



**Direct carboxylation of methanol into dimethyl
carbonate over ceria/zirconia catalysts:
structure-activity relationship, mechanistic and kinetic
study**

Cécile Daniel

► **To cite this version:**

Cécile Daniel. Direct carboxylation of methanol into dimethyl carbonate over ceria/zirconia catalysts: structure-activity relationship, mechanistic and kinetic study. Catalyse. Université Claude Bernard Lyon 1, 2017. Français. NNT: . tel-02860259

HAL Id: tel-02860259

<https://hal.science/tel-02860259>

Submitted on 9 Jun 2020

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.



N°d'ordre NNT : [2017LYSE1022](#)

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON

opérée au sein de

l'Université Claude Bernard Lyon 1

Ecole Doctorale Chimie, Procédés, Environnement

Spécialité de doctorat : Chimie

Soutenue publiquement le 27/01/2017, par :

Cécile Daniel

Synthèse du carbonate de diméthyle par carboxylation du méthanol catalysée par des oxydes mixtes de cérium et de zirconium : relation structure-activité, étude mécanistique et cinétique.

Devant le jury composé de :

Aresta, Michele	Professeur	Université de Bari, Italie	Rapporteur
Granger, Pascal	Professeur	Université de Lille 1	Rapporteur
Harle, Virginie	Docteur	Solvay	Examinatrice
Bianchi, Daniel	Professeur	Université Lyon1	Examineur
Quadrelli, Elsje A.	Directrice de Recherche	Université Lyon1, C2P2	Examinatrice
Schuurman, Yves	Directeur de Recherche	Université Lyon1, Ircelyon	Directeur de Thèse
Farrusseng, David	Directeur de Recherches	Université Lyon1, Ircelyon	Co-Directeur de Thèse

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

Président de l'Université

Président du Conseil Académique

Vice-président du Conseil d'Administration

Vice-président du Conseil Formation et Vie Universitaire

Vice-président de la Commission Recherche

Directeur Général des Services

M. le Professeur Frédéric FLEURY

M. le Professeur Hamda BEN HADID

M. le Professeur Didier REVEL

M. le Professeur Philippe CHEVALIER

M. Fabrice VALLÉE

M. Alain HELLEU

COMPOSANTES SANTE

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard

Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles Mérieux

Faculté d'Odontologie

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation

Département de formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine

Directeur : M. le Professeur J. ETIENNE

Directeur : Mme la Professeure C. BURILLON

Directeur : M. le Professeur D. BOURGEOIS

Directeur : Mme la Professeure C. VINCIGUERRA

Directeur : M. le Professeur Y. MATILLON

Directeur : Mme la Professeure A-M. SCHOTT

COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Faculté des Sciences et Technologies

Département Biologie

Département Chimie Biochimie

Département GEP

Département Informatique

Département Mathématiques

Département Mécanique

Département Physique

UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives

Observatoire des Sciences de l'Univers de Lyon

Polytech Lyon

Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique

Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1

Ecole Supérieure du Professorat et de l'Education

Institut de Science Financière et d'Assurances

Directeur : M. F. DE MARCHI

Directeur : M. le Professeur F. THEVENARD

Directeur : Mme C. FELIX

Directeur : M. Hassan HAMMOURI

Directeur : M. le Professeur S. AKKOUCHE

Directeur : M. le Professeur G. TOMANOV

Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID

Directeur : M. le Professeur J-C PLENET

Directeur : M. Y. VANPOULLE

Directeur : M. B. GUIDERDONI

Directeur : M. le Professeur E. PERRIN

Directeur : M. G. PIGNAULT

Directeur : M. le Professeur C. VITON

Directeur : M. le Professeur A. MOUGNIOTTE

Directeur : M. N. LEBOISNE

RESUME

Synthèse du carbonate de diméthyle par carboxylation du méthanol catalysée par des oxydes mixtes de cérium et de zirconium : relation structure–activité, étude mécanistique et cinétique.

Résumé:

Le carbonate de diméthyle (DMC) est utilisé comme intermédiaire en chimie des polymères. Actuellement, la production industrielle du DMC met en jeu un procédé polluant et dangereux. En revanche, la synthèse du DMC à partir de méthanol et de CO₂ est un procédé « vert ». Cependant, la thermodynamique de la réaction est très défavorable, se traduisant par une conversion inférieure à 1%. L'objectif de cette thèse est de développer et d'étudier des catalyseurs très actifs qui, couplés à un réacteur membranaire, permettraient d'augmenter le rendement et l'activité. Ce manuscrit couvre plusieurs aspects : i) une étude de criblage de catalyseurs, ii) une étude de type structure-activité sur des séries de catalyseurs, basée sur des caractérisations structurales, texturales et de surface, iii) une étude mécanistique et iv) une étude cinétique. Un protocole de mesure d'activité adapté aux faibles conversions est développé. Le criblage catalytique met en évidence l'activité des solutions solides de cériine-zircone (CZ). Les CZ préparées par pyrolyse de flamme sont un ordre de grandeur plus actives que les CZ préparées par coprécipitation. De façon surprenante, il n'est pas possible a priori de distinguer des catalyseurs très actifs et peu actifs à partir de leurs caractéristiques structurales et texturales. Cependant, on observe que l'activité est corrélée à la densité et à la nature des espèces de surfaces méthoxides et carbonates. Le mécanisme réactionnel de l'état de l'art est affiné grâce à des mesures d'échanges isotopiques et de DRIFT. L'étude cinétique intègre des corrections thermodynamiques de l'équilibre de phases du binaire MeOH-CO₂ qui constitue un liquide expansé.

Mots clés : cériine zircone, diméthyle carbonate, cinétique, relation structure-activité, pyrolyse de flamme, méthanol, CO₂, caractérisation

Direct carboxylation of methanol into dimethyl carbonate over ceria/zirconia catalysts: structure-activity relationship, mechanistic and kinetic study

Abstract:

Dimethylcarbonate (DMC) is used in polymer synthesis as well as a fuel additive and solvent. The current industrial DMC production is a polluting and hazardous process. On the other hand, the direct carboxylation of methanol with CO₂ is a green route to DMC. However, this reaction is highly limited by thermodynamics, limiting the conversion to less than 1%. The integration of a catalyst in a catalytic membrane reactor for water and DMC removal, would shift the equilibrium conversion thereby improving the DMC yield. The aim of this thesis is to develop and study highly active catalysts for DMC synthesis. This manuscript covers: (i) catalyst screening (ii) a structure-activity relationship study (iii) a mechanistic approach and (iv) a kinetic study. A protocol to measure the activity at low conversion has been developed. Catalyst screening evidenced solid solutions of ceria/zirconia (CZ) as the most active and selective. Flame sprayed pyrolysis ceria/zirconia are one order of magnitude more active than coprecipitated CZ. Interestingly, structural and textural features like crystalline and porous structure were similar regardless of the activity. Nevertheless, the activity could be correlated to the nature and the density of the methoxides and carbonates surface species. The mechanism was refined by isotopic exchange and DRIFT experiments. A kinetic study was performed in a batch reactor that integrated the physical equilibria of the gas-expanded reacting mixture.

Key words: ceria zirconia, dimethylcarbonate, kinetics, structure-activity relationship, flame spray pyrolysis, methanol, CO₂, characterization

Je dédie cette thèse à mes parents qui m'ont toujours apporté un soutien inconditionnel quelque soit la nature de mes projets.

Remerciements

Je remercie tout d'abord Michel Lacroix et Catherine Pinel à la tête du laboratoire pour avoir encouragé ma démarche en m'autorisant à réaliser cette thèse entre 2011 et 2016, tout en conservant ma fonction d'Ingénieur de Recherches dans l'équipe Ingénierie.

Je remercie les Pr Pascal Granger et Michele Aresta d'avoir accepté d'évaluer ce travail, ainsi que les autres examinateurs A.Elsje Quadrelli, Virginie Harle et Daniel Bianchi d'avoir accepté de participer à mon jury de thèse.

Je souhaite ici exprimer le plaisir que j'éprouve à venir travailler tous les jours dans l'équipe Ingénierie d'IRCELYON : l'excellente ambiance générale et le savoir-vivre des permanents y sont pour beaucoup. C'est également la dynamique et l'originalité des projets menés par cette équipe qui m'ont donné l'envie de réaliser une thèse. Merci donc à Claude de m'avoir donné ma chance dans cette équipe sur un poste d'IE en ...2001.

Un grand merci à mes deux « boss » David et Yves qui ont encadré cette thèse avec bonne humeur. L'autonomie scientifique qu'ils m'ont laissée m'a permis de « grandir » un peu.

J'adresse également ma reconnaissance aux personnels des Services Scientifiques et Techniques, qui ont répondu à toutes mes demandes et à mes nombreuses questions. Cette étude n'aurait pas pu être réalisée sans leur contribution et aide.

Ce travail a été réalisé également avec le support de stagiaires DUT ou Ingénieur que j'ai formés. Je remercie en particulier Bastien pour sa motivation sans faille.

Les encouragements de Jérôme C. m'ont permis de mener à bien le travail de rédaction grâce à une formule magique quotidienne que je tairais.

Que les « Geeks » patients que sont Florian et Emmanuel me pardonnent pour mes questions idiotes, l'informatique n'est pas une passion chez moi mais un outil. « Faut q'ça marche... »

J'encourage vivement Marion qui s'est également lancée dans la grande aventure de la thèse !

J'adresse finalement mes pensées à Jérôme qui a tenu le choc durant cette thèse en opposant à ma mauvaise humeur sporadique son flegme. Il m'a efficacement soutenue dans ce projet (malgré un sens de l'organisation un peu.....différent du mien) en s'occupant de Juliette (2011) et de Thomas (2014).

Table des matières

Abréviations.....	6
Notations	7
Introduction générale.....	11
1 Etat de l'art.....	17
1.1 Les carbonates organiques	17
1.2 Le carbonate de diméthyle (DMC).....	20
1.2.1 Propriétés physico chimiques et toxicité.....	20
1.2.2 Applications et débouchés	21
1.2.3 Procédés de production du dimethyl carbonate conventionnels.....	24
1.2.4 Procédés alternatifs.....	26
1.2.5 Avantages et désavantages des voies de synthèse	28
1.3 Carboxylation du méthanol en carbonate de diméthyle.....	29
1.3.1 Introduction	29
1.3.2 Limitations thermodynamiques	30
1.3.3 Catalyseurs homogènes.....	31
1.3.4 Catalyseurs hétérogènes	34
1.3.5 Mécanisme réactionnel	43
1.3.6 Intensification du procédé.....	47
1.3.7 Sélectivité et réactions parallèles.....	51
1.4 Conclusions	51
1.5 Objectifs et stratégie de la thèse	52
1.5.1 Contexte : projet européen CARENA.....	52
1.5.2 Objectifs et structure de la thèse	54
2 Techniques expérimentales	65
2.1 Méthode de préparation des catalyseurs.....	65
2.1.1 Coprécipitation (CP).....	65
2.1.2 Pyrolyse de flamme (FSP)	66
2.1.3 Traitement thermique des catalyseurs coprécipités.....	67
2.2 Caractérisation des catalyseurs	67
2.2.1 Analyse texturale	67

Table des matières

2.2.2	Composition chimique : spectroscopie d'émission atomique par couplage à plasma inductif (ICP)	68
2.2.3	Analyses structurales.....	68
2.2.4	Désorption en température programmée de molécules sondes.....	70
2.2.5	Infra rouge en transmission : dosage d'acidité à la pyridine.....	71
2.2.6	Analyse de surface par Spectrométrie de photoélectrons induite par rayons X (XPS)	71
2.2.7	Caractérisation des espèces adsorbées par Réflexion Diffuse Infrarouge (DRIFT)	72
2.3	Evaluation des performances catalytiques.....	73
2.3.1	Réactifs : CO ₂ et méthanol.....	73
2.3.2	Quantification des produits : carbonate de diméthyle et eau	75
2.3.3	Criblage de catalyseurs en autoclave fermé.....	76
2.3.4	Etude cinétique en réacteur agité semi continu	77
2.4	Caractérisation du réacteur agité	81
2.4.1	Maquette froide	81
2.4.2	Transfert externe gaz-liquide	83
2.4.3	Transfert de masse externe liquide-solide	83
2.4.4	Transfert de masse interne.....	84
2.4.5	Vérification expérimentale	85
2.4.6	Exploitation des tests catalytiques	86
2.5	Equilibre liquide-vapeur et volume de phase liquide	86
2.5.1	Rappel sur les diagrammes binaires liquide-vapeur idéaux.....	86
2.5.2	Diagramme binaire du mélange non idéal méthanol-CO ₂	89
2.5.3	Calcul des concentrations en méthanol et CO ₂ et du volume de phase liquide dans le réacteur.....	92
3	Criblage de catalyseurs.....	101
3.1	Développement d'une méthode d'évaluation de l'activité des catalyseurs	101
3.1.1	La teneur en eau : un paramètre crucial	101
3.1.2	Equilibre thermodynamique.....	103
3.1.3	Mesure de l'activité	104
3.2	Résultats du criblage.....	104
3.2.1	Sélection des catalyseurs.....	104

Table des matières

3.2.2	Oxydes purs	105
3.2.3	Oxydes de cérium	105
3.2.4	CeO ₂ et ZrO ₂ à acidité modifiée ou à cristallinité contrôlée.....	106
3.2.5	Cérine imprégnée avec un second métal 1%M/CeO ₂	107
3.2.6	Oxydes 1% M/CeO ₂ préparés par pyrolyse de flamme (FSP)	108
3.2.7	Oxydes mixte coprécipités (CP) Ce _y M _{1-y} O _x ou Zr _y M _{1-y} O _x	109
3.2.8	Solutions solides coprécipitées Ce _x Zr _{1-x} O ₂ (série CP)	110
3.2.9	Solutions solides Ce _x Zr _{1-x} O ₂ préparées par pyrolyse de flamme (série FSP)	113
3.2.10	Catalyseurs divers	114
3.3	Discussion et sélection de catalyseurs.....	115
4	Ce _x Zr _{1-x} O ₂ : Relation structure-activité.....	121
4.1	Solutions solides de cérine-zircone et problématique	121
4.1.1	Introduction aux propriétés des solutions solides de cérine-zircone	121
4.1.2	Approche structure-activité	125
4.2	Activité catalytique	127
4.2.1	Protocole et erreur standard.....	127
4.2.2	Résultats d'activités catalytiques	128
4.2.3	Etat de l'art	130
4.3	Etude structurale et texturale.....	132
4.3.1	Microscopie à transmission	133
4.3.2	Diffraction aux rayons X.....	134
4.3.3	Spectroscopie Raman	142
4.3.4	Structure poreuse	150
4.3.5	Etude par spectroscopie de photoélectrons (XPS)	154
4.4	Caractérisation de la surface.....	157
4.4.1	Caractérisation des hydroxyls.....	157
4.4.2	Caractérisation des sites acides.....	164
4.4.3	Caractérisation des sites basiques.....	167
4.4.4	Adsorption du méthanol	173
4.5	Discussion : corrélation structure – activité	180
4.5.1	Synthèse des résultats de caractérisation.....	181
4.5.2	Une activité proportionnelle à la surface spécifique ?.....	182

Table des matières

4.5.3	Vers un compromis homogénéité-cristallinité sur la série CP	183
4.5.4	Une corrélation entre l'acido-basicité totale et l'activité catalytique ?	185
4.5.5	La densité d'hydroxyls	188
4.5.6	Des oxydes purs toujours moins actifs que les oxydes mixtes.....	189
4.5.7	Une composition x Céline-Zircone optimale ?	189
4.5.8	Une coordinence de surface des cations différentes entre FSP et CP	190
4.5.9	Une densité de CO ₂ et de méthoxides différentes à isocomposition expliquée par la densité de cation et les défauts d'oxygène de surface.....	191
4.6	Conclusion.....	193
5	Etude mécanistique.....	205
5.1	Caractérisation du site catalytique	206
5.2	Mesures isotopiques.....	207
5.2.1	Dispositif de mesure et d'analyse.....	208
5.2.2	L'oxygène de surface et de cœur des CZ contribue-t-il à la réaction ?	209
5.2.3	Synthèse du DMC par addition nucléophile ou attaque électrophile ?	212
5.2.4	Interprétation des résultats et élimination de mécanismes.	215
5.3	Caractérisation par DRIFT de l'étape limitante.....	217
5.3.1	Identification de l'intermédiaire mono methyl carbonate (MMC)	217
5.3.2	Espèces de surface à 100°C lors de la réaction	220
5.3.3	Etude transitoire	222
5.4	Conclusion et confrontation à l'état de l'art.....	229
6	Etude cinétique	237
6.1	Réacteur continu parfaitement agité	237
6.1.1	Dispositif initial et limitations techniques	237
6.1.2	Vers des catalyseurs structurés ?	239
6.2	Dépendance des concentrations et du volume de phase liquide en fonction de la température et de la pression.....	241
6.2.1	Dépendance en fonction de la température :	242
6.2.2	Dépendance en fonction de la pression :	243
6.2.3	Vérification de l'état diphasique ou monophasique dans nos conditions de mesure	244
6.2.4	Couplage des concentrations	245
6.3	Taux de conversion à l'équilibre X_{eq}	246

