System ». en. In : *Catalysts* 5.4. tex.ids : huangCatalyticHydrogenationCO22015a number : 4, p. 1846-1861.
- INGLEZAKIS, Vassilis J. et Stavros G. POULOPOULOS (jan. 2006). « 3 - Heterogeneous Processes and Reactor Analysis ». en. In : *Adsorption, Ion Exchange and Catalysis*. Sous la dir. de Vassilis J. INGLEZAKIS et Stavros G. POULOPOULOS. Amsterdam : Elsevier, p. 57-242.

- IPATIEFF, V. N. et G. S. MONROE (déc. 1945). « Synthesis of Methanol from Carbon Dioxide and Hydrogen over Copper-Alumina Catalysts. Mechanism of Reaction ». In : *Journal of the American Chemical Society* 67.12, p. 2168-2171.
- IPCC (2014). *AR5 Climate Change 2014 : Mitigation of Climate Change — IPCC*. Rapp. tech. Library Catalog : www.ipcc.ch. Intergovernmental Panel on Climate Change.
- JADHAV, Suhas G., Prakash D. VAIDYA, Bhalchandra M. BHANAGE et Jyeshtharaj B. JOSHI (nov. 2014). « Catalytic carbon dioxide hydrogenation to methanol : A review of recent studies ». In : *Chemical Engineering Research and Design* 92.11. tex.ids : jadhavCatalytic-CarbonDioxide2014a number : 11, p. 2557-2567.
- JANGID, Keshav, Vivek VERMA, Velpula SURYA, Rohit GUPTA et Devendra VASHIST (2019). « The Importance of Methanol–Gasoline Blend in Spark Ignition Engine—A Review ». en. In : *Advances in Interdisciplinary Engineering*. Sous la dir. de Mukul KUMAR, R. K. PANDEY et Vikas KUMAR. Lecture Notes in Mechanical Engineering. Singapore : Springer, p. 207-216.
- JEONG, Heondo, Churl Hee CHO et Tae Hwan KIM (août 2012). « Effect of Zr and pH in the preparation of Cu/ZnO catalysts for the methanol synthesis by CO₂ hydrogenation ». en. In : *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* 106.2, p. 435-443.
- JIANG, Xiao, Naoto KOIZUMI, Xinwen GUO et Chunshan SONG (juil. 2015). « Bimetallic Pd–Cu catalysts for selective CO₂ hydrogenation to methanol ». In : *Applied Catalysis B : Environmental* 170.Supplement C. tex.ids : jiangBimetallicPdCu2015a number : Supplement C, p. 173-185.
- KANAI, Y., T. WATANABE, T. FUJITANI, T. UCHIJIMA et J. NAKAMURA (sept. 1996). « The synergy between Cu and ZnO in methanol synthesis catalysts ». en. In : *Catalysis Letters* 38.3-4, p. 157-163.
- KANO, Masaki, Genki SATOH et Satoru IIZUKA (avr. 2012). « Reforming of Carbon Dioxide to Methane and Methanol by Electric Impulse Low-Pressure Discharge with Hydrogen ». en. In : *Plasma Chemistry and Plasma Processing* 32.2, p. 177-185.
- KATTEL, Shyam, Pedro J. RAMÍREZ, Jingguang G. CHEN, José A. RODRIGUEZ et Ping LIU (mar. 2017). « Active sites for CO₂ hydrogenation to methanol on Cu/ZnO catalysts ». en. In : *Science* 355.6331, p. 1296-1299.
- KIRKLAND, Robert, Edward SCHMETZ et Robert KORNOSKY (juin 2004). *Commercial-Scale Demonstration of the Liquid Phase Methanol (LPMEOH) Process*. en. Rapp. tech. U.S. Departement of Energy, p. 20.
- KISS, Anton A., J. J. PRAGT, H. J. VOS, G. BARGEMAN et M. T. de GROOT (jan. 2016). « Novel efficient process for methanol synthesis by CO₂ hydrogenation ». In : *Chemical Engineering Journal* 284.Supplement C, p. 260-269.
- KLIER, K., V. CHATIKAVANIJ, R. G. HERMAN et G. W. SIMMONS (avr. 1982). « Catalytic synthesis of methanol from COH₂ : IV. The effects of carbon dioxide ». en. In : *Journal of Catalysis* 74.2, p. 343-360.
- KOBL, Kilian (mai 2015). « Aspects mécanistiques et cinétiques de la production catalytique de méthanol à partir de CO₂/H₂ ». Publication Title : <http://www.theses.fr>. thesis. Strasbourg.
- KOBL, Kilian, Sébastien THOMAS, Yvan ZIMMERMANN, Ksenia PARKHOMENKO et Anne-Cécile ROGER (juil. 2016). « Power-law kinetics of methanol synthesis from carbon dioxide and hydrogen on copper–zinc oxide catalysts with alumina or zirconia supports ». In : *Catalysis Today* 270.Supplement C, p. 31-42.

- KOGELSCHATZ, U., B. ELIASSON et W. EGLI (1999). « From ozone generators to flat television screens : history and future potential of dielectric-barrier discharges ». en. In : *Pure and Applied Chemistry* 71.10, p. 1819-1828.
- KOH, Mei Kee, Yee Jie WONG, Siang Piao CHAI et Abdul Rahman MOHAMED (jan. 2018). « Carbon dioxide hydrogenation to methanol over multi-functional catalyst : Effects of reactants adsorption and metal-oxide(s) interfacial area ». In : *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*.
- KOHLER, M. A., N. W. CANT, M. S. WAINWRIGHT et D. L. TRIMM (mai 1989). « Infrared spectroscopic studies of carbon monoxide adsorbed on a series of silica-supported copper catalysts in different oxidation states ». en. In : *Journal of Catalysis* 117.1, p. 188-201.
- KUBO, Kohei, Hajime IIDA, Seitaro NAMBA et Akira IGARASHI (jan. 2015). « Comparison of steaming stability of Cu-ZSM-5 with those of Ag-ZSM-5, P/H-ZSM-5, and H-ZSM-5 zeolites as naphtha cracking catalysts to produce light olefin at high temperatures ». en. In : *Applied Catalysis A : General* 489, p. 272-279.
- KUBOTA, Takeshi, Itaru HAYAKAWA, Hirotaka MABUSE, Kozo MORI, Kenji USHIKOSHI, Taiki WATANABE et Masahiro SAITO (2001). « Kinetic study of methanol synthesis from carbon dioxide and hydrogen ». en. In : *Applied Organometallic Chemistry* 15.2, p. 121-126.
- KUNKES, Edward L., Felix STUDT, Frank ABILD-PEDERSEN, Robert SCHLÖGL et Malte BEHRENS (août 2015). « Hydrogenation of CO₂ to methanol and CO on Cu/ZnO/Al₂O₃ : Is there a common intermediate or not? » In : *Journal of Catalysis* 328, p. 43-48.
- LADERA, Rosa, Francisco J. PÉREZ-ALONSO, Juan M. GONZÁLEZ-CARBALLO, Manuel OJEDA, Sergio ROJAS et José Luis G. FIERRO (oct. 2013). « Catalytic valorization of CO₂ via methanol synthesis with Ga-promoted Cu-ZnO-ZrO₂ catalysts ». In : *Applied Catalysis B : Environmental* 142.Supplement C, p. 241-248.
- LAN, Liying, Anjie WANG et Yao WANG (oct. 2019). « CO₂ hydrogenation to lower hydrocarbons over ZSM-5-supported catalysts in a dielectric-barrier discharge plasma reactor ». en. In : *Catalysis Communications* 130, p. 105761.
- LE VALANT, Anthony, Clément COMMINGES, Céline TISSERAUD, Christine CANAFF, Ludovic PINARD et Yannick POUILLOUX (avr. 2015). « 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 ». In : *Journal of Catalysis* 324.Supplement C, p. 41-49.
- LEDAKOWICZ, Stanisław, Lech NOWICKI, Jerzy PETERA, Jarosław NIZIOŁ, Paweł KOWALIK et Andrzej GOŁĘBIOWSKI (2013). « KINETIC CHARACTERISATION OF CATALYSTS FOR METHANOL SYNTHESIS ». EN. In : *Chemical and Process Engineering* 34.4, p. 497-506.
- LEE, Kee Hyouk et Jae Sung LEE (sept. 1995). « Effects of catalyst composition on methanol synthesis from CO₂/H₂ ». en. In : *Korean Journal of Chemical Engineering* 12.4, p. 460-465.
- LEGRAS, Benoit, Isabelle POLAERT, Lionel ESTEL et Michel THOMAS (fév. 2011). « Mechanisms Responsible for Dielectric Properties of Various Faujasites and Linde Type A Zeolites in the Microwave Frequency Range ». In : *The Journal of Physical Chemistry C* 115.7. Publisher : American Chemical Society, p. 3090-3098.
- LEI, Hong, Zhaoyin HOU et Jianwei XIE (jan. 2016). « Hydrogenation of CO₂ to CH₃OH over CuO/ZnO/Al₂O₃ catalysts prepared via a solvent-free routine ». In : *Fuel* 164.Supplement C, p. 191-198.
- LEONZIO, Grazia, Edwin ZONDERVAN et Pier Ugo FOSCOLO (mar. 2019). « Methanol production by CO₂ hydrogenation : Analysis and simulation of reactor performance ». en. In : *International Journal of Hydrogen Energy* 44.16, p. 7915-7933.

- LI, Congming, Xingdong YUAN et Kaoru FUJIMOTO (jan. 2014). « Development of highly stable catalyst for methanol synthesis from carbon dioxide ». In : *Applied Catalysis A : General* 469.Supplement C, p. 306-311.
- LI, Molly Meng-Jung, Ziyang ZENG, Fenglin LIAO, Xinlin HONG et Shik Chi Edman TSANG (nov. 2016). « Enhanced CO₂ hydrogenation to methanol over CuZn nanoalloy in Ga modified Cu/ZnO catalysts ». In : *Journal of Catalysis* 343.Supplement C, p. 157-167.
- LI, Wenze, Peng LU, Ding XU et Kai TAO (jan. 2018). « CO₂ hydrogenation to methanol over Cu/ZnO catalysts synthesized via a facile solid-phase grinding process using oxalic acid ». en. In : *Korean Journal of Chemical Engineering* 35.1, p. 110-117.
- LIANG, Tingyu *et al.* (nov. 2016). « Conversion of Methanol to Olefins over H-ZSM-5 Zeolite : Reaction Pathway Is Related to the Framework Aluminum Siting ». In : *ACS Catalysis* 6.11. Publisher : American Chemical Society, p. 7311-7325.
- LIM, Hye-Won, Myung-June PARK, Suk-Hwan KANG, Ho-Jeong CHAE, Jong Wook BAE et Ki-Won JUN (déc. 2009). « Modeling of the Kinetics for Methanol Synthesis using Cu/ZnO/Al₂O₃/ZrO₂ Catalyst : Influence of Carbon Dioxide during Hydrogenation ». In : *Industrial & Engineering Chemistry Research* 48.23, p. 10448-10455.
- LINDON, Michael A. et Earl E. SCIME (2014). « CO₂ dissociation using the Versatile atmospheric dielectric barrier discharge experiment (VADER) ». English. In : *Frontiers in Physics* 2. Publisher : Frontiers.
- LIU, Chaoheng, Xiaoming GUO, Qiangsheng GUO, Dongsen MAO, Jun YU et Guanzhong LU (déc. 2016). « Methanol synthesis from CO₂ hydrogenation over copper catalysts supported on MgO-modified TiO₂ ». In : *Journal of Molecular Catalysis A : Chemical* 425.Supplement C, p. 86-93.
- LIU, Yi-Ming, Jiang-Tao LIU, Shi-Zhong LIU, Jing LI, Zhi-Hua GAO, Zhi-Jun ZUO et Wei HUANG (juil. 2017). « Reaction mechanisms of methanol synthesis from CO/CO₂ hydrogenation on Cu₂O(111) : Comparison with Cu(111) ». In : *Journal of CO₂ Utilization* 20.Supplement C, p. 59-65.
- MARLIN, Dana S., Emeric SARRON et Ómar SIGURBJÖRNSSON (2018). « Process Advantages of Direct CO₂ to Methanol Synthesis ». English. In : *Frontiers in Chemistry* 6. Publisher : Frontiers.
- MARTIN, Oliver, Antonio J. MARTÍN, Cecilia MONDELLI, Sharon MITCHELL, Takuya F. SEGAWA, Roland HAUERT, Charlotte DROUILLY, Daniel CURULLA-FERRÉ et Javier PÉREZ-RAMÍREZ (mai 2016). « Indium Oxide as a Superior Catalyst for Methanol Synthesis by CO₂ Hydrogenation ». en. In : *Angewandte Chemie International Edition* 55.21, p. 6261-6265.
- MAULANA, Arifin Luthfi, Refaldi Intri Dwi PUTRA, Adhitya Gandaryus SAPUTRO, Mohammad Kemal AGUSTA, NUGRAHA et Hermawan Kresno DIPOJONO (sept. 2019). « DFT and microkinetic investigation of methanol synthesis via CO₂ hydrogenation on Ni(111)-based surfaces ». en. In : *Physical Chemistry Chemical Physics* 21.36. Publisher : The Royal Society of Chemistry, p. 20276-20286.
- MEARS, David E. (fév. 1971). « Diagnostic criteria for heat transport limitations in fixed bed reactors ». In : *Journal of Catalysis* 20.2, p. 127-131.
- MELIÁN-CABRERA, I., M. López GRANADOS et J. L. G. FIERRO (avr. 2002a). « Effect of Pd on Cu-Zn Catalysts for the Hydrogenation of CO₂ to Methanol : Stabilization of Cu Metal Against CO₂ Oxidation ». en. In : *Catalysis Letters* 79.1-4, p. 165-170.
- (sept. 2002b). « Pd-Modified Cu-Zn Catalysts for Methanol Synthesis from CO₂/H₂ Mixtures : Catalytic Structures and Performance ». In : *Journal of Catalysis* 210.2, p. 285-294.