Table des matières

6.3.1	Approche par le calcul	246
6.3.2	Mesures expérimentales de la conversion X_{eq} à l'équilibre en phase liquide	247
6.4	Modèle cinétique	249
6.4.1	Etat de l'art	249
6.4.2	Mise en place du modèle micro-cinétique	252
6.4.3	Expression des étapes élémentaires et des vitesses et hypothèse de calcul	253
6.4.4	Points expérimentaux et modélisés	255
6.4.5	Estimation des paramètres et vérification de leur validité physique	257
6.4.6	Comparaison des vitesses initiales du modèle et expérimentales.....	259
6.4.1	Identification de l'étape limitante.....	260
6.4.2	Diagramme d'énergie du modèle microcinétique	262
6.4.3	Taux de recouvrement des espèces	263
6.4.4	Expression analytique de la vitesse	264
6.4.5	Apport du modèle micro-cinétique	265
	Conclusion générale	271

Abréviations

AC	Charbon actif
BET	Brunauer, Emmett et Teller (Surface , Theorie)
CAReNA	CAlytic REactors based on New mAterials
CP	Coprecipité
CXL	Solvant expansé par le CO ₂
CP-50	Solution solide coprécipitée calcinée à 500°C
CP-70	Solution solide coprécipitée calcinée à 700°C
CP-85	Solution solide coprécipitée calcinée à 850°C
CZ	Oxyde mixte de cérium et de zirconium
DMC	Carbonate de diméthyle
DEC	Carbonate de diéthyle
DME	Diméthyléther
DMF	N,N-diméthyl formamide
DMM	Diméthoxyméthane
DMP	2,2-Diméthoxypropane
DMSO	Diméthylsulfoxyde
DRIFT	Réflexion diffuse infrarouge
DRX	Diffraction rayons X
EC	Ethylène carbonate
EG	Ethylène Glycol
EO	Oxyde d'éthylène
FID	Détecteur à ionisation de flamme
FSP	Pyrolyse de flamme
GC-MS	Couplage chromatographie Gaz-spectrométrie de masse
HTO	Hydrotalcite
ICP	Spectrométrie par torche a plasma
MA	Acétate de Méthyle
MC	Carbamate de méthyle
MMC / MC	Monométhyl carbonate
MEK	Méthyl éthyl cétone
MeOH	Méthanol
MET	Microscopie électronique à transmission
MF	Formiate de méthyle
MN	Nitrite de méthyle
MTBE	Méthyl ter-butyl éther
OH	Hydroxyle
OSC	Capacité de stockage d'oxygène
PO	Oxyde de propylène
POM	Polyoxométallate
PC	Carbonate de propylène
RMN	Résonnance magnétique nucléaire
TBA	Acétate de tert-butyle
TMOAc	Triméthyl orthoacétate

Abréviations et notations

TPD	Désorption en température programmée
VSO	V ₂ O ₅ -SiO ₂
XPS	Spectrométrie photoélectron
2-CP	2-cyanopyridine

Notations

Notations utilisées dans les modèles cinétiques et thermodynamique		
x	Fraction molaire de CO ₂ en phase gaz	Adimensionnel
y	Fraction molaire de CO ₂ en phase liquide	Adimensionnel
z	Fraction de CO ₂ totale (gaz et liquide)	Adimensionnel
V _l	Volume de phase liquide	m ³
V _r	Volume du réacteur	m ³
X _{eq}	Conversion à l'équilibre basée sur le méthanol	%
N ⁰ _{MeOH}	Nombre initial de mole de MeOH	mol
N ⁰ _{CO₂}	Nombre initial de mole de CO ₂	mol
N _{MeOH,l}	Nombre initial de mole de MeOH liquide	mol
N _{CO₂,l}	Nombre initial de mole de CO ₂	mol
N _l	Nombre de moles en phase liquide	mol
N _g	Nombre de moles en phase gaz	mol
l	liquide	indice
g	gaz	indice
Θ	Taux de recouvrement	Adimensionnel
[CO ₂] _l	Concentration de CO ₂ dans la phase liquide à T et P	mol.m ⁻³
[MeOH] _l	Concentration de MeOH dans la phase liquide à T et P	mol.m ⁻³
ρ _l	masse volumique de la phase liquide à (P, T)	kg. m ⁻³
γ-φ	Modèle utilisé pour calculer les équilibres de phase et fugacités en phase liquide pour des pressions faibles	–
ΔrH _f	Enthalpie de réaction	kJ.mol ⁻¹
ΔrG _f	Enthalpie libre de réaction	kJ.mol ⁻¹
S	Entropie	J.mol ⁻¹ .K ⁻¹
E _a	Energie d'activation apparente	kJ.mol ⁻¹
v	Variance	Adimensionnel
φ.	Nombre de phases dans le calcul de la variance	Adimensionnel
Notations utilisées dans la caractérisation		
t	Phase tétragonale	-
m	Phase monoclinique	-
c	Phase cubique	-
c'	Phase pseudo-cubique	-

Abréviations et notations

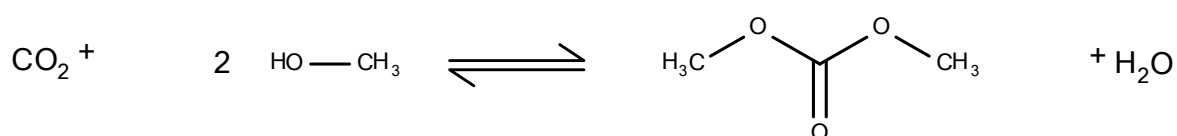
D_{DRX}	Diamètre équivalent de taille de cristallite calculé par la méthode de Scherrer	nm
D_{BET}	Diamètre équivalent de taille de cristallite calcul avec la surface spécifique	nm

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Le carbonate de diméthyle (DMC) est un produit attractif à cause de sa faible toxicité et de sa biodégradabilité très rapide. C'est un intermédiaire important pour la production des polycarbonates et un agent méthylant, mais il peut également être utilisé comme additif dans les essences, comme solvant dans les batteries lithium-ion, ou comme substitut aux composés organiques volatils dans les peintures. Ces applications destinent la demande mondiale en DMC à augmenter significativement dans les années à venir.

Le DMC était anciennement produit à l'échelle industrielle par phosgénation, puis plus récemment par carbonylation oxydante du méthanol (procédé Enichem) ou par carbonylation des nitrites de méthyl (procédé UBE). Ces voies de synthèses sont polluantes et toxiques. La carboxylation du méthanol en DMC apparaît comme une alternative plus respectueuse de l'environnement et moins risquée sur le plan industriel, et se produit selon l'équation suivante :



L'équilibre thermodynamique de cette réaction est fortement déplacé du côté des réactifs : la conversion du méthanol à l'équilibre est inférieure à 1%. Cependant le soutirage sélectif de l'eau produite permet d'atteindre des conversions proches de 40%. Ceci peut être réalisé par ajout de réactifs déshydratants dans le milieu ou bien un procédé comme les réacteurs catalytiques membranaire. Le projet CARENA, qui a en partie supporté cette étude, a pour finalité la réalisation d'un tel démonstrateur. Ceci passe par la compréhension du mécanisme réactionnel et la connaissance de sa cinétique. A ce jour les recherches, majoritairement consacrées aux complexes à base d'étain et de niobium en catalyse homogène et aux oxydes en catalyse hétérogène, n'ont pas levé les verrous pour promouvoir un procédé catalytique performant.

L'objectif de cette étude est d'identifier des catalyseurs hétérogènes stables et actifs dans la synthèse du DMC. Ceci implique la maîtrise totale de la mise en œuvre de la réaction en phase liquide et sous pression, et le développement de méthodes de mesure de l'activité catalytique. L'étude de la relation entre la structure et l'activité doit permettre une meilleure compréhension des phénomènes mis en jeu dans la réaction et aider à la compréhension du mécanisme catalytique. L'établissement d'un modèle cinétique est l'étape ultime nécessaire au dimensionnement d'un procédé.

Le chapitre 1 présente une introduction générale sur les carbonates organiques et le DMC. La réaction de production du carbonate de diméthyle à partir de méthanol et de CO₂ est ensuite détaillée. Nous abordons les contraintes thermodynamiques, les différents catalyseurs utilisés en catalyse homogène et hétérogène, l'intensification de cette réaction. L'état de l'art sur le mécanisme réactionnel est présenté de façon exhaustive.

Le contexte du projet européen CARENA, support pour partie de cette étude, est brièvement présenté. Ensuite sont précisés les objectifs de cette thèse et son organisation.

Le chapitre 2 présente les techniques expérimentales mises en œuvre pour synthétiser et caractériser la morphologie et la structure des catalyseurs. Un volet important de ce chapitre est consacré à la description des méthodes mises au point pour mesurer l'activité catalytique. La réaction est mise en œuvre en phase liquide sous pression entre 100-200 bar et entre 100 et 180°C. Le premier protocole, dédié au criblage catalytique, utilise plusieurs autoclaves de faible volume, alors que le deuxième protocole, dédié aux mesures cinétiques, implique un réacteur triphasique agité régulé en pression et en température. Les transferts de masse gaz-liquide-solide sont évalués et déterminés comme non limitants dans les conditions de la réaction. Une étude détaillée de la composition des phases liquide et vapeur dans les conditions de la réaction est menée à partir des valeurs d'équilibres liquide-vapeur de la littérature

La sélection des catalyseurs utilisés dans cette étude est réalisée par criblage (chapitre 3). Au préalable, les points durs pour la mesure de l'activité catalytiques sont identifiés et des protocoles ont été mis en place pour les maîtriser. Le criblage effectué sur une centaine de catalyseurs met en évidence l'activité des oxydes à base de cérium et de zirconium et leur totale sélectivité vers le DMC. Ainsi les catalyseurs sélectionnés pour la suite de l'étude sont des oxydes mixtes de cérium et de zirconium (CZ) préparés par 2 méthodes : coprécipitation (CP) et pyrolyse de flamme (FSP).

Le chapitre 4 aborde la relation structure-activité.

Les résultats d'activités des CZ sont présentés en fonction de la composition x (Ce_xZr_{1-x}O₂) par unité de masse et par unité de surface. Les catalyseurs FSP présentent des activités catalytiques supérieures d'un ordre de grandeur à l'état de l'art, et bien supérieures aux coprécipités. Les oxydes mixtes de composition intermédiaire sont toujours plus actifs que les oxydes purs. Nos caractérisations montrent que les CZ préparées par les 2 méthodes sont des solutions solides nanocristallines mésoporeuses. Une légère différence sur la coordinence des cations de surface Ce⁴⁺ et Zr⁴⁺ et la structure des oxygènes entre FSP et CP est mise en évidence. La densité d'espèces réactive à la surface du catalyseur, mesurée par isotherme d'adsorption MeOH et CO₂ présente également des écarts significatifs entre méthodes de synthèse. L'acidité et la basicité totales mesurées ne sont pas corrélées à l'activité catalytique.

Le chapitre 5 présente une étude sur le mécanisme réactionnel. Des mesures d'activités isotopiques réalisées sur une CZ démontrent que la réaction ne procède pas selon un

mécanisme Mars and Van Krevelen et permettent d'élucider les différentes étapes du mécanisme catalytique. L'évolution des espèces de surface au cours d'échelons transitoires, suivie par DRIFT, permet une étude critique sur le mécanisme présenté dans le chapitre 1. A l'issue de ce chapitre 5 nous proposons un mécanisme catalytique complet de la synthèse du DMC. L'activation du CO_2 dans le mécanisme n'a néanmoins pas pu être éclaircie.

Le chapitre 6 s'intéresse au développement d'un modèle microcinétique. L'autoclave parfaitement agité destiné aux études cinétiques est initialement prévu pour fonctionner en réacteur continu, ce qui permet de s'affranchir de l'évolution de la conversion vers l'équilibre thermodynamique. Les contraintes expérimentales liées au milieu réactionnel imposent finalement un fonctionnement en réacteur fermé. Les mesures cinétiques sont réalisées entre 50 et 150 bar et entre 100 et 180°C sur le meilleur des catalyseurs. Le binaire méthanol- CO_2 , qui constitue le milieu réactionnel, est un gaz expansé par un liquide, à comportement non idéal. La plupart des approches cinétique effectuées sur cette réaction n'ont pas pris en compte l'augmentation du volume de la phase liquide. Le volume de la phase liquide dans laquelle a lieu la réaction peut ainsi considérablement évoluer avec la température et la pression. Les concentrations de méthanol et de CO_2 et le volume de phase liquide ainsi évaluées sont utilisées pour réaliser la modélisation des cinétiques expérimentales. Le modèle microcinétique composé de 4 étapes prédit des tendances en adéquation avec les mesures expérimentales et permet d'identifier l'étape limitante.

Cette thèse a été en partie effectuée dans le cadre du projet Européen CArENa

CAlytic REactors based on New mAterials for C1-C4 valorization

FP7-NMP-2010-LARGE-4

Start Date: 1st June 2011 - Duration: 48 months

Agreement n° 263007



CHAPITRE 1 : ETAT DE L'ART

1 Etat de l'art

1.1 Les carbonates organiques

L'industrie chimique doit faire évoluer et améliorer certains de ses procédés dangereux et polluants, qui sont à l'origine de problèmes environnementaux et sanitaires tels que l'émission de particules, de composés toxiques et de gaz à effet de serre. Les carbonates organiques offrent une piste intéressante pour faire évoluer ces procédés vers une chimie plus durable. Outre le fait que ces carbonates peuvent être produits à partir du CO_2 [1], ils possèdent un vaste potentiel chimique inexploité dû à leur polarité, viscosité, faible toxicité et grande biodégradabilité. Cette famille de produits offre une alternative à certains composés toxiques, facilement inflammables, et dangereux pour l'environnement et la santé [2].

Les carbonates organiques sont caractérisés par une unité fonctionnelle composée d'une double liaison carbonyle où le carbone est lié à deux atomes d'oxygène. La formule générale est R-O-CO-O-R' . Deux familles majeures se distinguent : les carbonates cycliques et linéaires [3][4]. Les principaux carbonates sont présentés dans le Tableau 1-1. Ils possèdent la même densité. Par contre les carbonates linéaires sont beaucoup plus volatils que les carbonates cycliques et il existe également une grande différence dans les valeurs de viscosité. Les carbonates ont également en commun une excellente biodégradabilité de 75% à 100%, largement supérieure à celle des solvants comme le diméthylsulfoxyde (DMSO) (3.1%) ou le méthanol (90%), avec des taux de décomposition beaucoup plus rapides [5].

Les carbonates linéaires et cycliques sont employés comme solvants polaires [1]. Ils possèdent des propriétés dipolaires similaires à celles du DMSO ou du NN, diméthyl formamide (DMF). Ils offrent de nombreux avantages par rapport aux solvants conventionnels [5]: disponibles en grande quantité et bon marché, ils sont très faiblement toxiques et complètement biodégradables et sont liquides dans une large gamme de température. Ceci les rend très compétitifs par rapport aux solvants habituellement utilisés, qui sont le plus souvent toxiques et classés comme composés organiques volatils. Ces propriétés concernent particulièrement le marché des peintures, revêtements et vernis.

Ils peuvent ainsi être utilisés dans la synthèse de liquides ioniques, évitant la formation de rejets acides ou de sels. Ils sont aussi employés comme électrolytes dans les batteries au lithium[6][7], dont le marché a explosé ces dernières années. Les carbonates cycliques sont intéressants pour leur constant diélectrique élevé, alors que les carbonates linéaires sont prisés pour leur faible viscosité. Les deux types de carbonates se révèlent stables vis-à-vis des matériaux de l'anode et de la cathode des batteries.

Les carbonates trouvent également des applications en tant qu'additifs dans des préparations cosmétiques ou détergentes, en fonction de leurs propriétés physico-chimiques. Ils peuvent remplacer les huiles de silicone en tant qu'émulsifiant dans les produits

cosmétiques [8] ou pharmaceutiques [9], ou bien être utilisés comme décapants pour les peintures [10] et détergents [11].

Leur teneur en oxygène peut en faire des substituts de choix dans les carburants [12] pour augmenter l'indice d'octane. Ils contribuent également à diminuer la volatilité et le point éclair dans les carburants pour avions [13].

Les carbonates organiques sont aussi utilisés comme agents d'alkylation [14] ou de carbonylation avec les alcools et les amines [4]. Le carbonate de diméthyle (DMC) peut remplacer le phosgène et le diméthyl sulfate dans les réactions de carbonylation et de méthylation. Cet aspect sera illustré dans le paragraphe consacré au DMC.

Les carbonates organiques sont employés comme intermédiaires chimiques, notamment dans la synthèse de polymères en tant qu'agent de réticulation ou comme monomère. Le carbonate de diphényle (DPC) est utilisé dans la production des isocyanates, matières premières pour le polyuréthane. Le carbonate d'éthylène (EC) ou de propylène (PC) rentrent en jeu dans la production des polycarbonates, qui sont les plus gros consommateurs de carbonates organiques. La biocompatibilité, biodégradabilité et les propriétés physicochimiques des polycarbonates, très résistants aux impacts, optiquement transparents expliquent qu'ils soient aujourd'hui répandus des applications variées : industrie automobile, éclairage, résines, optique, équipement de protection, CD,DVD [15] [16].

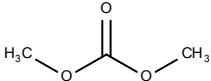
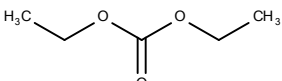
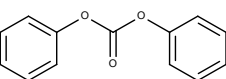
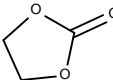
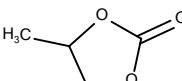
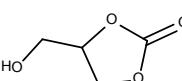
Les carbonates organiques trouvent également des débouchés dans la synthèse de médicaments, pesticides, fongicides.

Les plus importantes productions industrielles concernent le carbonate de diméthyle, le plus exploité en raison de ses propriétés de réactif de substitution et le carbonate de diphényle, puis le carbonate d'éthylène et de propylène.

Bien que les carbonates organiques soient considérés comme des solvants « verts », ceci ne tient pas compte de leur processus de fabrication. Les voies de synthèse principales des carbonates linéaires utilisent des procédés polluants, et les carbonates cycliques sont synthétisés à partir de l'oxyde de propylène PO répertorié comme toxique. C'est pourquoi les recherches se focalisent actuellement sur des procédés de synthèse plus directs en utilisant des alcools.

Chapitre 1 : Etat de l'art

Tableau 1-1 : Principales propriétés et applications des carbonates organiques

Nom et formule		Température d'ébullition (K)	Biodégradabilité / jour [5]	Densité (293K) g.cm ⁻³	Viscosité (298K) Pa.s	LC50 à 96h (poisson) mg.l ⁻¹	Applications [5]
Carbonate de diméthyle 	DMC	363	88%	1.07	5.9 ^e -4	1000	Electrolyte pour batterie Additif pour les essences Agent de méthylation ou de carbonylation
Carbonate de diéthyle 	DEC	399	75%	0.98	7.5 ^e -4	nc	Solvant Electrolyte pour batterie
Carbonate de diphenyle 	DPC	579	nc	1.27		3.9	Production polycarbonate (bisphénol A)
Carbonate d'éthylène 	EC	521	rapide	1.34	2.5 ^e -3	>1000	Solvant polaire, électrolyte pour batterie Plastifiant (polymère) Précurseur Traitement des odeurs (amines) Cosmétique (émulsifiant, cosolvant)
Carbonate de propylène 	PC	515	93%	1.2	2.5 ^e -3	5300	Solvant polaire Electrolyte des batteries lithium Adhésifs Décapant peinture. Vernis Cosmétique (émulsifiant, cosolvant) Raffinage (procédé FLUOR)
Carbonate de glycérol 	GC	411	rapide	1.4	-	>104	Additif dans les détergents Agent hydratant (cosmétique) Traitement anti-froissement des textiles Traitement des odeurs (amines)

1.2 Le carbonate de diméthyle (DMC)

Nous allons détailler ici les propriétés du carbonate de diméthyle (DMC), le plus utilisé des carbonates organiques linéaires. Le DMC est principalement utilisé en tant que solvant, additif dans les essences et réactif.

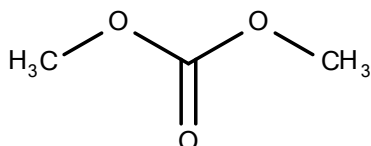


Figure 1-1 : Carbonate de diméthyle (DMC)

1.2.1 Propriétés physico chimiques et toxicité

Le DMC est faiblement toxique, non cancérigène et non mutagène. Il ne présente pas de propriétés mutagène ou irritante pour les organismes vivants. Il présente une excellente biodégradabilité, cela en fait un produit très intéressant pour le développement durable et les procédés respectueux de l'environnement [17].

Tableau 1-2 : Données physiques

Formule	C ₃ H ₆ O
Apparence	Liquide incolore inodore à 15°C et 1 bar
Masse molaire	90.08 g.mol ⁻¹
Masse volumique	1.06g.ml ⁻¹
Température fusion	0-3°C
Température ébullition	90.6°C
Tension de vapeur	18mmHg à 21.1°C
Point éclair	21°C
Solubilité dans l'eau (25°C)	13.9 g/100g

Le DMC est un solvant apolaire miscible avec la plupart des solvants organiques, et particulièrement avec les solvants polaires comme les esters, les cétones et les alcools. Il est partiellement soluble dans l'eau (13% vol). Il possède des propriétés de solubilité similaires à celles des éthers de glycol.

Le DMC et le méthanol forment un azéotrope à la composition massique 70:30. Il est difficile de les séparer par distillation à pression atmosphérique. De nombreuses tentatives ont été faites pour séparer le DMC du méthanol, parmi lesquelles la distillation en ajoutant un hydrocarbure comme l'hexane ou l'heptane, ou bien l'extraction combinée à la distillation en

utilisant des solvants organiques. Pour une production à l'échelle industrielle la solution la plus maîtrisable consiste à réaliser une distillation sous pression. Un brevet (ENICHEM) montre que la composition de l'azéotrope évolue favorablement avec la pression : 95% massique de DMC/méthanol à 10 bar.

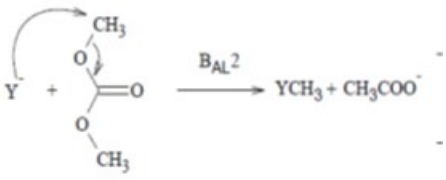
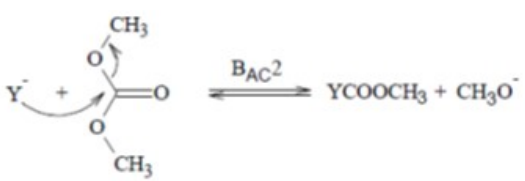
1.2.2 Applications et débouchés

Les applications les plus importantes du DMC sont présentées ci-dessous.

1.2.2.1 Intermédiaire de synthèse

Le DMC joue le rôle d'un intermédiaire réactionnel, particulièrement dans les réactions de carbonylation et de méthylation [18]. Sa réactivité est modulable (voir Tableau 1-3) en fonction de la température. Dans les réactions d'alkylation il remplace l'iodure de méthyle ou le diméthyle sulfoxyde, qui sont toxiques et non biodégradables [14]. Il est utilisé pour la méthylation de certains groupes organiques comme les phénols, les amines, les thiols, l'aniline et les amides. Dans les réactions de carboxylation [18], c'est un substitut au phosgène.

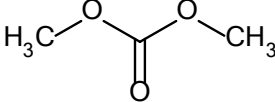
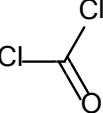
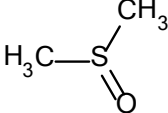
Tableau 1-3 : Réactivité modulable du DMC

Rôle	Schéma réactionnel	Produits	Utilisation
Agent méthylant -réaction d'alkylation (Température >120°C)		Nitrile methyl Thioether Methyl amine Ether	Pharmacie Thérapeutique Peintures Antioxydants, Agroalimentaire
Fournisseur de groupement méthoxide dans les réactions de carboxyméthylation (température # 90°C)		Cétoester Carbamate Malonate	Parfumerie Thérapeutique Pharmaceutique
B _{AC} 2 : Rupture d'une liaison O- AC yle catalysée en milieu basique, d'ordre 2			
B _{AL} 2 : Rupture d'une liaison O- AL kyle catalysée en milieu basique, d'ordre 2			

Par exemple, le DMC rentre en jeu à la place du phosgène dans la production des isocyanates très utilisés dans les applications biomédicales [19]. Le DMC réagit dans la méthylation du phénol pour produire le diméthyl phénol qui est une matière première pour les polycarbonates. Dans l'industrie pharmaceutique, le DMC permet de synthétiser les précurseurs des anti-inflammatoires naproxène, ibuprofène [20].

Le Tableau 1-4 ci-dessous compare la toxicité du DMC à celle des réactifs intermédiaires qu'il est susceptible de remplacer dans les réactions d'alkylation ou de carbonylation [17].

Tableau 1-4 : Toxicité du DMC et de solvants usuels

Produit	Carbonate de diméthyle	Phosgène	Dimethyl sulfoxide	Iodure de méthyle
Formule				I-CH ₃
LC50 (inhalation) mg.l ⁻¹ (*)	140 (4h rat)	0.02 (30mn rat)	0.05 (Humain, 10mn)	6.5 (7h, souris)
Classification	Légèrement toxique	Corrosif, toxique		Toxique, CMR
(*) La CL ₅₀ désigne la concentration de produit chimique dans l'air qui cause la mort de 50 % des animaux de laboratoire au cours de la période d'observation. D'autres durées d'exposition (vs les quatre heures habituelles) peuvent être observées.				

Les réactions de transestérification avec des acides carboxylique et des alcools sont également des applications utilisant le DMC, par exemple pour produire des carbonates asymétriques.

Le DMC est donc un réactif de substitution intéressant pour la chimie de synthèse. Sa faible toxicité et sa biodégradabilité rendent attractive son utilisation dans les procédés respectueux de l'environnement.

1.2.2.2 Additif

Aux Etats-Unis, le DMC est utilisé pour la première fois comme additif en 1943 dans du gazole par Standard Oil Development. Il favorise l'injection et la vaporisation du carburant en réduisant sa tension de surface. Il possède un contenu élevé en oxygène (53% mol) et un indice d'octane élevé (105). Il peut ainsi être utilisé comme additif dans les carburants écologiques pour augmenter l'indice d'octane [12][13] ou pour réduire les émissions de particules [21]. Ces propriétés le positionnent comme un excellent remplaçant du méthyle ter-butyle éther (MTBE). Ce débouché n'est toutefois pas envisageable à l'échelle industrielle actuellement car les volumes mondiaux de production du DMC sont trop faibles pour couvrir le besoin en additif sur les carburants. En Europe il n'est pas accepté comme additif à cause de son rapport O/C jugé trop élevé.

1.2.2.3 Solvant et substitut aux composés organiques volatils

Les solvants sont utilisés dans l'industrie chimique pour stabiliser les solutés et contrôler les états de transitions. Les composés organiques volatils (COV) sont de loin les plus utilisés pour ces applications, en dépit de leur toxicité et de l'effet de serre généré par leur grande volatilité. En 2009, la réglementation a évolué aux Etats Unis. Le DMC a été retiré de la liste des COV par l'EPA (Environmental Protection Agency). Par ses propriétés solvantes, le DMC peut donc remplacer les esters et les cétones dans les formulations. Par exemple, le DMC est progressivement en train de remplacer le méthyle éthyle cétone (MEK), l'acétate de ter-butyle (TBA) car il possède des propriétés d'évaporation et de solubilité similaires. Ceci présente un intérêt majeur pour l'industrie des revêtements et peintures.

Tableau 1-5 : Vitesse d'évaporation normalisée de solvants usuels

Solvant	DMC	MEK	Toluène	Isopropanol	nBut Ac	H2O
Vitesse d'évaporation (**)	3.22	3.8	2	1.7	1	<0.8
La vitesse d'évaporation est une grandeur normalisée qui compare la vitesse d'évaporation d'un solvant avec celle d'une référence, généralement le n-Butyle acétate						

1.2.2.4 Batteries au lithium

Le DMC joue également un rôle important comme électrolyte dans les batteries ioniques au lithium [6]. Habituellement, l'électrolyte est un sel de lithium dissous dans du carbonate d'éthylène ou de propylène, mais la haute viscosité de ces carbonates cycliques est un handicap [22]. La faible viscosité du DMC augmente la conductivité de l'électrolyte et le rend plus performant.

1.2.2.5 Marché mondial

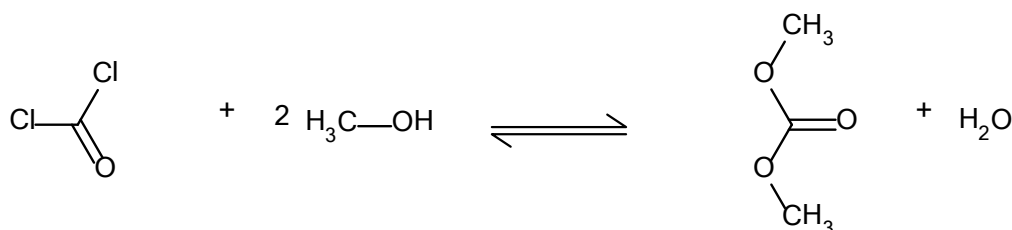
La demande mondiale en DMC est supérieure aux volumes de production. Le DMC se positionne comme un substitut intéressant à d'autres composés chimiques, mais son utilisation potentielle en tant que substitut dans certains procédés est également liée aux coûts de production et au cours du marché mondial. En 1997, on estimait que le plus gros consommateur du DMC serait l'industrie pétrolière qui l'utiliserait comme additif dans les carburants, si les quantités produites étaient suffisantes. La demande serait 10 fois supérieure à l'offre uniquement pour le secteur du raffinage [12]. Actuellement plusieurs méthodes de synthèse du DMC sont maîtrisées à l'échelle industrielle, elles seront détaillées dans le paragraphe suivant.

1.2.3 Procédés de production du dimethyl carbonate conventionnels

Les carbonates sont obtenus par réaction entre un alcool et un donneur de carbonate ou de carbonyles. La phosgénation est longtemps restée la voie de synthèse des carbonates. Mais la toxicité du phosgène et les problèmes liés à son transport et à sa manutention ont poussé les fabricants à s'intéresser à d'autres voies de synthèse.

1.2.3.1 Le procédé historique : la phosgénation

Jusqu'en 1980, le DMC est produit par phosgénation du méthanol (brevet 1941 [23]) , en mettant en jeu des composés très toxiques et corrosifs comme le phosgène (réactif) et l'acide chlorhydrique (sous produit de la réaction) selon Équation 1-1, en présence d'un excès de pyridine et d'hydroxyde de sodium (NaOH). Les rendements obtenus sont très élevés (82% basé sur le méthanol) mais les étapes de purification du chlorure de sodium et de neutralisation de la pyridine en aval de la synthèse sont polluantes et coûteuses [24]. Le procédé est maîtrisé par Bayer (Allemagne) et la Société Nationale des Poudres et Explosifs (France).