- MONTEBELLI, Andrea, Carlo Giorgio VISCONTI, Gianpiero GROPPI, Enrico TRONCONI, Cristina FERREIRA et Stefanie KOHLER (oct. 2013). « Enabling small-scale methanol synthesis reactors through the adoption of highly conductive structured catalysts ». en. In : *Catalysis Today*. Catalysis and synthetic fuels : state of the art and outlook 215, p. 176-185.
- MOROZOV, A. I. (déc. 2012). *Introduction to Plasma Dynamics*. en. Google-Books-ID : DB0L6P3TwiYC. CRC Press.
- MORRIS, Max D. (mai 1991). « Factorial Sampling Plans for Preliminary Computational Experiments ». In : *Technometrics* 33.2, p. 161-174.
- NAKAMURA, J., Y. CHOI et T. FUJITANI (avr. 2003). « On the Issue of the Active Site and the Role of ZnO in Cu/ZnO Methanol Synthesis Catalysts ». en. In : *Topics in Catalysis* 22.3-4, p. 277-285.
- NATESAKHAWAT, Sittichai, Jonathan W. LEKSE, John P. BALTRUS, Paul R. OHODNICKI, Bret H. HOWARD, Xingyi DENG et Christopher MATRANGA (août 2012). « Active Sites and Structure–Activity Relationships of Copper-Based Catalysts for Carbon Dioxide Hydrogenation to Methanol ». In : *ACS Catalysis* 2.8. tex.ids : natesakhawatActiveSitesStructure2012a number : 8, p. 1667-1676.
- NEYTS, E. C. et A. BOGAERTS (mai 2014). « Understanding plasma catalysis through modelling and simulation—a review ». en. In : *Journal of Physics D : Applied Physics* 47.22. Publisher : IOP Publishing, p. 224010.
- OLAH, George A., Alain GOEPPERT et G. K. Surya PRAKASH (sept. 2009a). *Beyond Oil and Gas : The Methanol Economy*. en. Weinheim, Germany : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- (jan. 2009b). « Chemical Recycling of Carbon Dioxide to Methanol and Dimethyl Ether : From Greenhouse Gas to Renewable, Environmentally Carbon Neutral Fuels and Synthetic Hydrocarbons ». In : *The Journal of Organic Chemistry* 74.2, p. 487-498.
- OTT, Jörg, Veronika GRONEMANN, Florian PONTZEN, Eckhard FIEDLER, Georg GROSSMANN, D. Burkhard KERSEBOHM, Günther WEISS et Claus WITTE (2000). « Methanol ». en. In : *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- OVESEN, C. V., B. S. CLAUSEN, J. SCHIØTZ, P. STOLTZE, H. TOPSØE et J. K. NØRSKOV (juin 1997). « Kinetic Implications of Dynamical Changes in Catalyst Morphology during Methanol Synthesis over Cu/ZnO Catalysts ». en. In : *Journal of Catalysis* 168.2, p. 133-142.
- OVESEN, C. V. et al. (jan. 1996). « A Microkinetic Analysis of the Water–Gas Shift Reaction under Industrial Conditions ». en. In : *Journal of Catalysis* 158.1, p. 170-180.
- OYOLA-RIVERA, Oscar, Miguel Angel BALTANÁS et Nelson CARDONA-MARTÍNEZ (mar. 2015). « CO₂ hydrogenation to methanol and dimethyl ether by Pd–Pd₂Ga catalysts supported over Ga₂O₃ polymorphs ». In : *Journal of CO₂ Utilization* 9. Supplement C, p. 8-15.
- PADLEY, M. B., C. H. ROCHESTER, G. J. HUTCHINGS et F. KING (août 1994). « FTIR Spectroscopic Study of Thiophene, SO₂, and CO Adsorption on Cu/Al₂O₃ Catalysts ». en. In : *Journal of Catalysis* 148.2, p. 438-452.
- PARK, Nonam, Myung-June PARK, Yun-Jo LEE, Kyoung-Su HA et Ki-Won JUN (sept. 2014). « Kinetic modeling of methanol synthesis over commercial catalysts based on three-site adsorption ». In : *Fuel Processing Technology* 125, p. 139-147.
- PARRY, E. P. (oct. 1963). « An infrared study of pyridine adsorbed on acidic solids. Characterization of surface acidity ». en. In : *Journal of Catalysis* 2.5, p. 371-379.
- PEPLINSKI, B., W. E. S. UNGER et I. GROHMANN (jan. 1992). « Characterization of CuZnAl oxide catalysts in the precipitated, calcined and reduced state by means of XPS with the help of a finger-print data base ». In : *Applied Surface Science* 62.3. tex.ids : peplinski-CharacterizationCuZn1992a number : 3, p. 115-129.

- PEPPLEY, Brant A., John C. AMPHLETT, Lyn M. KEARNS et Ronald F. MANN (avr. 1999). « Methanol–steam reforming on Cu/ZnO/Al₂O₃. Part 1 : the reaction network ». en. In : *Applied Catalysis A : General* 179.1, p. 21-29.
- PÉREZ-FORTES, Mar, Jan C. SCHÖNEBERGER, Aikaterini BOULAMANTI et Evangelos TZIMAS (jan. 2016). « Methanol synthesis using captured CO₂ as raw material : Techno-economic and environmental assessment ». In : *Applied Energy* 161.Supplement C, p. 718-732.
- PESTRYAKOV, A. N., V. V. LUNIN, D. I. KOCHUBEY, A. Yu. STAKHEEV et E. SMOLENTSEVA (juil. 2005). « Influence of modifying additives on formation of supported copper nanoparticles ». en. In : *The European Physical Journal D - Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics* 34.1, p. 55-58.
- PETER, Maximilian, Matthias B. FICHTL, Holger RULAND, Stefan KALUZA, Martin MUHLER et Olaf HINRICHSSEN (sept. 2012). « Detailed kinetic modeling of methanol synthesis over a ternary copper catalyst ». In : *Chemical Engineering Journal* 203.Supplement C, p. 480-491.
- PHAN, Xuyen K., Hamidreza D. BAKHTIARY, Rune MYRSTAD, Janina THORMANN, Peter PFEIFER, Hilde J. VENVIK et Anders HOLMEN (nov. 2010). « Preparation and Performance of a Catalyst-Coated Stacked Foil Microreactor for the Methanol Synthesis ». In : *Industrial & Engineering Chemistry Research* 49.21. Publisher : American Chemical Society, p. 10934-10941.
- PHONGAMWONG, Thanaree *et al.* (mai 2017). « CO₂ hydrogenation to methanol over CuO–ZnO–ZrO₂–SiO₂ catalysts : Effects of SiO₂ contents ». In : *Chemical Engineering Journal* 316.Supplement C, p. 692-703.
- PIANOSI, Francesca, Fanny SARRAZIN et Thorsten WAGENER (août 2015). « A Matlab toolbox for Global Sensitivity Analysis ». en. In : *Environmental Modelling & Software* 70, p. 80-85.
- POLAERT, Isabelle, Samuel BASTIEN, Benoit LEGRAS, Lionel ESTEL et Nadi BRAIDY (jan. 2015). « Dielectric and magnetic properties of NiFe₂O₄ at 2.45GHz and heating capacity for potential uses under microwaves ». en. In : *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 374, p. 731-739.
- POLAERT, Isabelle, Nassima BENAMARA, Junwu TAO, Tan-Hoa VUONG, Marc FERRATO et Lionel ESTEL (déc. 2017). « Dielectric properties measurement methods for solids of high permittivities under microwave frequencies and between 20 and 250°C ». en. In : *Chemical Engineering and Processing : Process Intensification* 122, p. 339-345.
- POLING, Bruce E. et John M. PRAUSNITZ (nov. 2000). *The Properties of Gases and Liquids 5E*. Anglais. 5^e éd. McGraw-Hill Education.
- PORTHA, Jean-François, Ksenia PARKHOMENKO, Kilian KOBL, Anne-Cécile ROGER, Sofiane ARAB, Jean-Marc COMMENGE et Laurent FALK (juil. 2017). « Kinetics of Methanol Synthesis from Carbon Dioxide Hydrogenation over Copper–Zinc Oxide Catalysts ». In : *Industrial & Engineering Chemistry Research*.
- PRINETTO, Federica, Giovanna GHIOTTI, Robert DURAND et Didier TICHIT (nov. 2000). « Investigation of AcidBase Properties of Catalysts Obtained from Layered Double Hydroxides ». In : *The Journal of Physical Chemistry B* 104.47. Publisher : American Chemical Society, p. 11117-11126.
- QI, Gong-Xin, Xiao-Ming ZHENG, Jin-Hua FEI et Zhao-Yin HOU (mai 2001). « Characterization and Activity of Cu-MnOx/ γ -Al₂O₃ Catalyst for Hydrogenation of Carbon Dioxide ». en. In : *Chinese Journal of Chemistry* 19.5, p. 441-448.