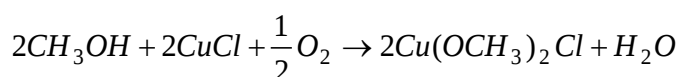


Équation 1-1 : Phosgénation du méthanol

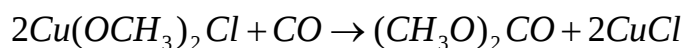
1.2.3.2 Production industrielle du DMC par oxycarbonylation du méthanol

La phosgénation a été progressivement remplacée dans les années 1970 par la carbonylation oxydative du méthanol en phase liquide [24]. Le procédé est développé par Enichem (brevet 1980 [25]) selon une réaction redox entre méthanol, O₂ et CO, en 2 étapes catalysée par le chlorure de cuivre CuCl dans un réacteur en suspension (Équation 1-2) . La réaction se produit dans des conditions douces (393-403K, 2-3Mpa), avec une sélectivité en DMC de 95% [26]. Les sous-produits sont l'éther méthylique (DME), le chlorure de méthyle et l'eau. L'eau peut désactiver le catalyseur en réduisant le CuCl en cuivre.

Équation 1-2 :



Équation 1-3 :



Bien que ce procédé apporte un réel progrès par rapport à la phosgénation, il présente un risque important d'explosion et de toxicité dû au mélange CO /O₂ et à la pression. Les sous produits de la réaction (acide chlorhydrique, sels hydroxychlorés) hautement corrosifs requièrent l'utilisation d'équipements spéciaux revêtus de verre. Ces conditions limitent directement l'échelle du réacteur et les quantités produites. De plus le DMC, l'eau et le méthanol forment un mélange azéotropique difficile à séparer.

Actuellement les recherches se focalisent sur l'amélioration de la durée de vie du catalyseur. Les développements récents exposés dans [27] par Keller portent sur des catalyseurs CuCl supportés sur charbon actif à haute surface spécifique, et des zéolites sans chlore. C'est l'entreprise Versalis contrôlée par ENI qui est actuellement le principal fournisseur de DMC par cette voie. Ci-dessus (Figure 1-2) est présentée la dernière version du procédé.

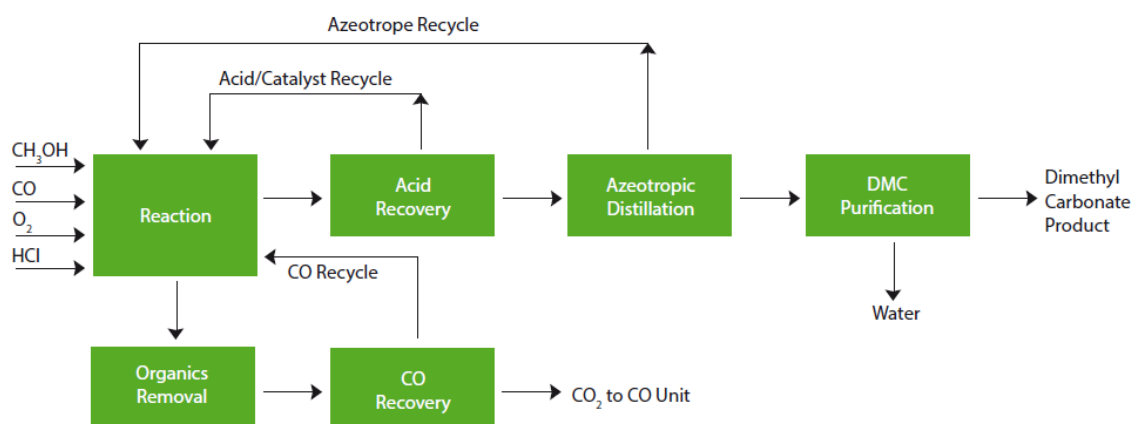
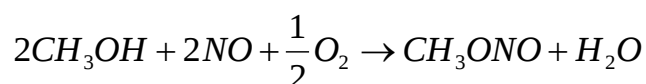


Figure 1-2: Procédé Versalis/Lumus 2014

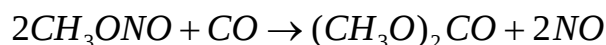
1.2.3.3 Production industrielle du DMC par la carbonylation des nitrites de méthyle en phase gaz

En remplaçant l'oxygène par les oxydes d'azote (NO_x) [24] la compagnie japonaise Ube élimine le risque d'explosion lié à l'oxygène en développant la carbonylation des nitrites de méthyle (Brevet 1997 [28]). Le procédé en phase gaz met en œuvre 2 étapes :

Équation 1-4 :



Équation 1-5 :



L'étape 1 a lieu sans catalyseur à 60°C en phase liquide. L'eau est éliminée avant l'étape 2 qui est catalysée en lit fixe à 100-120°C et 0.5-1Mpa, en conditions anhydres. Le catalyseur est un chlorure de palladium (Pd II Cl₂) supporté sur charbon actif [29]. On évite en milieu anhydre une désactivation rapide du catalyseur. La séparation des produits est également facilitée : au lieu d'un azéotrope ternaire H₂O-méthanol-DMC, il ne subsiste que l'azéotrope DMC-Méthanol.

L'appauvrissement en chlore est un facteur de corrosion et de désactivation du catalyseur dans des proportions moindres que pour le procédé Enichem. La toxicité du monoxyde d'azote et des nitrites de méthyle reste néanmoins problématique.

A la fin des années 1990, la plupart du DMC est produit par Enichem (12000T/an) et Ube, Bayer (6000T/an) selon ces 2 procédés [30]. La mise en œuvre de produits toxiques et dangereux freine l'exploitation de ces procédés à une échelle plus importante.

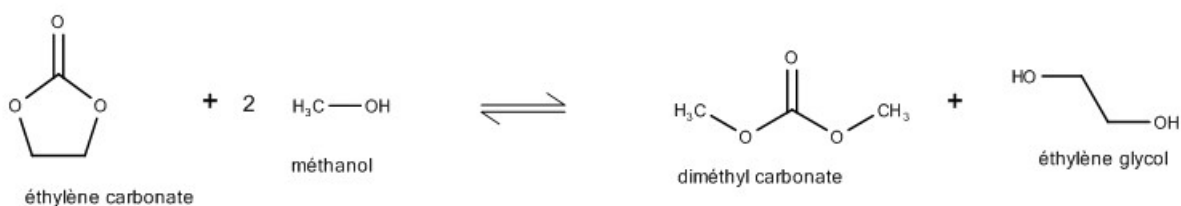
1.2.4 Procédés alternatifs

Les procédés alternatifs visent à minimiser l'impact environnemental et les risques sanitaires et toxiques que présentent les procédés exploités par Ube et Enichem.

1.2.4.1 Transestérification des carbonates cycliques

En 1987 Texaco est le premier à déposer un brevet [31] sur la coproduction de DMC et d'éthylène glycol (EG) à partir de méthanol et de carbonate d'éthylène (EC) selon Équation1-6.

Équation1-6



La synthèse est réalisée sur des catalyseurs hétérogènes organiques (complexe de zinc, d'étain, de zirconium) entre 333 et 398K à 80 bar. Parmi les oxydes métalliques basiques testés dans [32], l'oxyde de magnésium MgO est le plus actif et totalement sélectif pour le DMC.

La conversion de l'EC en DMC est complète avec une sélectivité supérieure à 99.5%. Malheureusement cette réaction est équilibrée et la conversion en DMC est limitée par la thermodynamique (50 à 60% du méthanol est converti).

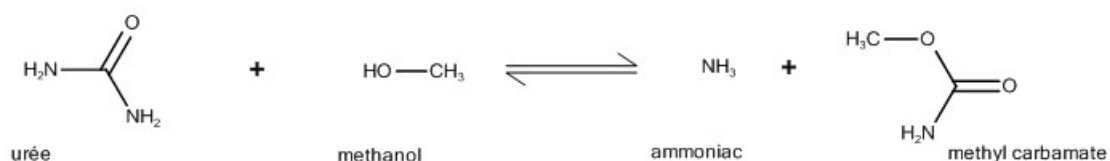
L'avantage majeur de cette réaction est qu'elle cogénère sélectivement l'éthylène glycol pur, produit à haute valeur ajoutée. Le prix des carbonates cycliques et les limitations thermodynamiques sont les freins au développement de cette réaction. De plus, les carbonates cycliques sont produits à partir de composés dangereux comme l'oxyde d'éthylène et de propylène.

Actuellement ce procédé est majoritairement utilisé par Asahi [33] et un certain nombre de producteurs chinois dans le cadre d'usines de production de polycarbonate.

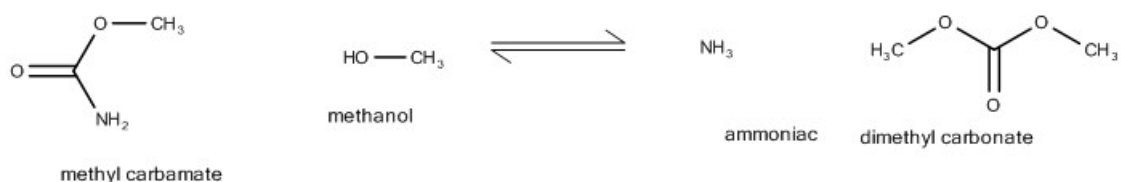
1.2.4.2 Transestérification de l'urée

La synthèse du DMC se réalise ici en 2 étapes à 100°C : la conversion de l'urée en carbamate de méthyle (MC) selon Équation 1-7 est suivie de la transestérification du MC en DMC à 200°C selon Équation 1-8.

Équation 1-7



Équation 1-8



Les deux étapes consécutives sont catalysées par de l'oxyde de zinc ZnO [34]. La faible toxicité de l'urée et son bas coût avantagent cette réaction. L'équilibre thermodynamique est ici encore en faveur des réactifs, ce qui donne des rendements entre 30 et 60%. L'absence d'eau parmi les produits de réaction est un avantage : il n'y a qu'un azéotrope binaire méthanol-DMC à séparer. Par contre il faut éliminer l'ammoniac.

1.2.4.3 Carboxylation du méthanol

Cette réaction sera détaillée en section 1.3.

1.2.5 Avantages et désavantages des voies de synthèse

Certaines des réactions présentées sont développées à l'échelle industrielle. D'autres restent actuellement à l'étude, notamment à cause des fortes limitations thermodynamiques et du coût des réactifs. Les critères de développement d'un procédé sont sa rentabilité, mais également son impact environnemental (toxicité, rejets polluants) et sa dangerosité.

Dans [35], Monterio a établi un classement de durabilité des méthodes de synthèse du DMC présentées ci-dessous (route directes et routes alternatives), en tenant compte des coûts de fonctionnement et de l'impact environnemental de chaque procédé. La note économique prend en compte le coût de fonctionnement et des matières premières. La note environnementale englobe l'impact des rejets et la toxicité. La note totale obtenue est inversement proportionnelle à la durabilité, et combine à la fois l'aspect économique et environnemental

Le Tableau 1-6 compare les avantages et inconvénients de chacune de ces réactions [36][37], et donne le score de chaque réaction. Les réactions les plus durables sont l'oxycarbonylation à grâce à son rendement élevé et la carbonylation du méthanol à cause de son impact environnemental réduit.

Tableau 1-6 : Comparaison des différents procédés de production du DMC et durabilité

Voie de synthèse	Catalyseur	Avantages	Désavantages	Durabilité [35]
Phosgénation du méthanol	Pyridine	Rendement élevé	Toxique et corrosif. Rejet acide	3
Oxycarbonylation du méthanol (Enichem)	CuCl, KCl	Pas de phosgène Rendement élevé	Utilisation du CO. Risque explosif et corrosif	0.07
Carbonylation du méthyle nitrite (UBE)	Pd(II) supporté	Pas de phosgène ni d'O ₂ . Rendement élevée.	Utilisation du CO. Risque corrosif	0.37
Transestérification de l'urée	Oxyde métalliques	Faible toxicité	Faible rendement	0.77
Transestérification de l'éthylène carbonate	Oxydes métalliques, autres	Cogénération de produits à haute valeur ajoutée (EG)	Synthèse de l'EC Toxique. Risque explosif. Faible rendement	0.49 (EC)
Carboxylation du méthanol	Complexes à base d'étain, CeO₂, ZrO₂	Faible coût des matières premières. Utilisation du CO₂	Très faible rendement	0.12

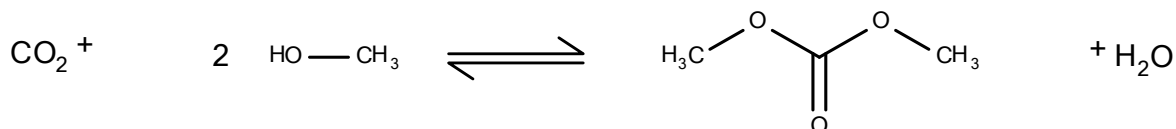
1.3 Carboxylation du méthanol en carbonate de diméthyle

1.3.1 Introduction

La méthode de synthèse la plus directe est la carboxylation du méthanol en DMC selon

Équation 1-9 . Le CO₂ est utilisé comme source de groupement carboxyle pour former le carbonate de diméthyle.

Équation 1-9 :



Cette réaction qui donne uniquement de l'eau comme sous produit de la réaction, a la même économie en atomes que la carbonylation oxydante. Elle utilise des réactifs non toxiques, non corrosifs et abondants. Elle respecte donc les principes d'une chimie verte et durable. Toutefois cette synthèse directe souffre de 3 barrières :

- (i) l'activation du CO₂ est très difficile du fait de sa grande inertie chimique
- (ii) les rendements sont très faibles à cause des limitations thermodynamiques, la réaction inverse étant favorisée
- (iii) le DMC produit s'hydrolyse avec l'eau et le catalyseur se désactive.

Les travaux réalisés se basent sur 2 axes de recherche :

- (i) le déplacement de l'équilibre thermodynamique par l'usage d'agents déshydratants, ce qui permet d'éliminer l'eau du milieu réactionnel et de limiter la désactivation du catalyseur
- (ii) le développement de catalyseurs efficaces et robustes pour accélérer la cinétique de réaction

Dans la suite, nous allons examiner les limitations thermodynamiques, avant de détailler l'état de l'art en catalyse homogène et hétérogène. Les éléments du mécanisme réactionnel disponibles dans la littérature seront également présentés.

Dans tout ce qui suit, sauf précision contraire, la conversion est calculée par rapport au méthanol, et non par rapport au CO₂ ou à d'autre réactifs.

$$X_{\text{MeOH}}: \text{Conversion /MeOH (\%)} = \frac{N_{\text{mol}} _ \text{MeOH} _ \text{ayant} _ \text{réagi}}{N_{\text{mol}} _ \text{MeOH} _ \text{initial}} * 100$$

$$S_{\text{DMC}}: \text{Sélectivité en DMC (\%)} = \frac{N_{\text{mol}} _ \text{DMC}}{N_{\text{mol}} _ \text{DMC} + N_{\text{mol}} _ \text{sous} _ \text{produit}} * 100$$

$$Y_{\text{DMC}}: \text{Rendement en DMC (\%)} = \text{Conversion} _ \text{en} _ \text{MeOH} * \text{Sélectivité} _ \text{en} _ \text{DMC} * 100$$

1.3.2 Limitations thermodynamiques

L'équilibre thermodynamique de la réaction impose un rendement très faible en DMC.

Dans [38] et [39], les auteurs ont calculé les enthalpies standard $\Delta_r H^0$ et les changements d'énergie libre de Gibbs $\Delta_r G^0$ présentés dans le Tableau 1-7.

Tableau 1-7 : Données thermodynamiques des réactifs et produits [38][39]

Composé	ΔH_f^0 (kJ.mol ⁻¹)	ΔG_f^0 (kJ.mol ⁻¹)	C_p (273-400K) (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	$\Delta_r H^0$ (kJ.mol ⁻¹)	$\Delta_r G^0$ (kJ.mol ⁻¹)
DMC(l)	-613.78	-464.23	109.5	-27.9 (298K)	26.21 (298K)
CO ₂ (g)	-393.51	-394.38	37.1		
H ₂ O(l)	-285.83	-237.14	75.30		
CH ₃ OH(l)	-239.10	-166.6	81.59		

La réaction est légèrement exothermique car $\Delta_r H^0(298K) = -27.9 \text{ kJ.mol}^{-1}$ mais ne se produit pas de façon spontanée à température ambiante car $\Delta_r G^0(298K) = 26 \text{ kJ.mol}^{-1}$. L'augmentation de la température a un effet négatif sur le rendement en DMC. Ces conditions imposent des conversions en DMC très faibles à l'équilibre (1 à 2%).

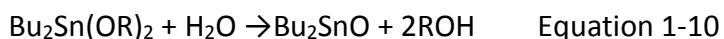
La limitation cinétique due à la difficulté d'activation du CO₂ fait l'objet de nombreuses investigations en catalyse hétérogène et homogène présentées dans les sections suivante.

1.3.3 Catalyseurs homogènes

1.3.3.1 Complexes métalliques d'étain : introduction et apport au mécanisme réactionnel

Les alkoxydes d'étain de formule $R_2Sn(OR')_2$ sont étudiés depuis 1975 à cause de leur capacité d'insertion du CO₂ dans la liaison étain-oxygène à température ambiante, ce qui rend possible leur utilisation pour convertir le CO₂. D'autres complexes sont également actifs pour l'insertion du CO₂ au sein de la liaison métal-oxygène : citons notamment les complexes à base de titane, cobalt, nickel, niobium ou magnésium [40][41].

Cependant en présence d'eau, le dialkoxyde de dibutylétain se décompose en oxyde de dibutylétain et en alcool selon :



Afin d'éviter la désactivation du catalyseur, des agents déshydratants peuvent être rajoutés dans le milieu, comme le 2,2 diméthoxypropane (DMP). Cet aspect sera traité dans le paragraphe dédié à l'intensification du procédé.

Dans [42], les auteurs analysent la structure du catalyseur $Me_2Sn(OMe)_2$ par diffraction rayons X et en déduisent l'intermédiaire réactionnel qui résulte de l'exposition du dimère $Me_2Sn((O)Me)_2$ au CO₂. L'intermédiaire obtenu est un **hémicarbonat**, le CO₂ étant inséré dans la liaison Sn-O. La haute pression de CO₂ favorise la stabilité de cet hémicarbonat, alors que la haute température accélère sa décomposition.

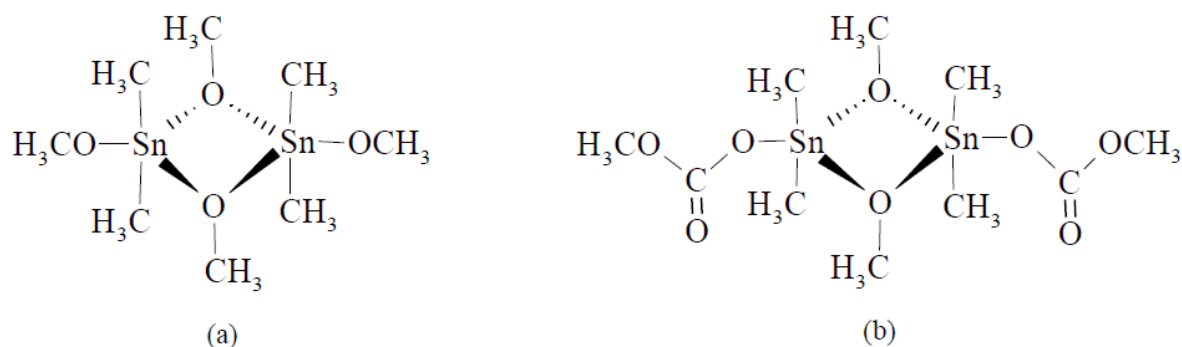


Figure 1-3 : (a) structure du complexe d'étain ; (b) intermédiaire réactionnel d'après [42]

Le comportement des complexes à base d'étain de type Bu_3SnOR et $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OR})_2$ en contact avec le CO_2 est étudié par Ballivet dans [43]. Les complexes carbonate formés avec Bu_3SnOR (forme monomère) sont plus stables que ceux formés avec $\text{Bu}_2(\text{SnOR})_2$ (forme dimère). Ceci peut être corrélé avec la basicité de l'oxygène du complexe qui augmente selon : $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe}) < \text{Bu}_3\text{SnOMe}$. La taille du groupement R peut également par effet stérique limiter la carbonatation. Les mêmes auteurs résolvent dans [44] la structure de $\text{Bu}_2(\text{CH}_3\text{O})\text{Sn}_2\text{O}$ et mettent en évidence le **rôle des sites acido-basiques Sn-O-Sn dans l'activation du méthanol**.

1.3.3.2 Autres alkoxydes métalliques

Un chemin réactionnel qui conduit au DMC sur des alkoxydes est proposé dans Aresta et al dans [46]. Ils confirment la formation d'un intermédiaire hémicarbonate sur des catalyseurs à base de vanadium, niobium, tantale par RMN de C^{13} et H^1 . Les composés à base de Nb, Ta ou V sont des dimères qui se dissocient dans le méthanol.

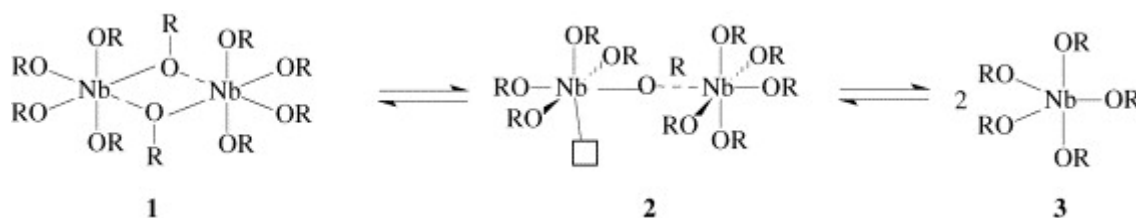


Figure 1-4 : Dissociation du dimère $\text{Nb}(\text{OR})_5$ dans le méthanol d'après [46]

Celui-ci joue à la fois le rôle de solvant et de réactif. L'activité suit l'ordre $\text{Nb} \gg \text{Ta} > \text{V}$ [46].

Le mécanisme réactionnel est donné sur $\text{Nb}(\text{OR})_5$ (Figure 1-5). Il peut prendre deux voies (i) (ii), à partir d'un monomère $(\text{CH}_3\text{O})_4\text{Nb}-\text{OCH}_3$.

- (i) Insertion du CO_2 suivie de l'activation acide de la 2^{ème} molécule de méthanol, élimination de DMC et de l'eau
- (ii) Insertion du CO_2 suivie de l'activation de 2 molécules de méthanol

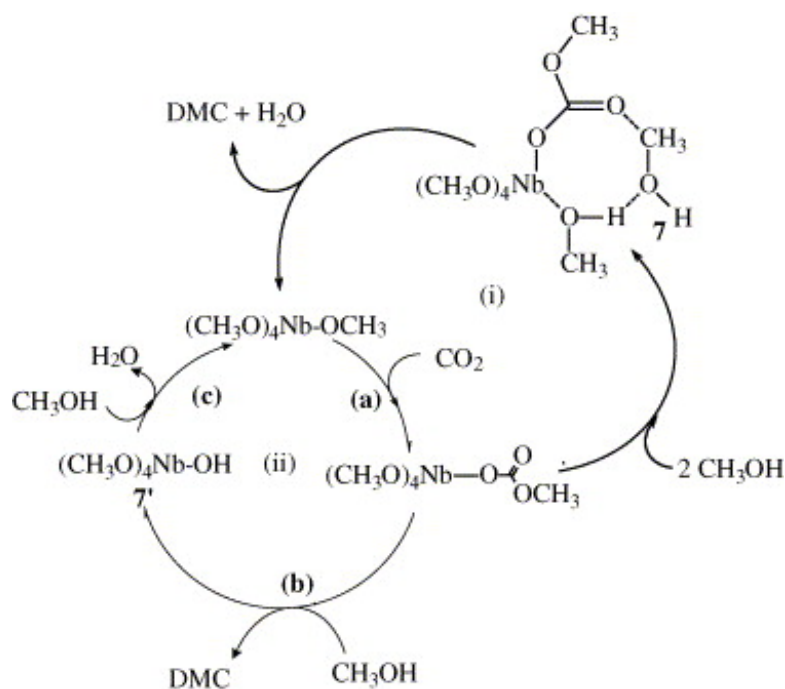


Figure 1-5 : Schéma réactionnel de formation du DMC sur $\text{Nb}(\text{OCH}_3)_5$

Ce mécanisme réactionnel insiste sur **la nécessité de deux sites acide et basique pour activer le méthanol et donner un méthyle et un méthoxide**, comme présenté sur Figure 1-6. D'après les auteurs, l'activation de l'alcool sur un site acide pour donner un alkyle serait l'étape limitante du mécanisme.

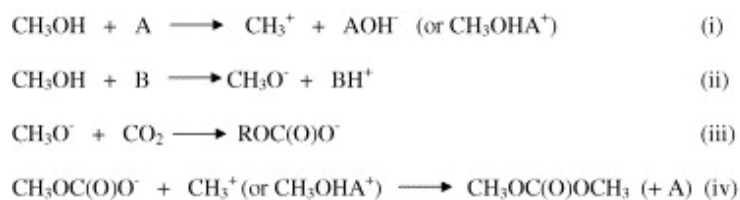


Figure 1-6 : Formation du DMC. Double activation acide (i) et basique (ii) de l'alcool [46]

1.3.3.3 Iodure de méthyle et base inorganique

L'étude [47] montre que la synthèse du DMC en présence d'un agent méthylant comme l'iodure de méthyle CH_3I et de bases inorganiques est effective à 5 Mpa entre 353 et 373K.

Des bases inorganiques variées telles que des carbonates de phosphate ou des hydroxydes de métaux alcalins, des bases organiques faibles ont été testées. Dans la série Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Cs_2CO_3 , K_3PO_4 , KOH , c'est K_2CO_3 le plus efficace. Les auteurs attribuent cette activité à la basicité du métal. La réaction entre CD_3OD et CH_3I produit $\text{CD}_3\text{OCO}_2\text{CH}_3$ et CD_3OCH_3 [48]. Le mécanisme proposé montre que CH_3I agit comme un réactif (agent méthylant) et non comme un promoteur. **L'un des groupements méthyle du DMC provient donc de l'iodure de méthyle, tandis que le méthanol fournit le groupement méthoxide.**

1.3.3.4 Apport de la catalyse homogène

Les études réalisées en catalyses homogène ont proposé des mécanismes réactionnels. Dans le cas des catalyseurs à base d'étain, c'est le complexe qui fournit un groupement méthyle -Me et un groupement méthoxide -OMe pour former le DMC. **Le méthanol subirait une double activation acide et basique.** Le rôle du méthanol dans le cycle catalytique reste donc à confirmer. Le groupement méthyle peut également être apporté par un agent méthylant comme CH_3I .

S'ils présentent une bonne activité, les catalyseurs organométalliques souffrent toutefois de leur toxicité et leur instabilité.

1.3.4 Catalyseurs hétérogènes

Les catalyseurs hétérogènes exigent des procédés complexes de synthèse, mais également de récupération et de recyclage après la réaction, ce qui augmente considérablement le coût des équipements dédiés à leur exploitation. De nombreuses études portent sur le développement de catalyseurs hétérogènes que l'on peut récupérer par filtration.

1.3.4.1 Hétérogénéisation des organométalliques

L'immobilisation ou l'encapsulation des organométalliques sur des matrices solides facilite donc leur récupération et leur recyclage [49]. Les organométalliques peuvent présenter une activité catalytique différente lorsqu'ils sont greffés sur une matrice. Fan et al ont fonctionnalisé des silices mésoporeuses avec des organométalliques. L'augmentation de l'activité catalytique est attribuée à l'hydrophobicité de la surface et à un nombre accru d'espèces d'étain hexacoordonnées. Les complexes $\text{Sn}_2(\text{OMe})$, $\text{Sn}_2(\text{OMe})\text{Cl}_2$ ont été immobilisés sur des silices mésoporeuses à large surface spécifique, dont les propriétés de surface sont facilement modifiables. La taille des cristallites ou la quantité d'hydroxydes de surface influencent l'activité catalytique. C'est avec une silice SBA-15 que les meilleurs résultats ont été obtenus [49].

1.3.4.2 Oxydes métalliques

-Oxyde de zirconium ZrO_2

Le ZrO_2 est un oxyde actif pour produire du DMC. Tomishige et al [50] ont utilisé des oxydes de zirconium obtenus par calcination de l'hydroxyde de zirconium à différentes températures. L'oxyde est 100% sélectif en DMC. Les auteurs expliquent les différences d'activité observées par les variations de structure de ZrO_2 [51]: la structure tétragonale est plus active que la structure monoclinique. Ils établissent un lien entre les sites acides (Zr^{4+}) et basiques (O^{2-}) mesurés par TPD NH_3 , CO_2 et l'activité catalytique.

La structure cristalline de l'oxyde de zirconium a également un impact sur l'activité d'après [52]. La vitesse de formation du DMC observée en transmission infra rouge sur un ZrO_2 monoclinique (m- ZrO_2) est beaucoup plus rapide que sur un ZrO_2 tétragonal (t- ZrO_2). L'auteur l'explique par une basicité de Brønsted des groupes hydroxyles et une acido-basicité de Lewis $\text{Zr}^{4+}\text{O}^{2-}$ plus importante sur m- ZrO_2 .

-Oxyde de cérium CeO_2

La même équipe Tomishige et al [53] montre que l'oxyde de cérium est actif pour synthétiser le DMC à partir de méthanol et de CO_2 , et complètement sélectif pour le DMC. La cérine calcinée à 673K, qui contient le plus de phase amorphe est aussi la moins active, ce qui suggère que les sites actifs sont des cristaux. Le mécanisme catalytique élaboré grâce des mesures de réflexion diffuse infra rouge (DRIFT) est le même que pour l'oxyde de zirconium. Les conversions obtenues restent aussi faibles que pour le ZrO_2 . L'activité est ici encore attribuée à l'activation des réactifs sur les sites acido-basiques de la cérine. La taille des cristallites se situe entre 15 et 60nm.

L'oxyde de cérium est un catalyseur disponible commercialement et répertorié parmi les plus actifs pour la synthèse du DMC. Il est ainsi utilisé dans [54] pour réaliser une étude cinétique sur la carboxylation du méthanol en DMC. L'activité catalytique de cet oxyde commercial reste très faible.

Dans [55], les auteurs ont synthétisé par voie hydrothermale 4 formes nanocristallines de CeO_2 : bâtonnet, octaèdre, cube et aiguille. Ils obtiennent des activités très différentes selon la morphologie (Figure 1-7) et proposent une corrélation entre la quantité totale de sites acido-basique et l'activité. Cette mesure globale du nombre de sites acides et basiques ne permet pas de distinguer leur force et leur nature. D'autre par les résultats présentés ne tiennent pas compte de la surface spécifique qui varie de $2\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ pour les octaèdres à $60\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ pour les barreaux.

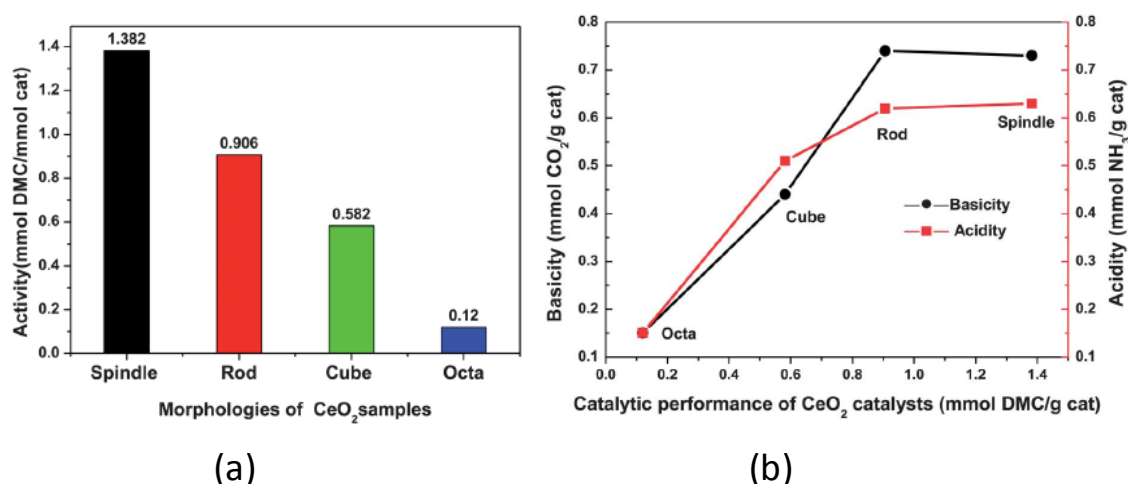


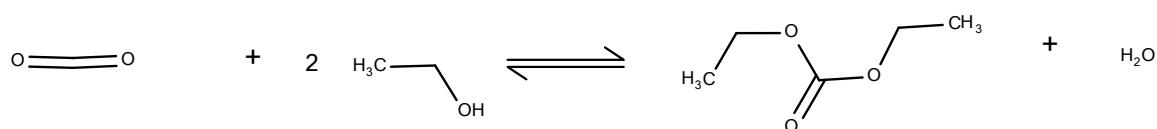
Figure 1-7 : Performances de cérites de morphologie cristalline différentes d'après [55].