- RANA, Adeem Ghaffar, Waqar AHMAD, Ali AL-MATAR, Reyad SHAWABKEH et Zaheer ASLAM (mai 2017). « Synthesis and characterization of Cu-Zn/TiO₂ for the photocatalytic conversion of CO₂ to methane ». eng. In : *Environmental Technology* 38.9, p. 1085-1092.
- RASMUSSEN, P. B., P. M. HOLMBLAD, T. ASKGAARD, C. V. OVESEN, P. STOLTZE, J. K. NØRSKOV et I. CHORKENDORFF (sept. 1994). « Methanol synthesis on Cu(100) from a binary gas mixture of CO₂ and H₂ ». en. In : *Catalysis Letters* 26.3-4, p. 373-381.
- REICHENBERG, D. (1975). *The Viscosities of Pure Gases at High Pressures*. en. Google-Books-ID : nPQumwEACAAJ. National Physical Laboratory, Division of Chemical Standards.
- REN, Hong, Cheng-Hua XU, Hao-Yang ZHAO, Ya-Xue WANG, Jie LIU et Jian-Ying LIU (août 2015). « Methanol synthesis from CO₂ hydrogenation over Cu/ γ -Al₂O₃ catalysts modified by ZnO, ZrO₂ and MgO ». In : *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 28.Supplement C, p. 261-267.
- RAFAL, Mohamad et Nazaruddin SINAGA (avr. 2016). « Impact of methanol-gasoline fuel blend on the fuel consumption and exhaust emission of a SI engine ». In : *AIP Conference Proceedings* 1725.1. Publisher : American Institute of Physics, p. 020070.
- RIVAROLO, M., D. BELLOTTI, L. MAGISTRI et A. F. MASSARDO (jan. 2016). « Feasibility study of methanol production from different renewable sources and thermo-economic analysis ». In : *International Journal of Hydrogen Energy* 41.4, p. 2105-2116.
- RÖNSCH, Stefan, Jens SCHNEIDER, Steffi MATTHISCHKE, Michael SCHLÜTER, Manuel GÖTZ, Jonathan LEFEBVRE, Praseeth PRABHAKARAN et Siegfried BAJOHR (fév. 2016). « Review on methanation – From fundamentals to current projects ». en. In : *Fuel* 166, p. 276-296.
- RONZE, Didier et COLLECTIF (jan. 2008). *Introduction au génie des procédés*. fr. Tec & Doc (Editions).
- SAITO, M., T. FUJITANI, I. TAKAHARA, T. WATANABE, M. TAKEUCHI, Y. KANAI, K. MORIYA et T. KAKUMOTO (juin 1995). « Development of Cu/ZnO-based high performance catalysts for methanol synthesis by CO₂ hydrogenation ». In : *Energy Conversion and Management* 36.6, p. 577-580.
- SAITO, M., T. FUJITANI, M. TAKEUCHI et T. WATANABE (mai 1996). « Development of copper/zinc oxide-based multicomponent catalysts for methanol synthesis from carbon dioxide and hydrogen ». In : *Applied Catalysis A : General* 138.2, p. 311-318.
- SAKSENA, M. P. et S. C. SAXENA (juil. 1967). « Thermal conductivity of polyatomic gas mixtures and Wassiljewa form ». en. In : *Applied Scientific Research* 17.4, p. 326-330.
- SALTELLI, Andrea, Marco RATTO, Terry ANDRES, Andrea CAMPOLOGNO, Jessica CARIBONI, Debora GATELLI, Michaela SAISANA et Stefano TARANTOLA (déc. 2007). « Elementary Effects Method ». In : *Global Sensitivity Analysis. The Primer*. Wiley Online Books, p. 109-154.
- SCHERRER, P. (1912). « Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen ». de. In : *Kolloidchemie Ein Lehrbuch*. Sous la dir. de Richard ZSIGMONDY. Chemische Technologie in Einzeldarstellungen. Berlin, Heidelberg : Springer, p. 387-409.
- SCHNEE, Josefina, Maxwell QUEZADA, Oriana NOROSOA et Federico AZZOLINA-JURY (mar. 2019). « ZSM-5 surface modification by plasma for catalytic activity improvement in the gas phase methanol-to-dimethylether reaction ». In : *Catalysis Today*.
- SCHOONHEYDT, Robert A. (2012). « Characterization of Solid Materials and Heterogeneous Catalysts. From Structure to Surface Reactivity. Edited by Michel Che and Jacques C. Védrine. » In : *Angewandte Chemie International Edition* 51.48, p. 11938-11939.
- SCHUMANN, Julia, Jutta KRÖHNERT, Elias FREI, Robert SCHLÖGL et Annette TRUNSCHKE (déc. 2017). « IR-Spectroscopic Study on the Interface of Cu-Based Methanol Synthesis

- Catalysts : Evidence for the Formation of a ZnO Overlayer ». en. In : *Topics in Catalysis* 60.19, p. 1735-1743.
- SCHWEICH, Daniel, éd. (2001). *Génie de la réaction chimique*. fre. Traité de génie des procédés. Paris : Editions Technique & Documentation.
- SEIDEL, C., A. JÖRKE, B. VOLLBRECHT, A. SEIDEL-MORGENSTERN et A. KIENLE (jan. 2018). « Kinetic modeling of methanol synthesis from renewable resources ». In : *Chemical Engineering Science* 175.Supplement C, p. 130-138.
- SERNA, Frédéric, Jean LAGNEAU et Jean-Marc CARPENTIER (oct. 2014). « La diffraction des rayons X : une technique puissante pour résoudre certains problèmes industriels et technologiques ». en-GB. In : *Chimie Nouvelle* 116.
- SETHIA, Govind, G. P. DANGI, Amit JETWANI, Rajesh SOMANI, Hari BAJAJ et Raksh Vir JASRA (fév. 2010). « Equilibrium and Dynamic Adsorption of Carbon Monoxide and Nitrogen on ZSM-5 with Different SiO₂/Al₂O₃ Ratio ». In : *Separation Science and Technology* 45, p. 413-420.
- SHAH, Javishk, Weizong WANG, Annemie BOGAERTS et Maria L. CARREON (sept. 2018). « Ammonia Synthesis by Radio Frequency Plasma Catalysis : Revealing the Underlying Mechanisms ». In : *ACS Applied Energy Materials* 1.9. Publisher : American Chemical Society, p. 4824-4839.
- SHELDON, Daniel (juil. 2017). « Methanol Production - A Technical History ». In : *Johnson Matthey Technology Review* 61.3, p. 172-182.
- SILAGHI, Marius-Christian, Céline CHIZALLET, Joachim SAUER et Pascal RAYBAUD (juil. 2016). « Dealumination mechanisms of zeolites and extra-framework aluminum confinement ». en. In : *Journal of Catalysis* 339, p. 242-255.
- SILVA, Renata J. da, Allan F. PIMENTEL, Robson S. MONTEIRO et Claudio J. A. MOTA (sept. 2016). « Synthesis of methanol and dimethyl ether from the CO₂ hydrogenation over Cu·ZnO supported on Al₂O₃ and Nb₂O₅ ». In : *Journal of CO₂ Utilization* 15.Supplement C, p. 83-88.
- SKRZYPEK, J., M. LACHOWSKA et H. MOROZ (jan. 1991). « Kinetics of methanol synthesis over commercial copper/zinc oxide/alumina catalysts ». en. In : *Chemical Engineering Science* 46.11, p. 2809-2813.
- SŁOCZYŃSKI, J., R. GRABOWSKI, A. KOZŁOWSKA, P. OLSZEWSKI, J. STOCH, J. SKRZYPEK et M. LACHOWSKA (déc. 2004). « Catalytic activity of the M/(3ZnO·ZrO₂) system (M=Cu, Ag, Au) in the hydrogenation of CO₂ to methanol ». In : *Applied Catalysis A : General* 278.1. tex.ids : sloczynskiCatalyticActivity3ZnO2004a number : 1, p. 11-23.
- SMIL, Vaclav (déc. 2016). *Energy Transitions : Global and National Perspectives, 2nd Edition*. English. 2 edition. Santa Barbara, California : Praeger.
- SNOECKX, Ramses et Annemie BOGAERTS (oct. 2017). « Plasma technology – a novel solution for CO₂ conversion? » en. In : *Chemical Society Reviews* 46.19, p. 5805-5863.
- SOAVE, Giorgio (juin 1972). « Equilibrium Constants From a Modified Redlich-Kwong Equation of State ». In : *Chemical Engineering Science - CHEM ENG SCI* 27, p. 1197-1203.
- SRIAKKARIN, Chuleehat, Wasakon UMCHOO, Waleeporn DONPHAI, Yingyot POO-ARPORN et Metta CHAREONPANICH (déc. 2017). « Sustainable production of methanol from CO₂ over 10Cu-10Fe/ZSM-5 catalyst in a magnetic field-assisted packed bed reactor ». In : *Catalysis Today*.
- STUDT, Felix, Irek SHARAFUTDINOV, Frank ABILD-PEDERSEN, Christian F. ELKJÆR, Jens S. HUMMELSHØJ, Søren DAHL, Ib CHORKENDORFF et Jens K. NØRSKOV (avr. 2014). « Discovery of a Ni-Ga catalyst for carbon dioxide reduction to methanol ». En. In : *Nature Chemistry* 6.4, p. 320.

- TABIŚ, Bolesław (août 2001). « Methanol synthesis in a fluidized-bed reactor coupled with an external heat exchanger : The effect of feedback deformation ». en. In : *Chemical Engineering Journal* 83.3, p. 191-200.
- TAGAWA, Tomohiko, Naofumi NOMURA, Masashi SHIMAKAGE et Shigeo GOTO (jan. 1995). « Effect of supports on copper Catalysts for Methanol Synthesis from CO₂ + H₂ ». en. In : *Research on Chemical Intermediates* 21.2, p. 193-202.
- TANG, Qian-Lin, Wen-Tian ZOU, Run-Kun HUANG, Qi WANG et Xiao-Xuan DUAN (mar. 2015). « Effect of the components' interface on the synthesis of methanol over Cu/ZnO from CO₂/H₂ : a microkinetic analysis based on DFT + U calculations ». en. In : *Physical Chemistry Chemical Physics* 17.11. Publisher : The Royal Society of Chemistry, p. 7317-7333.
- THIELE, E. W. (juil. 1939). « Relation between Catalytic Activity and Size of Particle ». In : *Industrial & Engineering Chemistry* 31.7. Publisher : American Chemical Society, p. 916-920.
- THONING, Kirk W., Pieter P. TANS et Walter D. KOMHYR (1989). « Atmospheric carbon dioxide at Mauna Loa Observatory : 2. Analysis of the NOAA GMCC data, 1974–1985 ». en. In : *Journal of Geophysical Research : Atmospheres* 94.D6, p. 8549-8565.
- TOYIR, Jamil, Pilar Ramirez de la PISCINA, José Luis G FIERRO et Narcis HOMS (fév. 2001). « Highly effective conversion of CO₂ to methanol over supported and promoted copper-based catalysts : influence of support and promoter ». In : *Applied Catalysis B : Environmental* 29.3, p. 207-215.
- TRAMBOUZE, Pierre et Jean-Paul EUZEN (2004). *Chemical Reactors*. en. Editions OPHRYS.
- TRY, Rasmey (mar. 2018). « Étude expérimentale et modélisation dynamique d'un réacteur catalytique modulaire pour l'hydrogénation du CO₂ en méthane ». fr. Thèse de doct. Université de Lyon.
- TU, X., H. J. GALLON et J. C. WHITEHEAD (nov. 2011). « Transition Behavior of Packed-Bed Dielectric Barrier Discharge in Argon ». In : *IEEE Transactions on Plasma Science* 39.11, p. 2172-2173.
- TU, Xin, Helen J. GALLON, Martyn V. TWIGG, Peter A. GORRY et J. Christopher WHITEHEAD (juin 2011). « Dry reforming of methane over a Ni/Al₂O₃ catalyst in a coaxial dielectric barrier discharge reactor ». en. In : *Journal of Physics D : Applied Physics* 44.27, p. 274007.
- TURUNOV, Obid, Leonid KUSTOV et Zaid TILYABAEV (sept. 2017). « Methanol synthesis from the catalytic hydrogenation of CO₂ over CuO–ZnO supported on aluminum and silicon oxides ». In : *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 78.Supplement C, p. 416-422.
- TWIGG, Martyn V. et Michael S. SPENCER (avr. 2003). « Deactivation of Copper Metal Catalysts for Methanol Decomposition, Methanol Steam Reforming and Methanol Synthesis ». en. In : *Topics in Catalysis* 22.3-4, p. 191-203.
- VAN-DAL, Éverton Simões et Chakib BOUALLOU (oct. 2013). « Design and simulation of a methanol production plant from CO₂ hydrogenation ». In : *Journal of Cleaner Production* 57.Supplement C, p. 38-45.
- VERLAAN, Paul, Jan-Chris VOS et Klaas Van T. RIET (1989). « Axial dispersion and oxygen transfer in the transition from bubble column to airlift-loop reactor ». en. In : *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 45.3, p. 181-190.
- VILLERMAUX, Jacques (1993). *Génie de la réaction chimique : conception et fonctionnement des réacteurs*. français. Paris etc., France : Tec & doc, DL 1993.

- WANG, Guogao, Yizan ZUO, Minghan HAN et Jinfu WANG (fév. 2011). « Cu-Zr-Zn catalysts for methanol synthesis in a fluidized bed reactor ». en. In : *Applied Catalysis A : General* 394.1, p. 281-286.
- WANG, Li, Yanhui YI, Hongchen GUO et Xin TU (jan. 2018). « Atmospheric Pressure and Room Temperature Synthesis of Methanol through Plasma-Catalytic Hydrogenation of CO₂ ». In : *ACS Catalysis* 8.1. tex.ids : wangAtmosphericPressureRoom2018a number : 1, p. 90-100.
- WANG, Xiaojuan, Haipeng ZHANG et Wei LI (juil. 2010). « In situ IR studies on the mechanism of methanol synthesis from CO/H₂ and CO₂/H₂ over Cu-ZnO-Al₂O₃ catalyst ». en. In : *Korean Journal of Chemical Engineering* 27.4, p. 1093-1098.
- WEISZ, P. B. et C. D. PRATER (jan. 1954). « Interpretation of Measurements in Experimental Catalysis ». In : *Advances in Catalysis*. Sous la dir. de W. G. FRANKENBURG, V. I. KOMAREWSKY et E. K. RIDEAL. T. 6. Academic Press, p. 143-196.
- WIJNGAARDEN, R. J., A. KRONBERG et K. R. WESTERTERP (1998). « Calculation of Effectiveness Factor ». en. In : *Industrial Catalysis*. John Wiley & Sons, Ltd, p. 113-140.
- WILMER, H. *et al.* (oct. 2003). « Methanol synthesis over ZnO : A structure-sensitive reaction? » en. In : *Physical Chemistry Chemical Physics* 5.20. Publisher : The Royal Society of Chemistry, p. 4736-4742.
- WIND, J. (jan. 2016). « 1 - Hydrogen-fueled road automobiles – Passenger cars and buses ». en. In : *Compendium of Hydrogen Energy*. Sous la dir. de Michael BALL, Angelo BASILE et T. Nejat VEZIROĞLU. Woodhead Publishing Series in Energy. Oxford : Woodhead Publishing, p. 3-21.
- WISAIJORN, Wilasinee, Yingyot POO-ARPORN, Pablo MARIN, Salvador ORDÓÑEZ, Suttichai ASSABUMRUNGRAT, Piyasan PRASERTHDAM, Dang SAEBEA et Soipatta SOISUWAN (août 2017). « Reduction of carbon dioxide via catalytic hydrogenation over copper-based catalysts modified by oyster shell-derived calcium oxide ». In : *Journal of Environmental Chemical Engineering* 5.4, p. 3115-3121.
- WITON, Thongthai, Tinnavat PERMSIRIVANICH, Waleeporn DONPHAI, Attasak JAREE et Metta CHAREONPANICH (déc. 2013). « CO₂ hydrogenation to methanol over Cu/ZnO nanocatalysts prepared via a chitosan-assisted co-precipitation method ». In : *Fuel Processing Technology* 116. Supplement C, p. 72-78.
- WOOLERY, G. L., G. H. KUEHL, H. C. TIMKEN, A. W. CHESTER et J. C. VARTULI (oct. 1997). « On the nature of framework Brønsted and Lewis acid sites in ZSM-5 ». en. In : *Zeolites* 19.4, p. 288-296.
- WU, Jingang, Shengcheng LUO, Jamil TOYIR, Masahiro SAITO, Masasmi TAKEUCHI et Taiki WATANABE (oct. 1998). « Optimization of preparation conditions and improvement of stability of Cu/ZnO-based multicomponent catalysts for methanol synthesis from CO₂ and H₂ ». In : *Catalysis Today* 45.1, p. 215-220.
- WU, Jingang, Masahiro SAITO, Masami TAKEUCHI et Taiki WATANABE (sept. 2001). « The stability of Cu/ZnO-based catalysts in methanol synthesis from a CO₂-rich feed and from a CO-rich feed ». In : *Applied Catalysis A : General* 218.1, p. 235-240.
- YANG, Y., C. A. MIMS, D. H. MEI, C. H. F. PEDEN et C. T. CAMPBELL (fév. 2013). « Mechanistic studies of methanol synthesis over Cu from CO/CO₂/H₂/H₂O mixtures : The source of C in methanol and the role of water ». In : *Journal of Catalysis* 298. Supplement C, p. 10-17.
- YE, Jingyun, Changjun LIU, Donghai MEI et Qingfeng GE (août 2014). « Methanol Synthesis from CO₂ Hydrogenation over a Pd₄/In₂O₃ Model Catalyst : A Combined DFT and Kinetic Study ». English. In : *Journal of Catalysis*, 317 :44-53.

- YU, Xiaohu, Xuemei ZHANG, Hongtao WANG, Zhiyin WANG et Gang FENG (oct. 2017). « High-Coverage H₂ Adsorption on the Reconstructed Cu₂O(111) Surface ». In : *The Journal of Physical Chemistry C* 121.40. Publisher : American Chemical Society, p. 22081-22091.
- ZABIDI, Noor Asmawati Mohd, Sara TASFY et Maizatul Shima SHAHARUN (nov. 2016). « Hydrogenation of CO₂ to methanol using copper/zinc oxide-based catalyst : Effect of active metal ratio ». In : *AIP Conference Proceedings* 1787.1. Publisher : American Institute of Physics, p. 030009.
- ZENG, Yuxuan et Xin TU (avr. 2017). « Plasma-catalytic hydrogenation of CO₂ for the co-generation of CO and CH₄ in a dielectric barrier discharge reactor : effect of argon addition ». en. In : *Journal of Physics D : Applied Physics* 50.18. Publisher : IOP Publishing, p. 184004.
- ZHAN, Haijuan, Feng LI, Peng GAO, Ning ZHAO, Fukui XIAO, Wei WEI, Liangshu ZHONG et Yuhuan SUN (avr. 2014). « Methanol synthesis from CO₂ hydrogenation over La–M–Cu–Zn–O (M = Y, Ce, Mg, Zr) catalysts derived from perovskite-type precursors ». In : *Journal of Power Sources* 251. Supplement C, p. 113-121.
- ZHANG, Luxiang, Yongchun ZHANG et Shaoyun CHEN (fév. 2012). « Effect of promoter SiO₂, TiO₂ or SiO₂-TiO₂ on the performance of CuO-ZnO-Al₂O₃ catalyst for methanol synthesis from CO₂ hydrogenation ». In : *Applied Catalysis A : General* 415. Supplement C, p. 118-123.
- ZHANG, Riguang, Baojun WANG, Lixia LING, Hongyan LIU et Wei HUANG (déc. 2010). « Adsorption and dissociation of H₂ on the Cu₂O(111) surface : A density functional theory study ». en. In : *Applied Surface Science* 257.4, p. 1175-1180.
- ZHANG, Tao, Juan SHI, Jian LIU, Daxi WANG, Zhen ZHAO, Kai CHENG et Jianmei LI (juil. 2016). « Enhanced hydrothermal stability of Cu-ZSM-5 catalyst via surface modification in the selective catalytic reduction of NO with NH₃ ». en. In : *Applied Surface Science* 375, p. 186-195.
- ZHOLOBENKO, Vladimir, Cátia FREITAS, Martin JENDRLIN, Philippe BAZIN, Arnaud TRAVERT et Frederic THIBAUT-STARZYK (mai 2020). « Probing the acid sites of zeolites with pyridine : Quantitative AGIR measurements of the molar absorption coefficients ». en. In : *Journal of Catalysis* 385, p. 52-60.
- ZUAS, Oman, Yuni KRISNANDI, Widayanti WIBOWO, Jin Seog KIM et Jarnuzi GUNLAZUARDI (fév. 2014). « Copper-Zinc-Titania Nanocomposite as Catalyst for CO₂ Photo-Reduction : A Surface Deactivation Study ». In : *Advanced Materials Research* Volume 896, p. 134-140.