(a) Performances catalytiques en fonction de la morphologie. (b) Corrélation entre l'activité catalytiques et la quantité de site acides et basiques

D'autres auteurs ont étudié l'activité de cérite microstructurée en tube 1-D de diamètre 0.75 μm [56]. Les matériaux sont actifs mais la structure tubulaire des cérites ne résiste pas à des mesures dans un autoclave agité à cause des contraintes mécaniques.

La synthèse du carbonate de diéthyle (DEC) à partir de l'éthanol et de CO₂ procède de façon similaire à la carboxylation du méthanol en DMC selon

Équation 1-11 :



Il est donc pertinent d'explorer également les résultats catalytiques du DEC dans cette étude bibliographique. Eta et al ont étudié la production du DEC à partir de l'éthanol et de CO₂ sur des cérites préparées par coprécipitation, en faisant varier les paramètres de synthèse [57]. Une caractérisation complète de ces oxydes incluant taille des cristallites, surface spécifique et distribution de taille de pores, la quantité de site basiques et leur force, a été réalisée. Une corrélation entre l'activité et la quantité totale de sites basiques a été

démontrée, mais aucun lien avec la quantité de sites acides Brønsted ou Lewis ou avec la structure cristalline n'a été établi.

-Oxydes mixtes de cérium- zirconium $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$

Après avoir testé CeO_2 et ZrO_2 , Tomishige et al montrent [58] que **les solutions solides cérium-zircone sont plus actives que les oxydes purs correspondants** dans Figure 1-8.

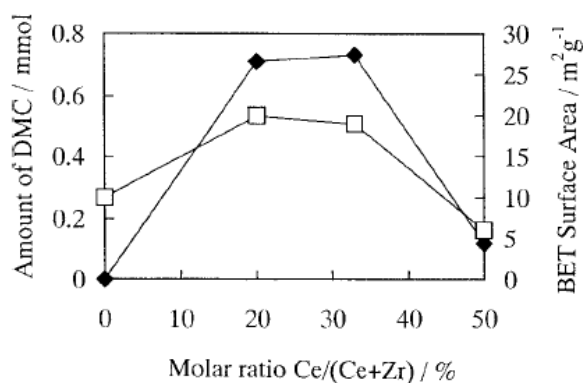


Figure 1-8 : DMC formé (mmol) en fonction de la composition molaire de $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ (◆), et surface spécifique du catalyseur (□) en fonction de la composition molaire de $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ [58]

En Figure 1-9, la calcination de $\text{Ce}_{0.2}\text{Zr}_{0.8}\text{O}_2$ à plus haute température (de 573 à 1273K) a un effet positif sur l'activité catalytique (◆) qui augmente d'un facteur 7, bien que la surface spécifique (■) chute d'un facteur 5. **Les propriétés acido-basiques de l'oxyde mixte, modifiées par la température de calcination, seraient à l'origine de cette croissance de l'activité.** La structure tétragonale reste inchangée avec la température. Néanmoins la conversion obtenue reste très faible (1.6% /MeOH à l'équilibre) avec une sélectivité de 100%.

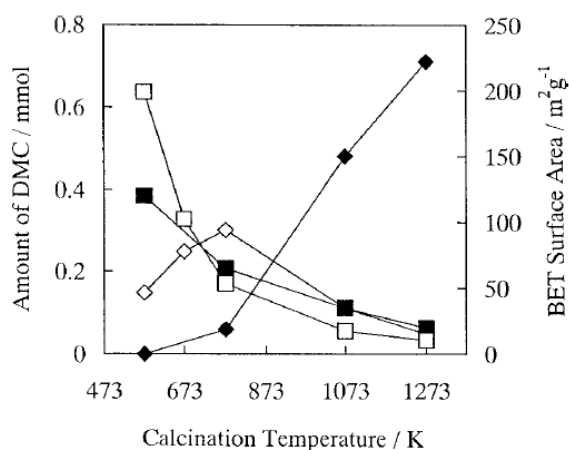


Figure 1-9 : DMC formé (mmol) $\blacklozenge$: $\text{Ce}_{0.2}\text{Zr}_{0.8}\text{O}_2$, $\diamond$: ZrO_2 ; Surface spécifique $\blacksquare$ $\text{Ce}_{0.2}\text{Zr}_{0.8}\text{O}_2$, $\square$: ZrO_2

Lee et al ont étudié l'activité de solutions solides de cériine -zircone de formule $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ préparée par sol-gel [59]. Ils observent **une courbe de l'activité vs la composition en volcan** avec un pic d'activité à $x=0.6$. Toutes les solutions solides sont 100% sélectives.

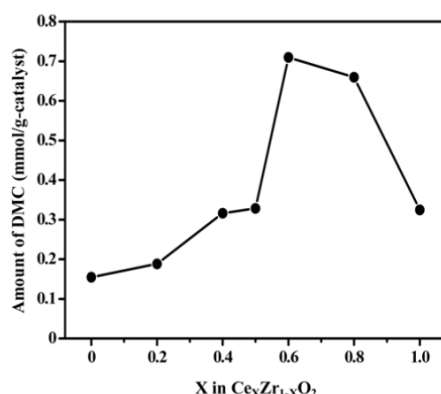


Figure 1-10 : Activité catalytiques de $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ à 170°C, 3h, 60 bar CO_2 d'après [59]

Hofmann et al [60] synthétisent une série de solutions solides $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ préparées par une coprécipitation gel-oxalate. Ils observent un maximum d'activité dans la synthèse du DMC pour la cériine pure et la composition molaire $x=0.8$ (Figure 1-11). Ils suggèrent une corrélation entre l'activité catalytique et les espèces adsorbées : bicarbonate b-CO_3 , et méthoxide mono-denté m-OCH_3 . **Cette étude est l'une des seules dans laquelle les auteurs ont situé leur activité par rapport à l'équilibre thermodynamique de la réaction.** Lors du vieillissement du catalyseur, la taille des cristallites de la cériine reste stable à 15nm après un test catalytique en phase gaz de 160h, et aucune désactivation n'est observée.

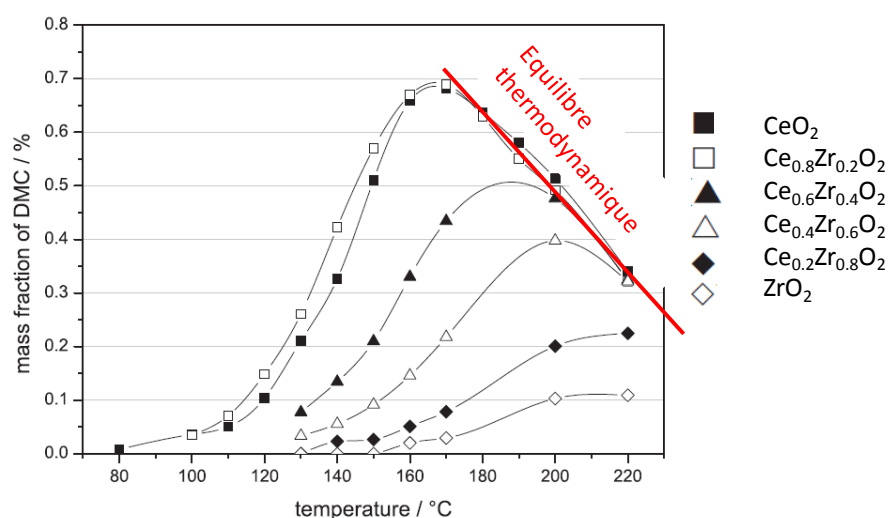


Figure 1-11 : Influence de la température sur la production de DMC (50mg catalyseur $Ce_xZr_{1-x}O_2$), 10ml MeOH, 65bar, 1h en autoclave fermée agitée) adapté d'après [60]

Une série de $Ce_xZr_{1-x}O_2$ préparés par coprécipitation ont été évalués dans la synthèse du DEC [61]. Une activité maximale est obtenue pour la composition $Ce_{0.07}Zr_{0.93}O_2$. La température de calcination 1073K permet d'obtenir un pic d'activité (Figure 1-12). Une structure **monoclinique** associée à des sites de « force moyenne » permet d'obtenir l'activité la plus élevée.

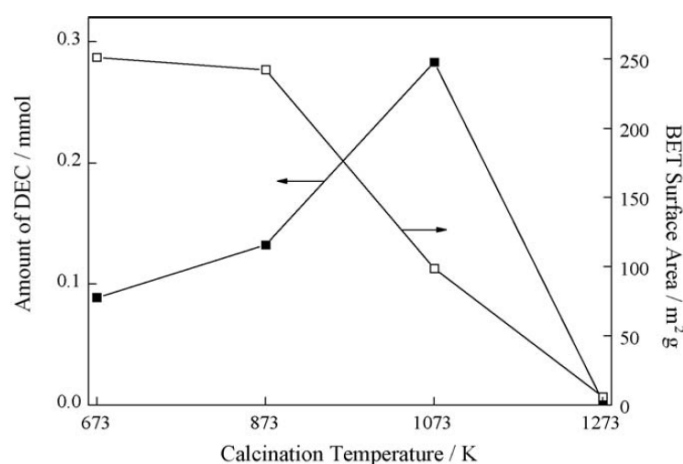


Figure 1-12 : Quantité de DMC produite (■) et surface spécifique (□) en fonction de la température de calcination de $Ce_{0.07}Zr_{0.93}O_2$. Activité mesurée à 413K, 2h dans un autoclave agité, d'après [61]

-Autres oxydes mixtes basés sur le cérium

Dans [62], Aresta et al s'intéressent à la désactivation observée sur une cérine commerciale : le même catalyseur est recyclé sur plusieurs synthèses de DMC en autoclave fermé. Les auteurs mesurent une chute de l'activité catalytique, attribuée à la réduction de Ce^{4+} en Ce^{3+} et à une chute de la surface spécifique. Parmi les oxydes mixtes 3-20% Al- CeO_2 , 1-7%Fe- CeO_2 testés dans les mêmes conditions, le catalyseur 3% Al/ CeO_2 ne se désactive pas après plusieurs cycles. Ceci est expliqué par l'effet stabilisant de l'aluminium sur l'oxyde de cérium, qui limite la réduction du Ce^{4+} . Par contre, les auteurs n'observent pas de modification structurale importante du catalyseur Al/ CeO_2 comparé à CeO_2 .

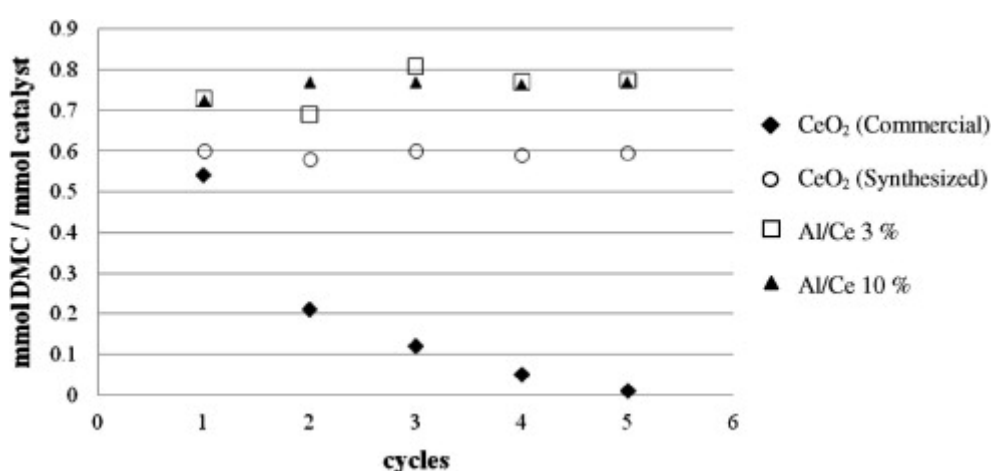


Figure 1-13 : Rendement en DMC au cours de recyclage du catalyseur (408K, 3h, 5Mpa CO_2 , autoclave fermé) d'après [62]

Les mêmes auteurs ont montrés que les oxydes mixtes 3-20% NbO_2 - CeO_2 avaient de très bonnes performances pour produire du DEC et que ces performances étaient liées aux sites acides et basiques apportés par l'ajout de niobium [63].

D'autres exemples d'oxydes mixtes plus actifs que les oxydes purs de départ sont rapportés dans la littérature. K.W La et al étudient des oxydes mixte de formules $\text{Ce}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ préparés par voie sol-gel [64]. L'activité catalytique suit une courbe en volcan en fonction de la composition avec un maximum pour $x=0.1$. La même équipe explore l'ajout de d'oxydes métalliques comme GaO_3 , La_2O_3 , Ni_2O_3 à des oxydes mixtes CeO_2 - ZrO_2 et construit des corrélations linéaires acidité-activité et basicité –activité [65]. Ces relations relient une quantité totale de sites à l'activité sans tenir compte de la nature et de la force des sites.

-Autres oxydes métalliques modifiés

La piste de l'activation acido-basique a donné lieu à des tentatives pour modifier par divers procédés l'acidité et la basicité d'oxydes connus comme étant actifs dans la synthèse du DMC.

Les méthodes de synthèse envisagées visent à contrôler plus finement le caractère acide ou basique des sites catalytiques, leur nombre et leur accessibilité.

La modification de ZrO_2 par de l'acide phosphorique [66] améliore le rendement par rapport à l'oxyde pur de référence, mais des traces de DME et de CO sont détectées. L'activité nécessite que les espèces phosphoriques soient en interaction avec le zirconium, ce qui est obtenu par une imprégnation avec une solution d'acide H_3PO_4 sur ZrO_2 , puis séchage et calcination. Des mesures DRIFT et TPD- NH_3 montrent que seule $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{ZrO}_2$ a des sites acides faible de Brønsted (P-O-Zr) ou (Zr-O-Zr)-O-P alors que la zircone pure possède uniquement des sites acides fort de Lewis (Zr^{4+}) [67].

A partir de l'oxyde de vanadium V_2O_5 , faiblement actif dans la synthèse du DMC, Wu et al ont préparé des catalyseurs $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{V}_2\text{O}_5$ par imprégnation avec différents rapports P/V [68]. L'ajout de H_3PO_4 a un effet promoteur sur l'activité de l'oxyde de vanadium. L'activité catalytique présente une courbe en volcan versus le rapport P/V. Les auteurs attribuent cette augmentation de l'activité aux sites acides faibles de Brønsted créés par l'interaction V-O-P, et à la modification de la structure cristalline quand la proportion de phosphore augmente. Le catalyseur V_2O_5 pur serait donc moins actif car il ne possède que des sites acides de Lewis.

Les polyoxométallates (POM) regroupent une grande variété de clusters anioniques à bases de complexes oxo de métaux de transition (V, Mo, W). Leurs propriétés acido-basique et rédox dépendent des polyanions et des contre-cations. Ces hétéropolyacides ne subissent pas de désactivation par l'eau. Les hétéropolytungstates $\text{MPW}_{12}\text{O}_{40}$ testés (avec M=Fe, Co, Cu, Zn) convertissent le méthanol en DMC, mais la sélectivité n'est au maximum que de 70% pour M=Co. Les autres produits sont du diméthoxyméthane et du méthyle formaldéhyde [69] [70]. Les auteurs n'ont pas tenté de corrélérer l'activité avec les propriétés acido-basiques.

L'ajout de polyoxométallate ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) à l'oxyde de zirconium augmente l'acidité de ZrO_2 [71]. $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ contient à la fois des sites acide de Lewis et de Brønsted. Le rendement en DMC passe de 1% sur ZrO_2 seul (sites acides de Lewis) à 4% en présence du polyoxométallate.