Annexes

Annexe A

Résultats de caractérisation

A.1 Adsorption de pyridine

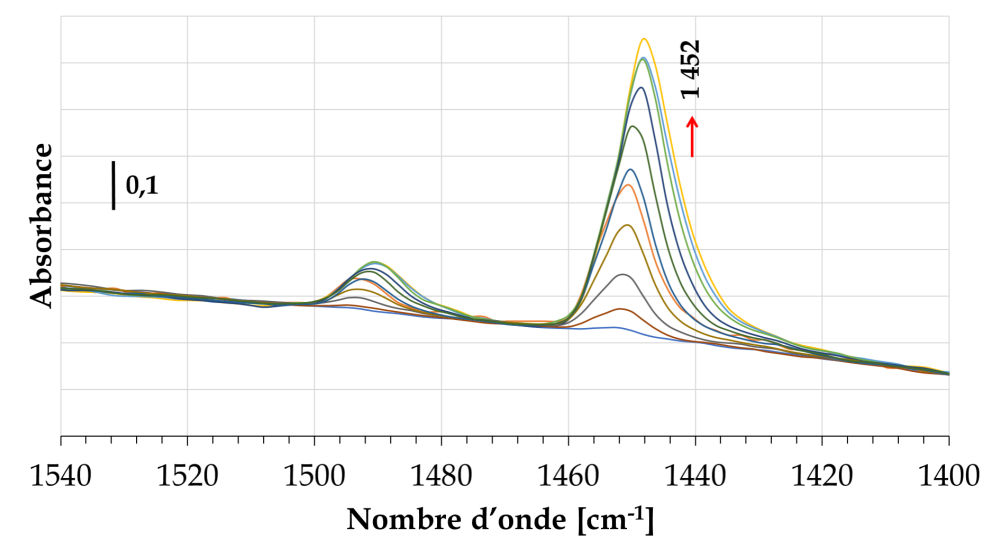


FIGURE A.1 – Spectre infrarouge de l'adsorption de CO_2 sur le Cu/A

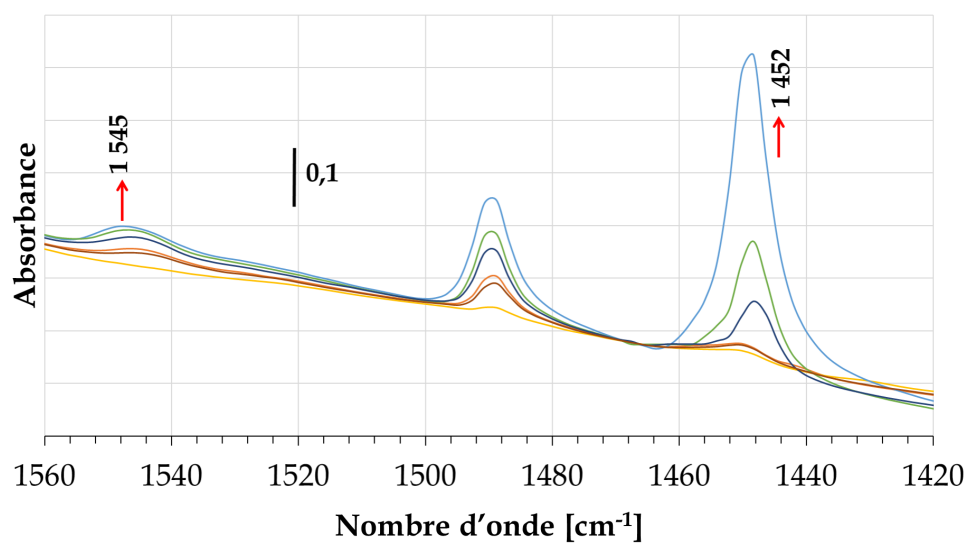


FIGURE A.2 – Spectre infrarouge de l'adsorption de CO₂ sur le Cu/A

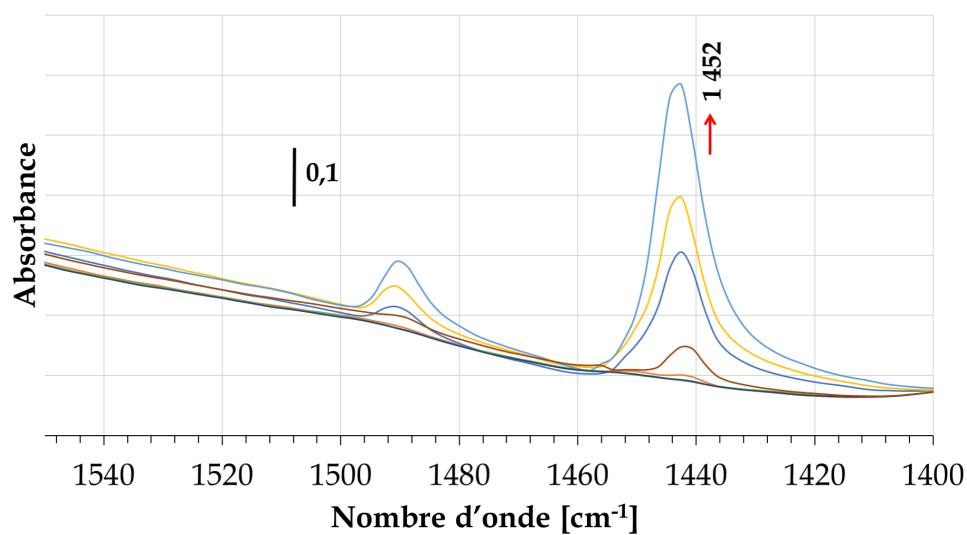
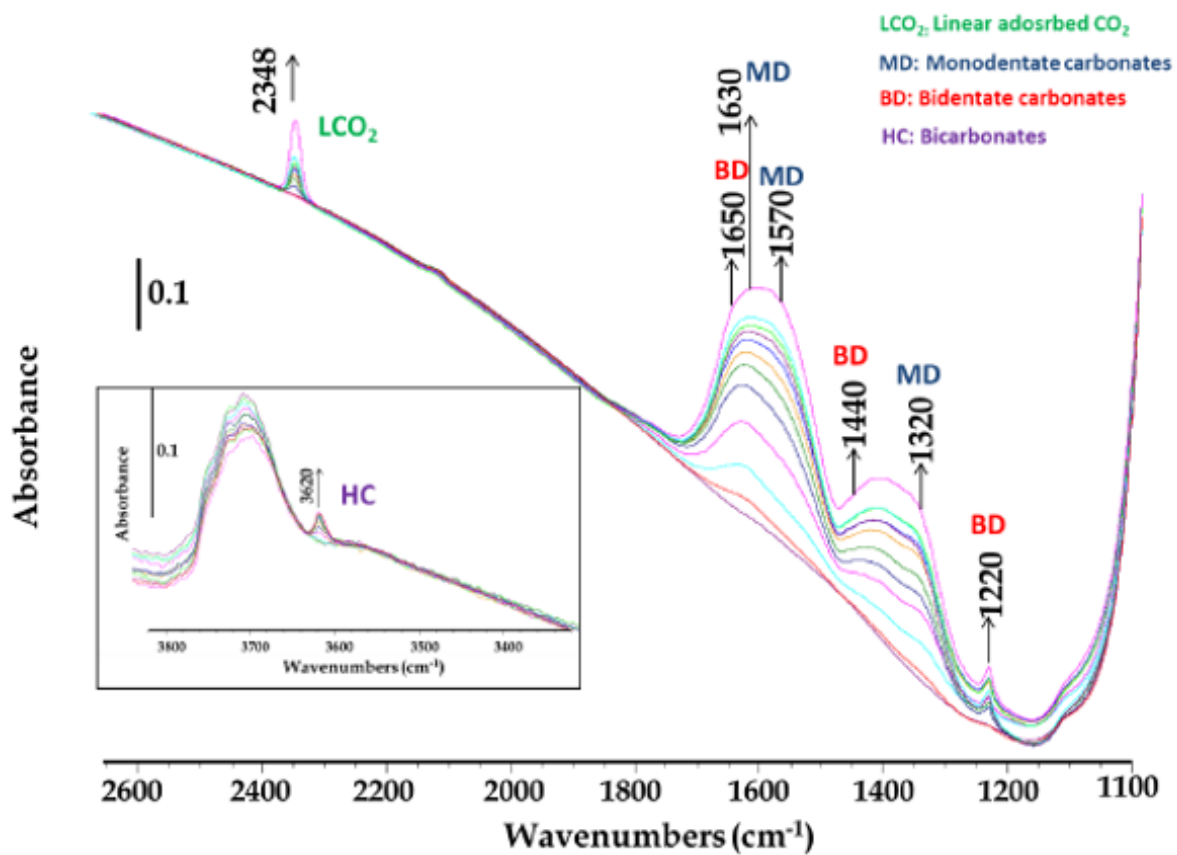


FIGURE A.3 – Spectre infrarouge de l'adsorption de pyridine sur le Cu/Z46

A.2 Adsorption de CO₂FIGURE A.4 – Spectre infrarouge de l'adsorption de CO₂ sur le Cu/A

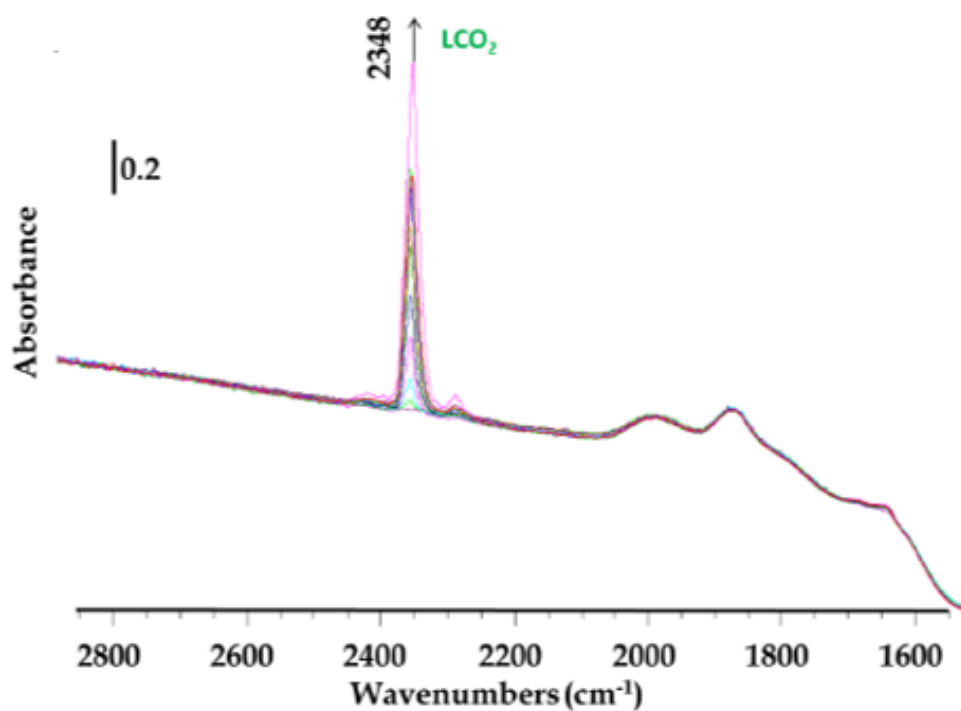


FIGURE A.5 – Spectre infrarouge de l'adsorption de CO₂ sur le Cu/Z23

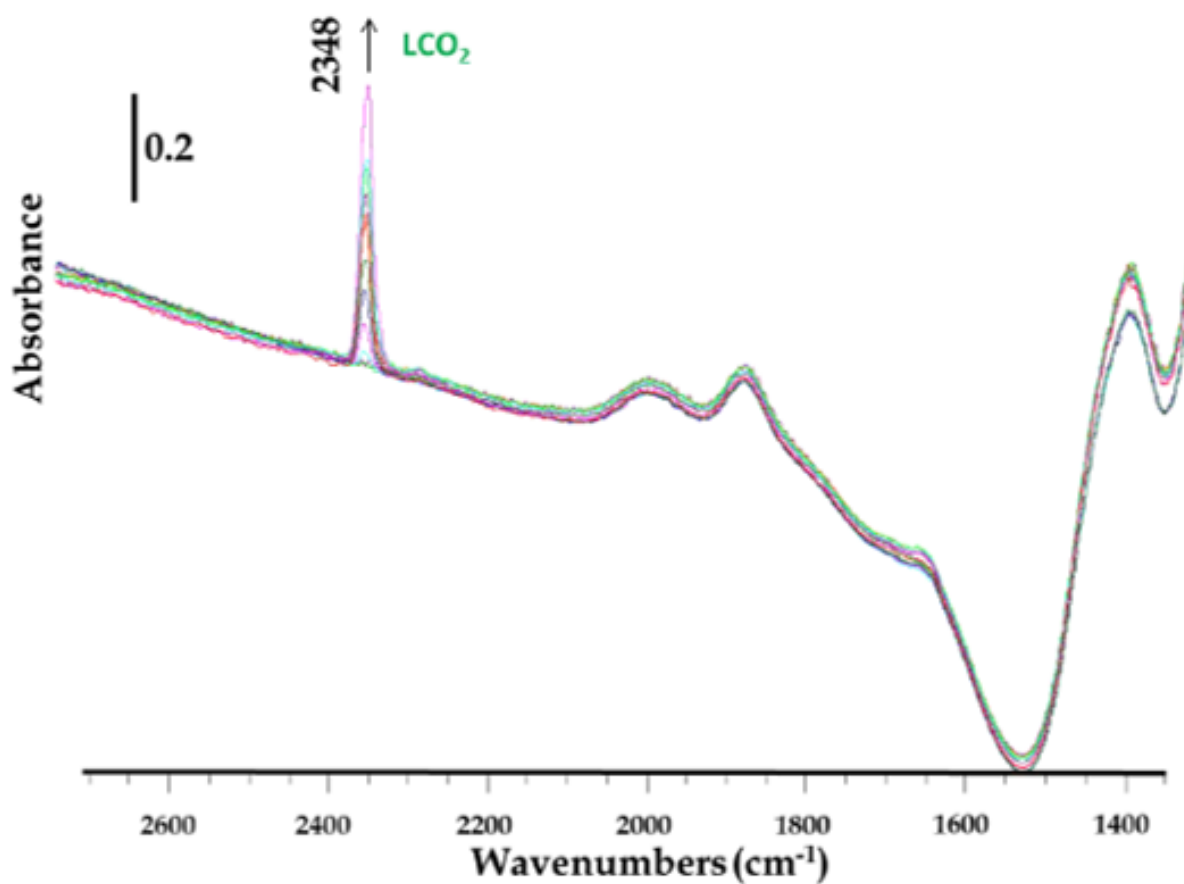


FIGURE A.6 – Spectre infrarouge de l'adsorption de CO₂ sur le Cu/Z46

Annexe B

Calcul de coefficients de transfert

B.1 Coefficient de transfert de matière

Le coefficient de transfert de matière utilisé dans l'équation 3.3.2 a été calculé selon (TRAMBOUZE *et al.*, 2004) :

$$k_{matiere,i} \left[\frac{m}{s} \right] = \frac{0,36}{1-\phi} u_f Re_p^{-0,36} Sc^{-0,67} \quad (B.1.1)$$

Où

$$Re_p = \frac{\rho_f u_f d_p}{\eta_f} \quad (B.1.2)$$

$$Sc = \frac{\eta_f}{\rho_f \mathcal{D}_{i,f}} \quad (B.1.3)$$

La masse volumique du fluide ρ_f a été obtenu à partir des masse volumiques des espèces pures ρ_i selon :

$$\rho_f \left[\frac{kg}{m^3} \right] = \frac{\sum_{i=1}^n \rho_i y_i V_i}{\sum_{i=1}^n y_i V_i} \quad (B.1.4)$$

Le volume de chaque espèce pure (d'où ρ_i est obtenu selon $V_i = m_i/\rho_i$) a été calculé en appliquant l'équation des gaz parfaits corrigée $PV_m = ZRT$ où Z a été estimé d'après le polynôme proposé par Soave-Redlich-Kwong (SOAVE, 1972) :

$$Z^3 - Z^2 + (-b^2 - b + a)Z - ab = 0 \quad (B.1.5)$$

Où

$$a = 0,42748 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha(T_r) \quad (B.1.6)$$

$$b = 0,08664 \frac{RT_c}{P_c} \quad (\text{B.1.7})$$

Et

$$\alpha(T_r) = (1 + m \cdot (1 - \sqrt{T_r}))^2 \quad (\text{B.1.8})$$

Avec :

$$m = 0,48 + 1,574\omega - 0,176\omega^2 \quad (\text{B.1.9})$$

$$\omega = -\frac{\ln\left(\frac{P_c}{0,01325}\right) + f^{(0)}\frac{T_b}{T_c}}{f^{(1)}\frac{T_b}{T_c}} \quad (\text{B.1.10})$$

$$f^{(0)}\frac{T_b}{T_c} = \frac{\left[-5,97616(1 - T_b/T_c) + 1,29874(1 - T_b/T_c)^{1,5} - 0,60394(1 - T_b/T_c)^{2,5} - 1,06841(1 - T_b/T_c)^5 \right]}{T_b/T_c} \quad (\text{B.1.11})$$

$$f^{(1)}\frac{T_b}{T_c} = \frac{\left[-5,03365(1 - T_b/T_c) + 1,11505(1 - T_b/T_c)^{1,5} - 5,41217(1 - T_b/T_c)^{2,5} - 7,46628(1 - T_b/T_c)^5 \right]}{T_b/T_c} \quad (\text{B.1.12})$$

Où ω représente le facteur acentrique et T_b la température normale d'ébullition. Leurs valeurs ont été obtenues à partir de tableaux disponibles dans POLING *et al.*, reproduits ci-dessous :

Tableau B.1 – Propriétés physiques des gaz purs

Espèce	\mathcal{M} [g/mol]	Θ [D]	T_c [K]	V_c [cm ³ /mol]	P_c [bar]	T_b [K]	Ξ
CO ₂	44,01	0	304,12	94,07	73,74	185	0
H ₂	2,02	0	32,98	64,20	12,93	20,27	0
CH ₃ OH	32,04	1,7	512,64	118	80,97	337,69	0,22
CO	28,01	0,12	132,85	93,10	34,94	81,66	0,10
H ₂ O	18,02	1,85	647,14	55,95	220,64	373,15	0,08
N ₂	28,01	0	126,20	90,10	33,98	77,35	0

Les propriétés réduites telles que T_r sont calculées à partir des propriétés critiques selon $T_r = T/T_c$. La viscosité du fluide η_f a été calculée d'après la méthode de REICHENBERG (1975) :

$$\eta_f [\mu Poise] = \sum_{i=1}^n K_i \left(1 + 2 \sum_{j=1}^{i-1} H_{ij} K_j + \sum_{j=1 \neq i}^n \sum_{k=1 \neq i}^n H_{ij} H_{ik} K_j K_k \right) \quad (B.1.13)$$

$$K_i = \frac{y_i \eta_i}{y_i + \eta_i \sum_{k=1 \neq i}^n y_k H_{ik} \left[3 + \left(2 \frac{\mathcal{M}_k}{\mathcal{M}_i} \right) \right]} \quad (B.1.14)$$

$$H_{ij} = H_{ji} = \left[\frac{\mathcal{M}_i \mathcal{M}_j}{32(\mathcal{M}_i + \mathcal{M}_j)^3} \right]^{0,5} (C_i + C_j)^2 \times U_i \quad (B.1.15)$$

$$C_i = \frac{\mathcal{M}_i^{0,25}}{(\eta_i U_i)^{0,5}} \quad (B.1.16)$$

$$U_i = \frac{[1 + 0,36 T_{rij} (T_{rij} - 1)]^{1/6} F_{Rij}}{T_{Rij}^{0,5}} \quad (B.1.17)$$

$$F_R = \frac{T_r^{3,5} + (10\Theta_r)^7}{T_r^{3,5} [1 + (10\Theta_r)^7]} \quad (B.1.18)$$

Les valeurs des variables ij ont été estimées par moyenne géométrique entre la valeur i et j . Par exemple, $T_{rij} = \frac{T}{\sqrt{T_{ci} T_{cj}}}$, etc. et Θ représente le moment dipolaire d'une espèce. Les viscosités des espèces pures ont été calculées selon la méthode de Chung (CHUNG *et al.*, 1988, 1984) :

$$\eta_i [\mu Poise] = 40,785 \frac{F_c (\mathcal{M}_i T)^{0,5}}{V_c^{2/3} \Omega_v} \quad (B.1.19)$$

Où

$$F_c = 1 - 0,2756\omega + 0,059035\Theta_r^4 + \Xi \quad (B.1.20)$$

$$\Omega_v = [A(T^*)^{-B}] + C[\exp(-DT^*)] + E[\exp(-FT^*)] \quad (B.1.21)$$

$$T^* = 1,2593T_r \quad (B.1.22)$$

Où Ξ est un facteur de correction appliqué aux espèces polaires et Ω_v représente l'intégrale de collision dont les valeurs des constantes sont $A = 1,16145$; $B = 0,14874$; $C = 0,52847$; $D = 0,77320$; $E = 2,16178$ et $F = 2,43787$. Finalement, le coefficient de diffusion moléculaire d'une espèce i dans le fluide a été obtenu avec la méthode de FAIRBANKS *et al.* (1950) :

$$\mathcal{D}_{i,f} \left[\frac{m^2}{s} \right] = \frac{1 - y_i}{\sum_{k \neq i} \frac{y_k}{\mathcal{D}_{i,k}}} \quad (\text{B.1.23})$$

Où les coefficients de diffusion moléculaire des espèces pures ont été obtenu avec la méthode de FULLER *et al.* (1966) :

$$\mathcal{D}_{i,j} \left[\frac{m^2}{s} \right] = 1 \cdot 10^{-4} \times \frac{0,00143 T^{1,75}}{\mathcal{M}_{ij}^{0,5} [(\sum_v)_i^{1/3} + (\sum_v)_j^{1/3}]^2} \quad (\text{B.1.24})$$

Avec

$$\mathcal{M}_{ij} = \frac{2}{\frac{1}{\mathcal{M}_i} + \frac{1}{\mathcal{M}_j}} \quad (\text{B.1.25})$$

Où \sum_v représente la somme des volumes atomiques de diffusion de chaque espèce : C = 15,9; H = 2,3; O = 6,1 et N = 4,5.

B.2 Coefficient de transfert de chaleur fluide-solide et conductivité thermique

Pour le calcul du coefficient de transfert de chaleur local fluide-solide h_f (TRAMBOUZE *et al.*, 2004) :

$$h_f \left[\frac{W}{m^2 \cdot K} \right] = \frac{0,36}{1 - \phi} (u_f \rho_f C_{p_f}) Re_p^{-0,36} Pr^{-0,67} \quad (\text{B.2.1})$$

$$Pr = \frac{\eta_f C_{p_f}}{\kappa_f} \quad (\text{B.2.2})$$

La capacité thermique du fluide a été calculée à partir des capacités thermiques des espèces pures en assumant un mélange idéal selon :

$$C_{p_f}(T) \left[\frac{J}{kg \cdot K} \right] = \sum_{i=1}^n Y_i C_{p_i}(T) \quad (\text{B.2.3})$$

Où Y_i représente les fractions massiques des espèces et les capacités thermiques des espèces pures ont été estimées en utilisant l'équation suivante :

$$C_{p_i}(T) \left[\frac{J}{mol \cdot K} \right] = a_i + b_i T + c_i T^2 + d_i T^3 + e_i T^4 \quad (\text{B.2.4})$$

Où les valeurs des constantes ont été obtenues à partir des tableaux du NIST (ALLISON, 1996), reproduites ci-dessous :

Tableau B.2 – Constantes des capacités thermiques des espèces pures

Espèce	a	b [$\cdot 10^3$]	c [$\cdot 10^5$]	d [$\cdot 10^8$]	e [$\cdot 10^{11}$]
CO ₂	3,2591	1,356	1,502	-2,374	1,056
H ₂	2,883	3,681	-0,772	0,692	-0,213
CH ₃ OH	3,164	10,422	1,179	-2.650	1.222
CO	3,912	-3.913	1.182	-1.302	0.515
H ₂ O	4.395	-4.186	1.405	-1.564	0.632
N ₂	3.539	-0.261	0.007	0.157	-0.099

La conductivité thermique du fluide κ_f a été calculée à partir de celle des espèces pures κ_i selon la corrélation de Wassiljewa (POLING *et al.*, 2000) :

$$\kappa_f \left[\frac{W}{m \cdot K} \right] = \sum_{i=1}^n \frac{y_i \kappa_i}{\sum_{i=1}^n y_j A_{ij}} \quad (\text{B.2.5})$$

Où A_{ij} est la fonction de SAKSENA *et al.* (1967) :

$$A_{ij} = \frac{g \left[1 + \left(\frac{\eta_i}{\eta_j} \right)^{0,5} \left(\frac{\mathcal{M}_i}{\mathcal{M}_j} \right)^{0,25} \right]^2}{\left[8 \left(1 + \frac{\mathcal{M}_i}{\mathcal{M}_j} \right)^{0,5} \right]^{0,5}} \quad (\text{B.2.6})$$

Avec $g = 0,96$. Les conductivités thermiques des espèces pures ont été estimées à partir de la méthode de CHUNG *et al.* :

$$\kappa_i \left[\frac{W}{m \cdot K} \right] = 3,75 \frac{\Psi \eta_i}{R \mathcal{M}_i} \quad (\text{B.2.7})$$

Où

$$\Psi = 1 + \alpha \left(\frac{0,215 + 0,28288\alpha - 1,061\beta + 0,26665\gamma}{0,6366 + \beta\gamma + 1,061\alpha\beta} \right) \quad (\text{B.2.8})$$

Et

$$\alpha = \frac{C_p - R}{R} - \frac{3}{2} \quad (\text{B.2.9})$$

$$\beta = 0,7862 - 0,7109\omega + 1,3168\omega^2 \quad (\text{B.2.10})$$

$$\gamma = 2 + 10,5T_r^2 \quad (\text{B.2.11})$$

Annexe C

Résultats des modélisations sous ASPEN

Dans cette section et uniquement dans cette section les tableaux présentés sont légendés en dessous au lieu d'au-dessus.

L [m]	CO ₂	CO	CH ₃ OH	H ₂ O	H ₂	N ₂
0	0.2250	0.0000	0.0000	0.0000	0.6750	0.1000
0.056	0.2200	0.0039	0.0020	0.0059	0.6678	0.1004
0.112	0.2151	0.0076	0.0041	0.0117	0.6606	0.1008
0.168	0.2105	0.0112	0.0061	0.0173	0.6538	0.1012
0.224	0.2062	0.0144	0.0081	0.0225	0.6473	0.1016
0.28	0.2023	0.0172	0.0100	0.0272	0.6413	0.1020
0.336	0.1989	0.0197	0.0117	0.0314	0.6360	0.1023
0.392	0.1960	0.0216	0.0134	0.0350	0.6313	0.1027
0.448	0.1937	0.0231	0.0149	0.0380	0.6273	0.1030
0.504	0.1918	0.0243	0.0162	0.0405	0.6240	0.1032
0.56	0.1904	0.0250	0.0174	0.0424	0.6212	0.1035
0.616	0.1893	0.0255	0.0184	0.0440	0.6191	0.1037
0.672	0.1885	0.0258	0.0193	0.0452	0.6173	0.1039
0.728	0.1880	0.0260	0.0201	0.0461	0.6159	0.1040
0.784	0.1876	0.0260	0.0208	0.0467	0.6147	0.1042
0.84	0.1873	0.0259	0.0214	0.0473	0.6138	0.1043
0.896	0.1872	0.0258	0.0219	0.0477	0.6131	0.1044
0.952	0.1870	0.0257	0.0223	0.0480	0.6125	0.1045
1.008	0.1870	0.0255	0.0227	0.0483	0.6120	0.1045
1.064	0.1869	0.0254	0.0231	0.0485	0.6115	0.1046
1.12	0.1869	0.0253	0.0234	0.0487	0.6111	0.1047
1.176	0.1869	0.0251	0.0237	0.0488	0.6108	0.1047
1.232	0.1869	0.0250	0.0239	0.0489	0.6105	0.1048