Dans l'étude [64], les auteurs greffent $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ sur des oxydes mixte cérine-dioxyde de titane de formule $\text{Ce}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$. Chaque solution solide dopée avec $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ est plus active que l'oxyde de départ. L'activité catalytique des oxydes dopés augmente avec la quantité totale de site acido-basique mesurée par TPD- CO_2 , NH_3 . Le même greffage est appliqué à des $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ et les mêmes résultats sont obtenus [72].

1.3.4.3 Matériaux inactifs

La recherche de nouveaux catalyseurs dans la synthèse du DMC a également permis d'éliminer certains matériaux qui se sont révélés inactifs. D'autres matériaux aux propriétés acides catalysent la synthèse du DME et abaissent la sélectivité en DMC.

Tableau 1-8 : Matériaux inactifs pour la synthèse du DMC

Matériau	Conditions du test	Formation de DME	Réf.
Ce ₂ O ₃	4ml MeOH, 5Mpa CO ₂ , 0.1g cat, 408K, 4h, réacteur sous pression phase liquide	-	[62]
Al ₂ O ₃ SiO ₂		-	
La ₂ O ₃			
SiO ₂	0.2mol MeOH, 0.5g cat, 433K, 2h, réacteur sous pression phase liquide	-	[73]
Al ₂ O ₃		x	
TiO ₂		x	
Zéolite HZSM5		x	
Zéolite Y		x	
ZnO		-	
MoO ₃		-	
Bi ₂ O ₃		-	

1.3.4.4 Conclusion et critiques

De nombreuses formulations ont été testées en catalyse hétérogène, parmi lesquelles reviennent souvent les **oxydes de cérium et de zirconium**.

Les propriétés acides et basiques sont régulièrement mises en avant pour expliquer l'activité catalytique. Cependant les mesures utilisées pour établir ces corrélations se basent sur une quantité totale de sites acides et basiques. Ces mesures sont non sélectives et ne tiennent pas compte de la nature des sites ni de leur force.

La comparaison de l'activité de ces catalyseurs est rendue délicate par la diversité dispositifs utilisés : réacteur continu en phase gaz dans lequel l'équilibre est déplacé, réacteur fermé sous pression. Les conditions de température et de pression mises en œuvre dans ces réacteurs influencent également les conversions, qui ne sont pas toujours reliées par les auteurs à une activité catalytique.

1.3.5 Mécanisme réactionnel

Les études présentées auparavant apportent des fragments dispersés d'informations pour la construction d'un mécanisme réactionnel, que nous avons choisi de discuter dans cette section dédiée au mécanisme.

En 2000, Bell et al. proposent le premier mécanisme complet sur ZrO_2 établi d'après des mesures spectroscopique infrarouge et Raman [74][75].

Nous l'avons adapté en Figure 1-14 et allons discuter chaque étape.

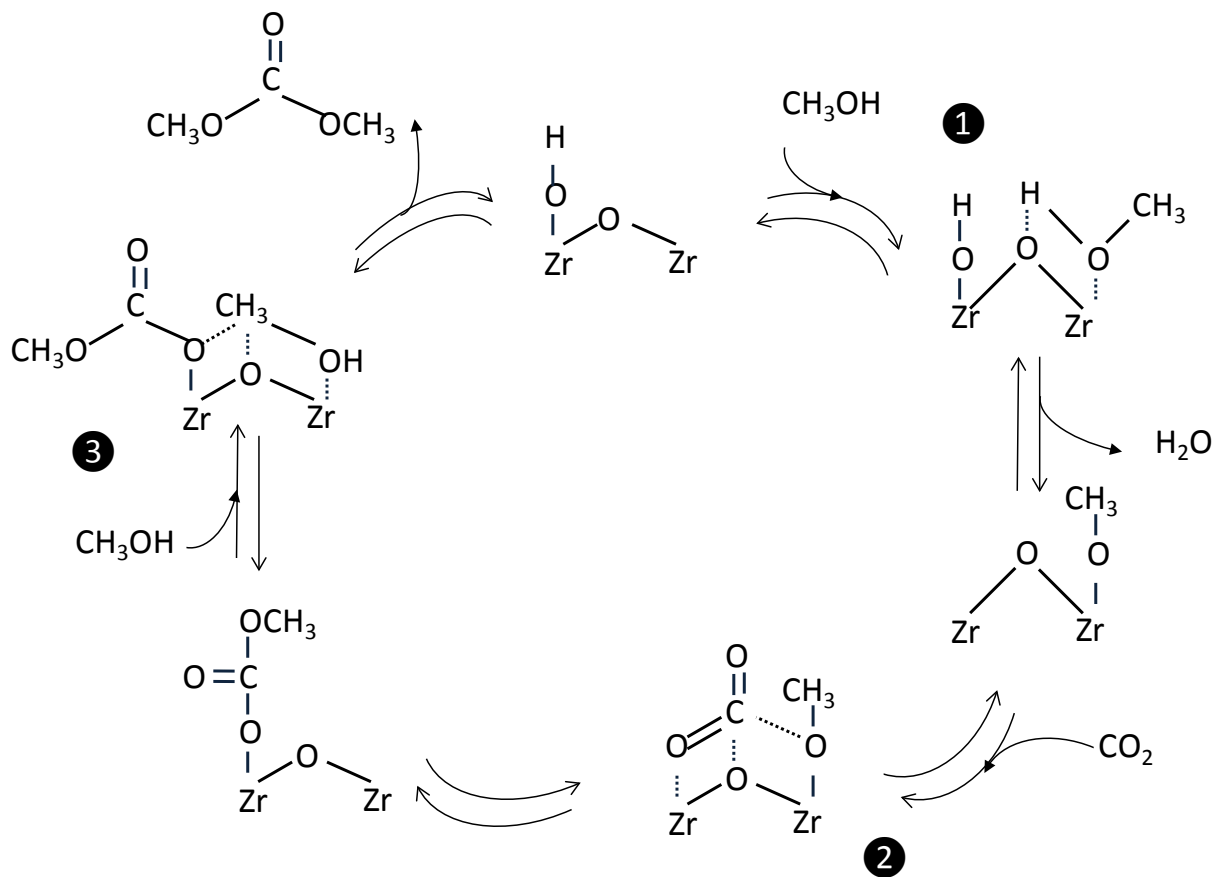


Figure 1-14 : Cycle catalytique de la synthèse du DMC sur ZrO_2 d'après [75]

① -Activation du méthanol :

L'adsorption du méthanol est dissociative et produit de l'eau [76].

Le méthanol s'adsorbe à la surface de ZrO_2 à la place d'un hydroxyle mono ou bidenté pour former une espèce méthoxides. D'après [75], seuls les méthoxides monodentés m-OCH_3 sont réactifs dans la suite du mécanisme.

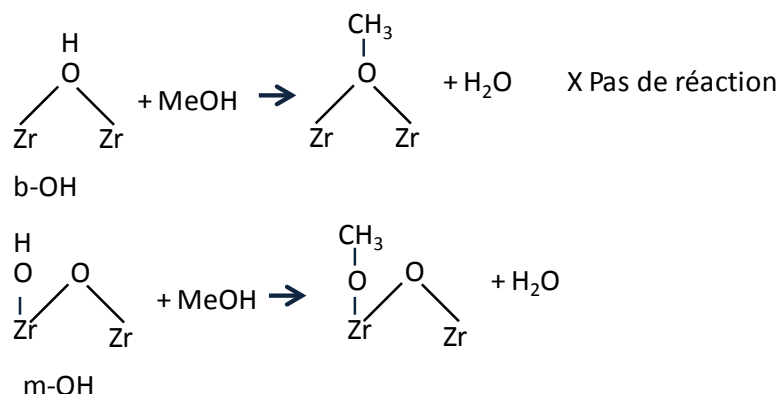
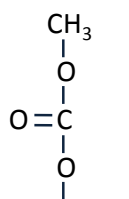


Figure 1-15 : Etape ① Activation du méthanol sur des OH monodentés m-OH ou bidenté b-OH

② - Activation / insertion du CO_2 : Dans cette étape, il est proposé que le CO_2 réagisse seulement avec les **méthoxides m-OCH_3** . L'intermédiaire réactionnel est un **monométhyle carbonate (MMC) observé en catalyse homogène et hétérogène [77]**.



Le MMC pourrait être formé de 2 façons :

-réaction du méthanol avec le CO_2 adsorbé sous forme de bicarbonate : exclu [75],[77] car cette étape caractérisée en spectroscopie est trop lente

-insertion directe du CO_2 dans la liaison Zr-O-CH_3

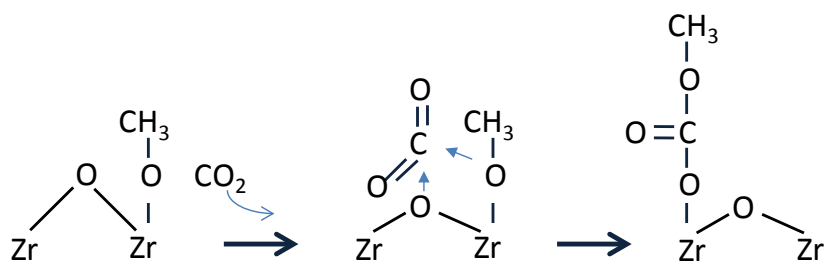


Figure 1-16 : Formation de l'MMC par insertion du CO_2 dans la liaison Zr-O-CH_3

③-Formation du DMC par la réaction du méthanol avec le MMC : cette étape est celle sur laquelle la littérature ne s'accorde pas.

Cette étape est reportée comme étant **l'étape limitante** [77][67]. Il est communément proposé que la formation du DMC se produise par **le transfert d'une espèce méthyle sur le MMC**. Ceci implique que la 2^{ème} molécule de méthanol a besoin d'un site acide pour être activée selon Figure 1-17.

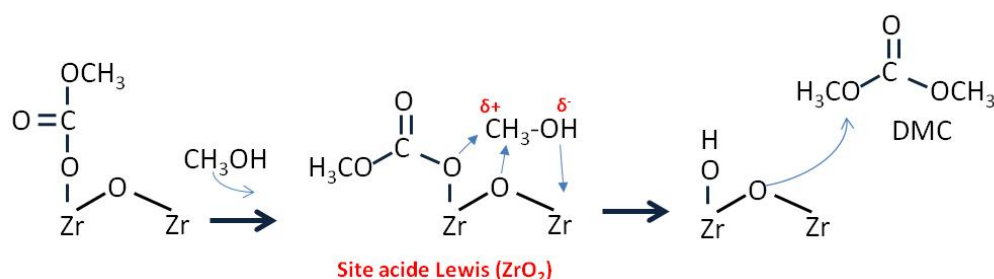


Figure 1-17 : Formation du DMC par activation du méthanol sur un site acide de Lewis adapté d'après [75][67]

Dans l'étape **③**, Ikeda et al ont également proposé l'activation du méthanol sur **un site acide de Brønsted** sur le catalyseur $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{ZrO}_2$ selon Figure 1-18

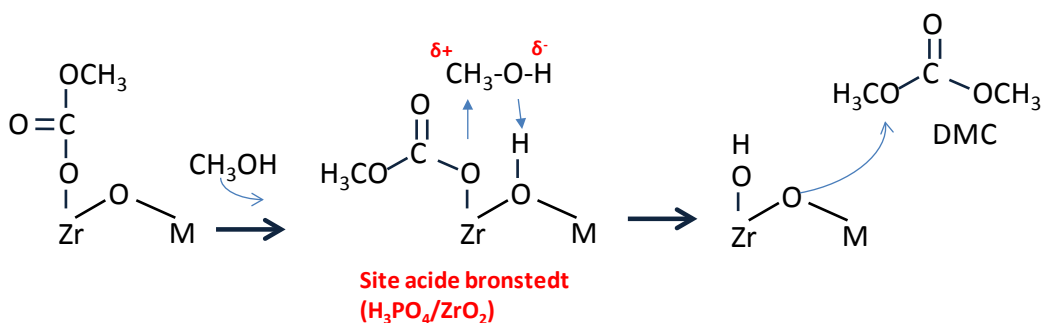


Figure 1-18 : Formation du DMC par activation du méthanol sur un site acide de Brønsted adapté d'après [67] ($\text{M}=\text{P}$ ou Zr entouré de P)

Aresta et al s'intéressent dans [78] à la provenance du 2^{ème} méthyle qui vient former la molécule de DMC : provient -t-il de la surface du catalyseur ou du méthanol à l'état liquide/ gazeux / supercritique ? Des mesures de RMN solides sur le catalyseur et de RMN liquide sur les produits de réaction ainsi que du DRIFT ont conduit à proposer le mécanisme réactionnel de la Figure 1-19 en catalyse hétérogène. Dans l'étape ③, les auteurs proposent **une intervention du méthanol réactif en phase gaz pour former le DMC**.

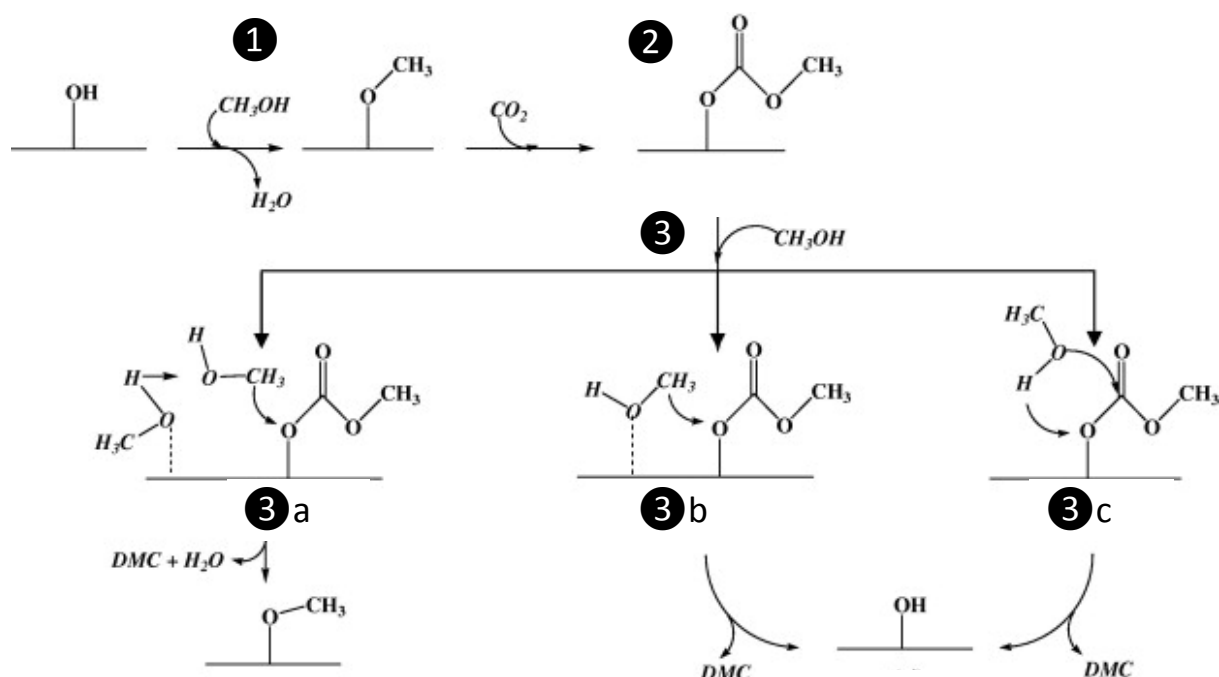


Figure 1-19 : Mécanisme de formation du DMC adapté de [78]

Des études DFT de la réaction en milieu supercritique montrent que l'étape dont l'état de transition est le plus bas en énergie est ③ a dans laquelle deux molécules de méthanol non adsorbées attaquent le MMC via une étape intermoléculaire. C'est donc l'étape privilégiée par les auteurs.

En 2014, une étude menée avec du méthanol $\text{CH}_3\text{O}^{18}\text{H}$ marqué [79] propose un autre schéma réactionnel où dans l'étape ③, une espèce méthoxide fait une addition nucléophile sur le MMC (Figure 1-20). Ceci est en contradiction avec les modèles précédents, sauf ③ c (Figure 1-19).