1.288	0.1869	0.0249	0.0241	0.0490	0.6103	0.1048
1.344	0.1869	0.0247	0.0243	0.0491	0.6101	0.1049
1.4	0.1869	0.0246	0.0245	0.0491	0.6099	0.1049
1.456	0.1869	0.0245	0.0247	0.0492	0.6098	0.1049
1.512	0.1869	0.0244	0.0248	0.0493	0.6096	0.1050
1.568	0.1869	0.0243	0.0250	0.0493	0.6095	0.1050
1.624	0.1870	0.0243	0.0251	0.0493	0.6094	0.1050
1.68	0.1870	0.0242	0.0252	0.0494	0.6093	0.1050
1.736	0.1870	0.0241	0.0253	0.0494	0.6092	0.1051
1.792	0.1870	0.0241	0.0254	0.0494	0.6091	0.1051
1.848	0.1870	0.0240	0.0254	0.0494	0.6090	0.1051
1.904	0.1870	0.0240	0.0255	0.0495	0.6090	0.1051
1.96	0.1870	0.0239	0.0256	0.0495	0.6089	0.1051
2.016	0.1870	0.0239	0.0256	0.0495	0.6089	0.1051
2.072	0.1870	0.0238	0.0257	0.0495	0.6088	0.1051
2.128	0.1870	0.0238	0.0257	0.0495	0.6088	0.1051
2.184	0.1870	0.0238	0.0257	0.0495	0.6087	0.1051
2.24	0.1871	0.0238	0.0258	0.0495	0.6087	0.1052
2.296	0.1871	0.0237	0.0258	0.0496	0.6087	0.1052
2.352	0.1871	0.0237	0.0258	0.0496	0.6086	0.1052
2.408	0.1871	0.0237	0.0259	0.0496	0.6086	0.1052
2.464	0.1871	0.0237	0.0259	0.0496	0.6086	0.1052
2.52	0.1871	0.0237	0.0259	0.0496	0.6086	0.1052
2.576	0.1871	0.0237	0.0259	0.0496	0.6086	0.1052
2.632	0.1871	0.0236	0.0259	0.0496	0.6085	0.1052
2.688	0.1871	0.0236	0.0260	0.0496	0.6085	0.1052
2.744	0.1871	0.0236	0.0260	0.0496	0.6085	0.1052
2.8	0.1871	0.0236	0.0260	0.0496	0.6085	0.1052

Tableau C.1 – Profil des fractions molaires des espèces au long du réacteur, cas a)

L [m]	CO ₂	CO	CH ₃ OH	H ₂ O	H ₂	N ₂
0.0000	0.1500	0.0268	0.0022	0.0006	0.5616	0.2589
0.0560	0.1452	0.0302	0.0044	0.0060	0.5542	0.2600
0.1120	0.1411	0.0328	0.0066	0.0107	0.5476	0.2611
0.1680	0.1379	0.0347	0.0087	0.0146	0.5419	0.2622
0.2240	0.1356	0.0359	0.0105	0.0175	0.5374	0.2632

0.2800	0.1339	0.0364	0.0122	0.0196	0.5339	0.2640
0.3360	0.1329	0.0366	0.0136	0.0211	0.5312	0.2647
0.3920	0.1323	0.0364	0.0148	0.0220	0.5291	0.2653
0.4480	0.1319	0.0361	0.0158	0.0227	0.5276	0.2659
0.5040	0.1318	0.0357	0.0167	0.0231	0.5264	0.2663
0.5600	0.1318	0.0352	0.0175	0.0234	0.5255	0.2667
0.6160	0.1318	0.0347	0.0181	0.0235	0.5247	0.2671
0.6720	0.1319	0.0343	0.0187	0.0237	0.5241	0.2674
0.7280	0.1319	0.0339	0.0193	0.0237	0.5235	0.2677
0.7840	0.1320	0.0335	0.0197	0.0238	0.5231	0.2679
0.8400	0.1321	0.0331	0.0202	0.0238	0.5227	0.2681
0.8960	0.1322	0.0328	0.0205	0.0238	0.5223	0.2683
0.9520	0.1323	0.0325	0.0209	0.0239	0.5220	0.2685
1.0080	0.1324	0.0322	0.0212	0.0239	0.5217	0.2687
1.0640	0.1324	0.0319	0.0215	0.0239	0.5215	0.2688
1.1200	0.1325	0.0317	0.0217	0.0239	0.5213	0.2689
1.1760	0.1326	0.0315	0.0219	0.0239	0.5211	0.2690
1.2320	0.1326	0.0313	0.0221	0.0239	0.5209	0.2691
1.2880	0.1327	0.0312	0.0223	0.0239	0.5207	0.2692
1.3440	0.1327	0.0310	0.0225	0.0239	0.5206	0.2693
1.4000	0.1328	0.0309	0.0226	0.0239	0.5204	0.2694
1.4560	0.1328	0.0308	0.0228	0.0239	0.5203	0.2695
1.5120	0.1328	0.0306	0.0229	0.0239	0.5202	0.2695
1.5680	0.1329	0.0305	0.0230	0.0239	0.5201	0.2696
1.6240	0.1329	0.0305	0.0231	0.0239	0.5200	0.2696
1.6800	0.1329	0.0304	0.0232	0.0239	0.5199	0.2697
1.7360	0.1329	0.0303	0.0232	0.0239	0.5199	0.2697
1.7920	0.1329	0.0302	0.0233	0.0239	0.5198	0.2698
1.8480	0.1330	0.0302	0.0234	0.0239	0.5197	0.2698
1.9040	0.1330	0.0301	0.0234	0.0239	0.5197	0.2698
1.9600	0.1330	0.0301	0.0235	0.0239	0.5196	0.2698
2.0160	0.1330	0.0300	0.0235	0.0239	0.5196	0.2699
2.0720	0.1330	0.0300	0.0236	0.0239	0.5196	0.2699
2.1280	0.1330	0.0300	0.0236	0.0239	0.5195	0.2699
2.1840	0.1330	0.0299	0.0237	0.0239	0.5195	0.2699
2.2400	0.1330	0.0299	0.0237	0.0239	0.5195	0.2700
2.2960	0.1331	0.0299	0.0237	0.0240	0.5194	0.2700

2.3520	0.1331	0.0298	0.0238	0.0240	0.5194	0.2700
2.4080	0.1331	0.0298	0.0238	0.0240	0.5194	0.2700
2.4640	0.1331	0.0298	0.0238	0.0240	0.5194	0.2700
2.5200	0.1331	0.0298	0.0238	0.0240	0.5194	0.2700
2.5760	0.1331	0.0298	0.0238	0.0240	0.5193	0.2700
2.6320	0.1331	0.0297	0.0239	0.0240	0.5193	0.2700
2.6880	0.1331	0.0297	0.0239	0.0240	0.5193	0.2700
2.7440	0.1331	0.0297	0.0239	0.0240	0.5193	0.2700
2.8000	0.1331	0.0297	0.0239	0.0240	0.5193	0.2701

Tableau C.2 – Profil des fractions molaires des espèces au long du réacteur, cas b)

L [m]	CO ₂	CO	CH ₃ OH	H ₂ O	H ₂	N ₂
0.0000	0.1469	0.0263	0.0022	0.0006	0.5658	0.2582
0.0560	0.1371	0.0338	0.0059	0.0115	0.5517	0.2601
0.1120	0.1335	0.0359	0.0082	0.0157	0.5454	0.2613
0.1680	0.1313	0.0368	0.0101	0.0185	0.5411	0.2623
0.2240	0.1300	0.0371	0.0117	0.0203	0.5378	0.2631
0.2800	0.1291	0.0370	0.0132	0.0215	0.5353	0.2639
0.3360	0.1287	0.0366	0.0144	0.0224	0.5334	0.2645
0.3920	0.1285	0.0362	0.0154	0.0229	0.5320	0.2651
0.4480	0.1284	0.0356	0.0164	0.0232	0.5308	0.2655
0.5040	0.1284	0.0351	0.0172	0.0235	0.5299	0.2660
0.5600	0.1285	0.0346	0.0179	0.0236	0.5292	0.2663
0.6160	0.1286	0.0341	0.0185	0.0237	0.5285	0.2666
0.6720	0.1287	0.0336	0.0191	0.0238	0.5280	0.2669
0.7280	0.1288	0.0332	0.0196	0.0238	0.5275	0.2672
0.7840	0.1289	0.0328	0.0200	0.0238	0.5271	0.2674
0.8400	0.1290	0.0324	0.0204	0.0239	0.5267	0.2676
0.8960	0.1291	0.0321	0.0208	0.0239	0.5264	0.2678
0.9520	0.1291	0.0318	0.0211	0.0239	0.5261	0.2680
1.0080	0.1292	0.0316	0.0214	0.0239	0.5259	0.2681
1.0640	0.1293	0.0313	0.0216	0.0239	0.5256	0.2682
1.1200	0.1293	0.0311	0.0219	0.0239	0.5254	0.2684
1.1760	0.1294	0.0309	0.0221	0.0239	0.5252	0.2685
1.2320	0.1295	0.0307	0.0223	0.0239	0.5250	0.2686
1.2880	0.1295	0.0306	0.0224	0.0239	0.5249	0.2687

1.3440	0.1295	0.0304	0.0226	0.0239	0.5248	0.2687
1.4000	0.1296	0.0303	0.0227	0.0239	0.5246	0.2688
1.4560	0.1296	0.0302	0.0229	0.0239	0.5245	0.2689
1.5120	0.1296	0.0301	0.0230	0.0239	0.5244	0.2689
1.5680	0.1297	0.0300	0.0231	0.0239	0.5243	0.2690
1.6240	0.1297	0.0299	0.0232	0.0239	0.5242	0.2690
1.6800	0.1297	0.0298	0.0233	0.0239	0.5242	0.2691
1.7360	0.1297	0.0298	0.0233	0.0239	0.5241	0.2691
1.7920	0.1298	0.0297	0.0234	0.0239	0.5240	0.2692
1.8480	0.1298	0.0296	0.0235	0.0239	0.5240	0.2692
1.9040	0.1298	0.0296	0.0235	0.0239	0.5239	0.2692
1.9600	0.1298	0.0295	0.0236	0.0239	0.5239	0.2692
2.0160	0.1298	0.0295	0.0236	0.0239	0.5239	0.2693
2.0720	0.1298	0.0295	0.0237	0.0240	0.5238	0.2693
2.1280	0.1298	0.0294	0.0237	0.0240	0.5238	0.2693
2.1840	0.1298	0.0294	0.0237	0.0240	0.5238	0.2693
2.2400	0.1299	0.0294	0.0238	0.0240	0.5237	0.2693
2.2960	0.1299	0.0294	0.0238	0.0240	0.5237	0.2693
2.3520	0.1299	0.0293	0.0238	0.0240	0.5237	0.2694
2.4080	0.1299	0.0293	0.0238	0.0240	0.5237	0.2694
2.4640	0.1299	0.0293	0.0238	0.0240	0.5237	0.2694
2.5200	0.1299	0.0293	0.0239	0.0240	0.5236	0.2694
2.5760	0.1299	0.0293	0.0239	0.0240	0.5236	0.2694
2.6320	0.1299	0.0293	0.0239	0.0240	0.5236	0.2694
2.6880	0.1299	0.0292	0.0239	0.0240	0.5236	0.2694
2.7440	0.1299	0.0292	0.0239	0.0240	0.5236	0.2694
2.8000	0.1299	0.0292	0.0239	0.0240	0.5236	0.2694

Tableau C.3 – Profil des fractions molaires des espèces au long du réacteur, cas c)

Annexe D

Résultats des modélisations de Debye

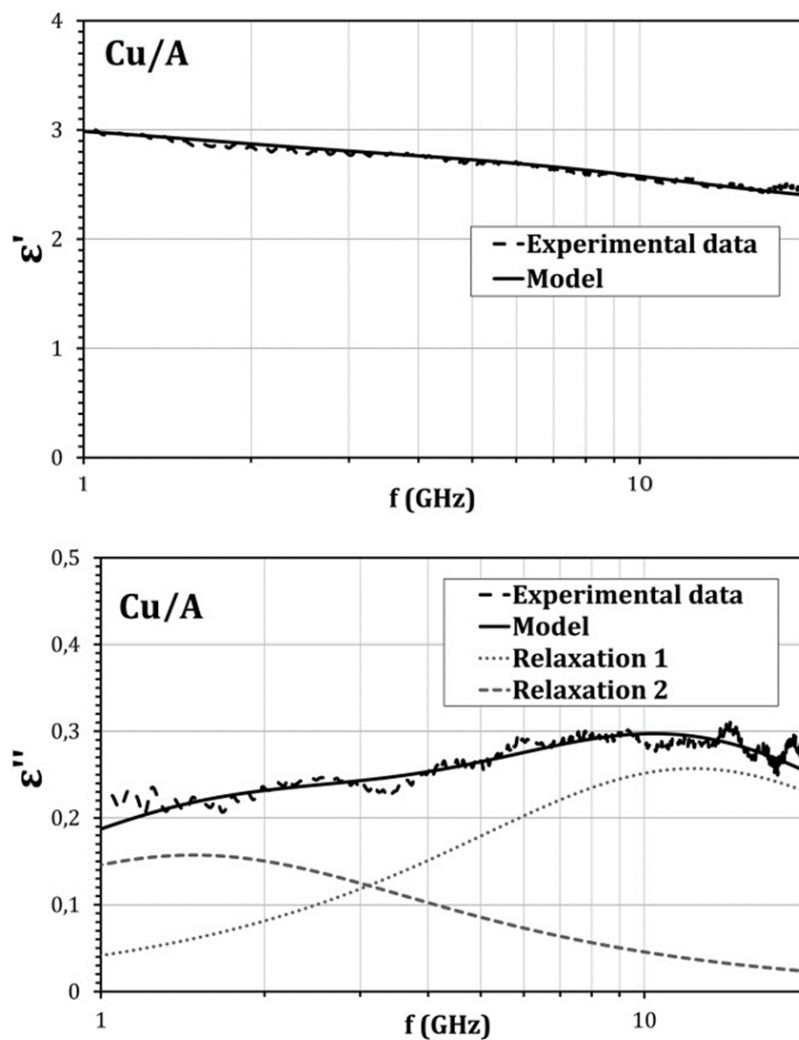


FIGURE D.1 – Modélisation de la partie réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique du Cu/A

Tableau D.1 – Paramètres obtenus pour le Cu/A à l'aide du modèle de permittivité complexe de Debye

Catalyseur	Paramètres du modèle					
	ϵ_{∞}	ϵ_{stat_1}	ϵ_{stat_2}	f_1 [GHz]	f_2 [GHz]	σ [S/m]
A	2,36	3,11	2,88	11,3	1,2	0
Cu/A	2,26	2,79	2,62	12,1	1,0	0

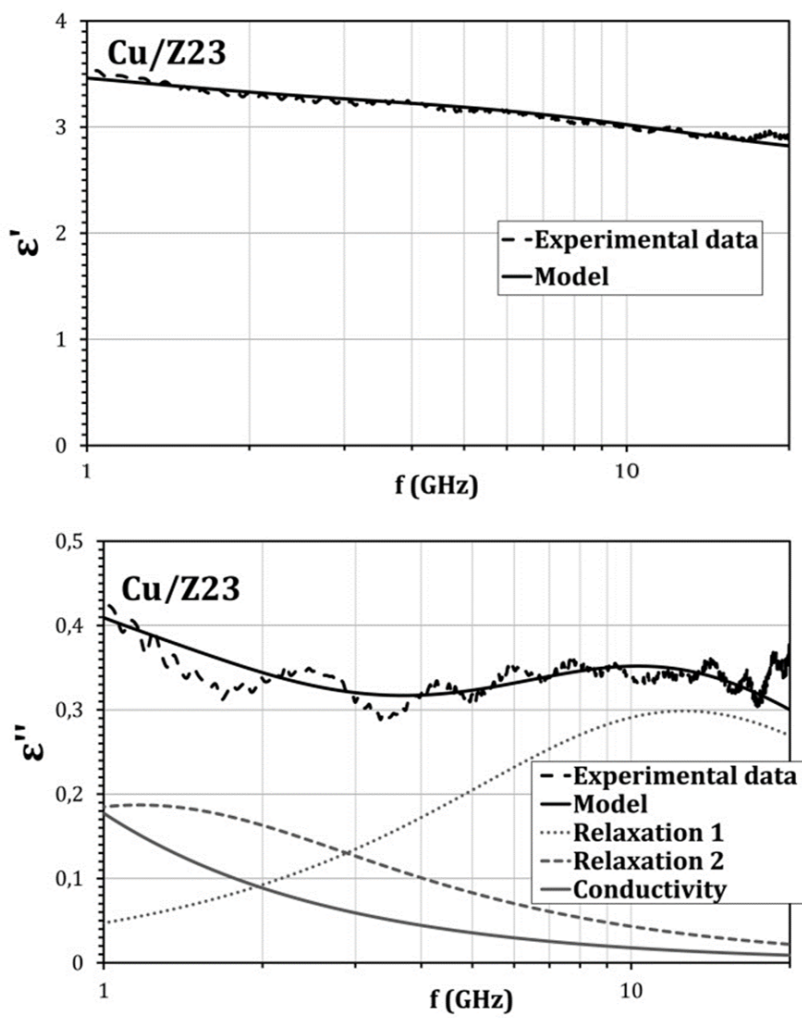


FIGURE D.2 – Modélisation de la partie réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique du Cu/Z23

Tableau D.2 – Paramètres obtenus pour le Cu/Z23 à l'aide du modèle de permittivité complexe de Debye

Catalyseur	Paramètres du modèle					
	ϵ_{∞}	ϵ_{stat_1}	ϵ_{stat_2}	f_1 [GHz]	f_2 [GHz]	σ [S/m]
Z23	2,46	3,13	2,79	12,3	1,4	$7,1 \cdot 10^{-3}$
Cu/Z23	2,65	3,25	3,03	12,6	1,2	$9,9 \cdot 10^{-3}$

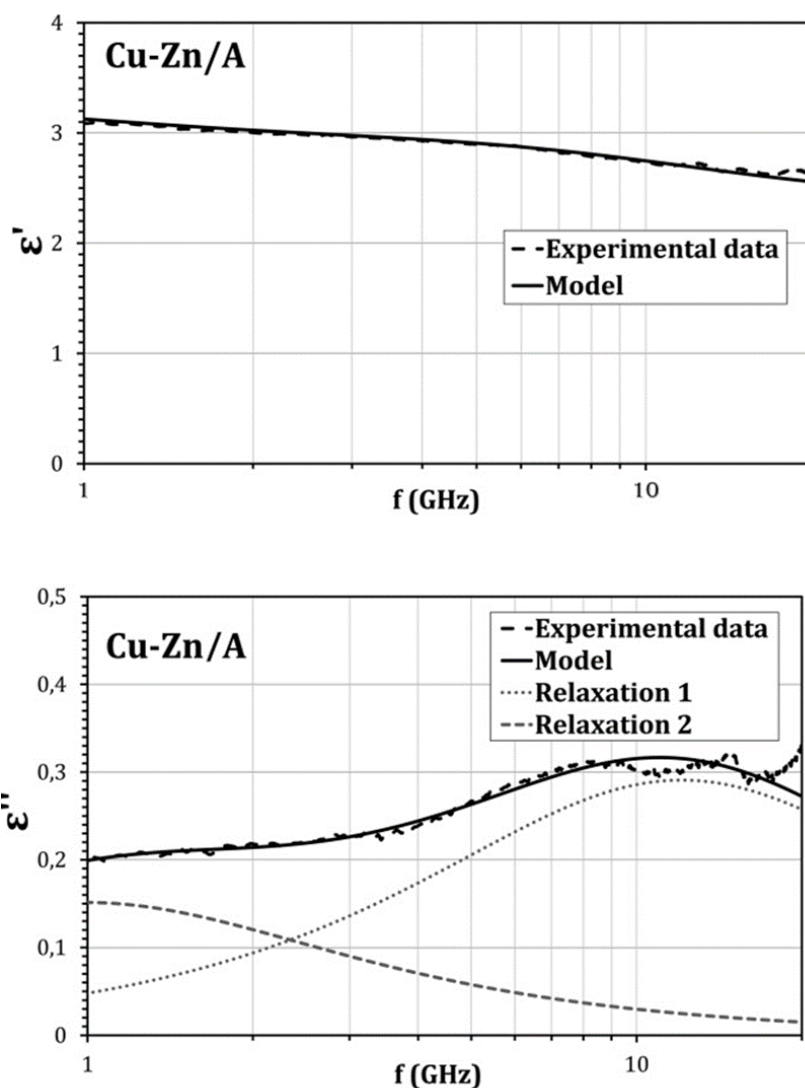


FIGURE D.3 – Modélisation de la partie réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique du CuZn/A en fonction de la fréquence

Tableau D.3 – Paramètres obtenus pour les catalyseurs supportés sur de l'alumine à l'aide du modèle de permittivité complexe de Debye

Catalyseur	Paramètres du modèle					
	ϵ_{∞}	ϵ_{stat_1}	ϵ_{stat_2}	f_1 [GHz]	f_2 [GHz]	σ [S/m]
A	2,36	3,11	2,88	11,3	1,2	0
Cu/A	2,26	2,79	2,62	12,1	1,0	0
CuZn/A	2,40	2,99	2,75	12,0	1,0	0

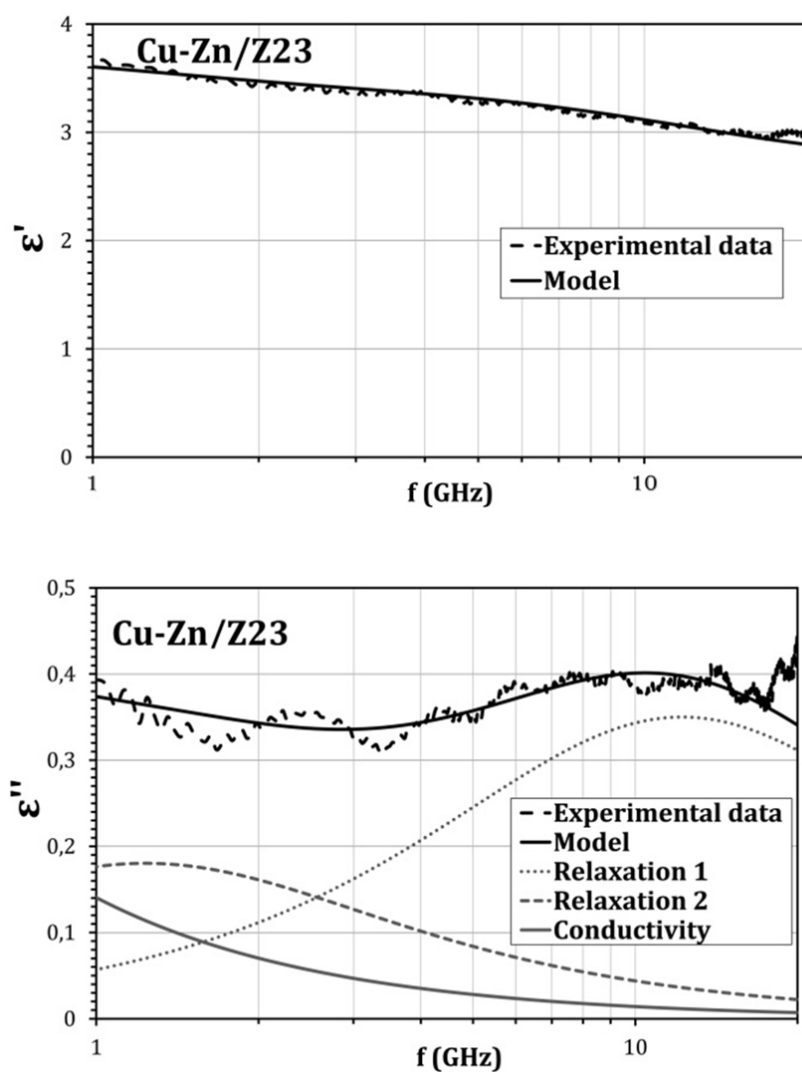


FIGURE D.4 – Modélisation de la partie réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique du CuZn/A en fonction de la fréquence

Tableau D.4 – Paramètres obtenus pour les catalyseurs supportés sur la Z23 à l'aide du modèle de permittivité complexe de Debye

Catalyseur	Paramètres du modèle					
	ϵ_{∞}	ϵ_{stat_1}	ϵ_{stat_2}	f_1 [GHz]	f_2 [GHz]	σ [S/m]
Z23	2,44	3,10	2,79	12,3	1,4	$7,1 \cdot 10^{-3}$
Cu/Z23	2,63	3,24	3,13	12,6	1,2	$9,9 \cdot 10^{-3}$
CuZn/Z23	2,69	3,39	3,05	12,2	1,2	$7,8 \cdot 10^{-3}$