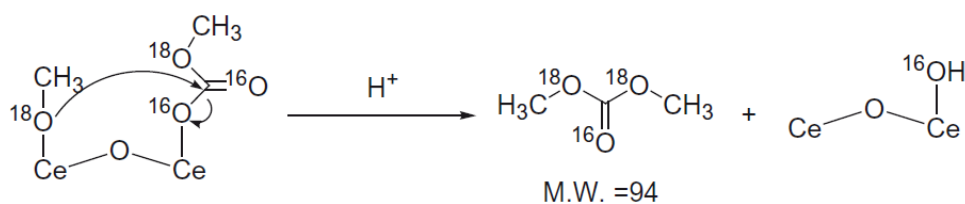


Figure 1-20 : Addition nucléophile de CH_3O^{18} sur $\text{Ce-O}^{16}(\text{CO}^{16})\text{O}^{18}\text{CH}_3$

1.3.6 Intensification du procédé

Nous avons vu que l'équilibre thermodynamique est sévèrement limité. La présence d'eau est à la fois source d'hydrolyse du carbonate et de désactivation potentielle du catalyseur. L'amélioration du procédé pour atteindre des rendements en DMC plus élevés et prolonger la durée de vie du catalyseur passe donc par l'élimination de l'eau du milieu réactionnel.

Parmi les études présentées ci-dessus en catalyse homogène ou hétérogène, certaines ont été approfondies en piégeant l'eau par différentes méthodes. Parmi les revues qui dressent un état de l'art sur la déshydratation du milieu réactionnel, les références [2] et [80] proposent un inventaire exhaustif.

1.3.6.1 Réacteur continu en phase gaz

Les auteurs de [80] ont en effet classé les réacteurs continus en phase gaz utilisés pour réaliser la synthèse du DMC parmi les systèmes de déshydratation du milieu réactionnel. En effet l'eau produite par la réaction est continuellement soutirée du réacteur par un flux gazeux composé de MeOH , CO_2 , DMC et inerte. **La différence entre les conversions mesurées dans un système en phase gaz continu et un autoclave fermé rendent très difficile la comparaison de l'activité catalytique d'un dispositif expérimental à l'autre.** Les réacteurs en phase gaz utilisés pour réaliser la synthèse du DMC permettent souvent d'atteindre des conversions entre 2 et 7% hors équilibre, comparés aux 1 à 2% de conversions observés sur les autoclaves en phase liquide.

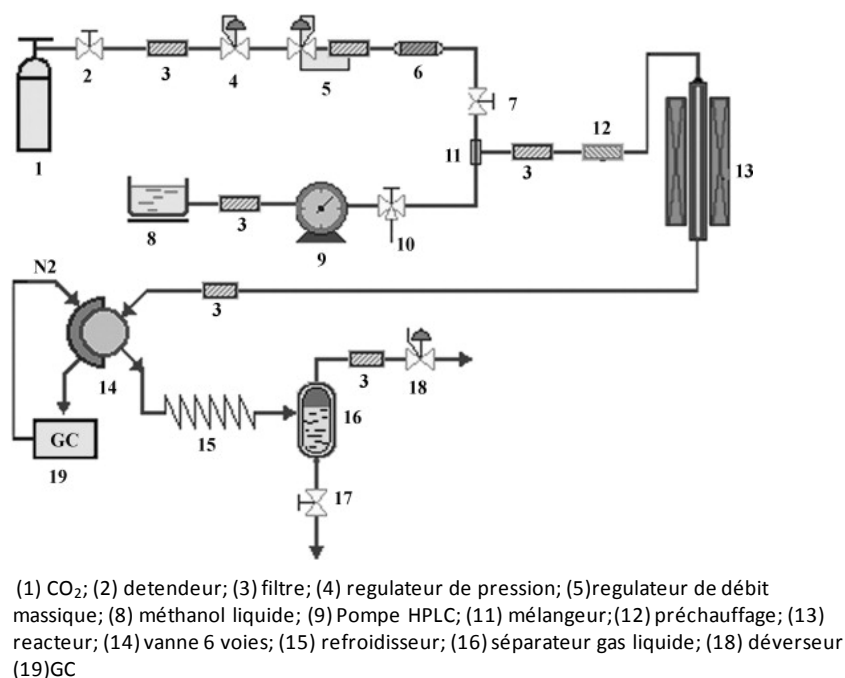


Figure 1-21 : Schéma du réacteur continu utilisé pour la synthèse du DMC en phase gaz d'après [81]

1.3.6.2 Déshydratants inorganiques

Un déshydratant inorganique permet de soutirer l'eau sans synthétiser de produits de réaction secondaires, et peut facilement être régénéré. Pour être efficace la mise en œuvre de ces adsorbants doit être inférieure à 373K.

Srinivas et al [82] font la déshydratation in-situ en ajoutant au catalyseur ZrPP-HF un tamis moléculaire 3A. La conversion atteinte ne dépasse pas 1.7% car le réacteur est à 443K, et à cette température le tamis moléculaire capte très peu d'eau. Le tamis moléculaire n'est efficace dans le piégeage de l'eau qu'à basse température, ce qui nécessite de réaliser la déshydratation à une température inférieure à celle de la réaction

L'équipe de Sakakura envisage la déshydratation du milieu réactionnel en présence d'un tamis moléculaire ex-situ [83]. Le montage expérimental est présenté sur la Figure 1-22. Le réacteur catalytique est chauffé à 453K, et une boucle de recirculation externe des réactifs refroidis à température ambiante passe au travers d'un piège garni de tamis moléculaire 3A. Le rendement calculé par rapport au méthanol initial atteint 50% en 72h. Néanmoins ce système est coûteux en énergie : il nécessite de refroidir les réactifs et de dépressuriser le CO₂ avant de réchauffer et de repressuriser.

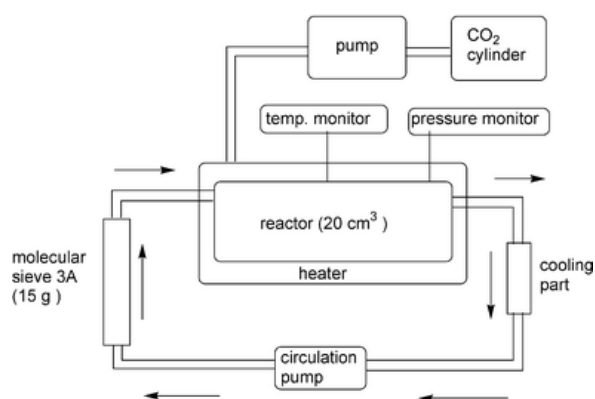


Figure 1-22 : Réacteur avec déshydratation des réactifs par recirculation externe sur un tamis moléculaire 3A construit dans [83]

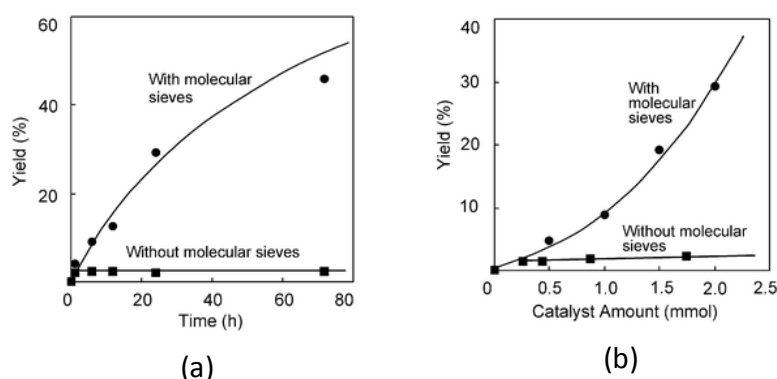


Figure 1-23 : (a) effet de la déshydratation sur le rendement en DMC (basé sur le MeOH) ;(b) Effet de la concentration en catalyseur sur le rendement en DMC avec ou sans déshydratation [83]

La Figure 1-23 montre l'effet spectaculaire de la déshydratation sur le rendement en DMC. La dépendance entre le rendement en DMC et la quantité de catalyseur montre que dans un système déshydraté, la vitesse est proportionnelle à la concentration en catalyseur. **Ces résultats prouvent pour la première fois en 2002 que la réaction de production du DMC à partir du méthanol et du CO₂ peut être envisagée avec un procédé de séchage du milieu réactionnel adapté.**

1.3.6.3 Système de séparation membranaire

L'utilisation d'agents déshydratants dans le milieu réactionnel prouve qu'il est possible d'augmenter de façon très significative le rendement de la réaction. Par contre la nature du déshydratant peut abaisser la sélectivité en DMC en donnant des produits secondaires, qui

sont coûteux à séparer. La régénération du déshydratant quand elle est possible passe par l'ajout de méthanol.

L'idée de combiner la réaction catalytique à un procédé de séparation membranaire pour soutirer l'eau apparaît donc comme une piste intéressante.

Zhong et al [84] ont combiné une membrane hybride poly-imide-inorganique avec un catalyseur Cu/MgO-SiO₂ dans un réacteur en phase gaz. Le système avec membrane atteint un rendement de 9% et une sélectivité de 94%, contre 6.5% de conversion et 90% de sélectivité pour le système sans membrane. Les limitations de ce système sont la pression en CO₂ inférieure à 0.5Mpa, et la perméation des réactifs. Les membranes hybrides présentent de bonnes propriétés hydrophiles et une bonne résistance à la température à 130°C.

Cette idée a également été appliquée à la synthèse du diéthylcarbonate dans [63]. Le catalyseur 3% Nb/CeO₂ est le plus actif à 408K avec 0.9% de conversion dans un réacteur catalytique continu. Malheureusement les membranes disponibles ne supportent pas les conditions de la réaction et ne peuvent donc pas être intégrées à un procédé unitaire de type réacteur catalytique membranaire. L'étape de séparation a donc été placée en aval du réacteur catalytique en utilisant une membrane de type NaA qui fonctionne à 408K. Comme en présence de CO₂ la capacité de séparation en eau chute, il a été nécessaire de placer en amont de la membrane un séparateur pour récupérer le CO₂. Dans ces conditions le rendement en DEC passe de 0.9% sans déshydratation à 2.3% avec la membrane.

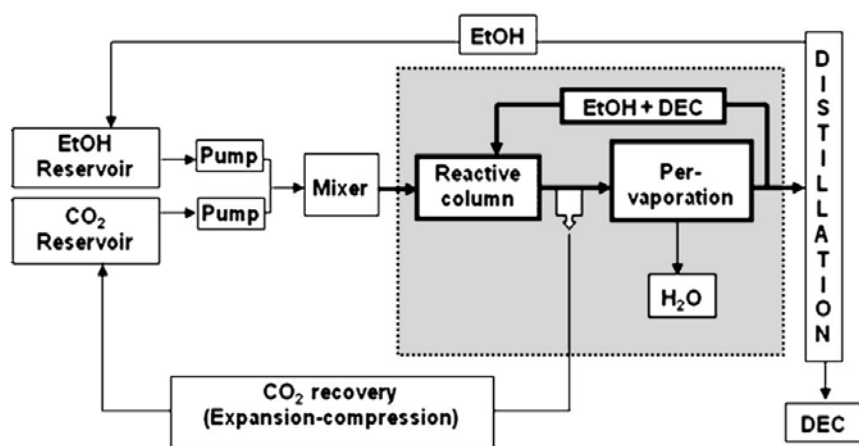


Figure 1-24 : Dispositif associant un réacteur continu, une membrane céramique de pervaporation et un recyclage des réactifs pour produire du DEC à partir d'éthanol et de CO₂ développé dans [63]

1.3.7 Sélectivité et réactions parallèles

Des réactions parallèles à la synthèse du DMC peuvent avoir lieu, soit par réaction du méthanol soit par décomposition du DMC produit.

La décomposition du DMC en température a été testée sur différents catalyseurs solides [85]. Le DMC se décompose à partir de 373K sur des solides basiques forts comme MgO, et à partir de 323K sur des solides acides comme H-ZSM5. Il reste stable sur des oxydes amphotères tels que ZnO ou SiO₂. Le DMC se décompose principalement en DME.

Le DME est le principal sous-produit observé dans la synthèse du DMC, principalement généré par la déshydratation du méthanol sur des sites acides forts :



Équation 1-12

La synthèse du DMC peut également conduire à d'autres sous-produits de réaction comme le formiate de méthyle MF, le diméthoxy méthane DMM et l'acétate de méthyle MA (Figure 1-25).

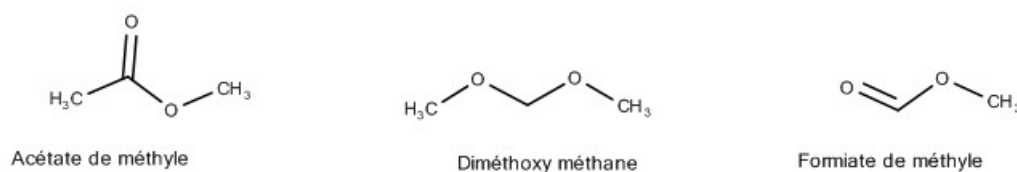


Figure 1-25 : Sous produits obtenus dans la synthèse du DMC

1.4 Conclusions

L'état de l'art montre qu'une grande diversité de catalyseurs a été testée sur cette réaction. Parmi les catalyseurs hétérogènes testés, les **oxydes de cérium et de zirconium** sont attractifs à cause de leur totale sélectivité en DMC. Pratiquement tous les autres systèmes testés ne sont pas totalement sélectifs en DMC, et cette sélectivité décroît au-delà de 140°C.

Les paramètres structuraux et texturaux qui ont été proposés comme clefs pour l'activité catalytique pour ces catalyseurs sont :

- la surface d'échange
- l'acidité et la basicité
- la structure cristalline (phase, plan cristallin, taille des cristallites)
- la réductibilité des cations de surface $\text{Ce}^{4+} \Rightarrow \text{Ce}^{3+}$

En règle générale, la variation de l'une de ces propriétés entraîne la modification des autres également, c'est pourquoi il est aussi difficile de relier une propriété à l'activité du matériau catalytique.

Certains auteurs ont tenté de corréler l'acidité et la basicité avec l'activité catalytique, mais n'ont pas clairement identifié le rôle de la densité de site acides et basiques, du rapport du nombre de ces sites, de leur force ou de leur nature: Brønsted, Lewis ? La structure cristalline semble également avoir un impact sur l'activité, mais aucun lien n'a été établi entre une structure et une activité. **La connaissance du mécanisme réactionnel pourrait aider à identifier les propriétés qui contrôlent l'activité catalytique.**

1.5 Objectifs et stratégie de la thèse

1.5.1 Contexte : projet européen CARENA

Une partie de cette étude a été réalisée et financée dans le cadre du projet européen **CARENA**, qui est l'acronyme de « CAtalytic membrane REactors based on New mAterials for C1-C4 valorisation » .

CARENA a pour objectif de développer des réacteurs catalytiques membranaires pour convertir des alcanes légers et du CO_2 en produits à plus haute valeur ajoutée, tout en réduisant le nombre d'étapes et d'opérations unitaires des procédés. L'une des voies de valorisation du CO_2 envisagée est la synthèse du DMC par carboxylation du méthanol.

Le projet a donc pour objectif de développer en parallèle des catalyseurs robustes et actifs pour la synthèse du DMC, et des réacteurs catalytique membranaires capables de fonctionner dans les conditions de la réaction pour déplacer l'équilibre en soutirant l'eau du milieu réactionnel (Figure 1-26).

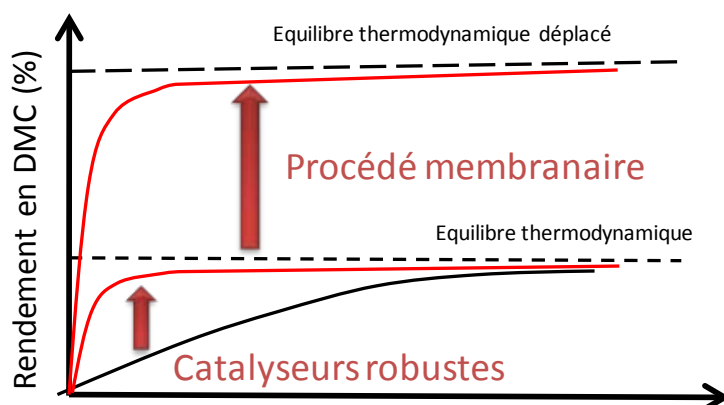


Figure 1-26 : Déplacement de l'équilibre thermodynamique et augmentation de la vitesse de réaction par l'association de catalyseurs robustes et d'un procédé catalytique membranaire.

Dans le cadre de CARENA, la tâche du CNRS est d'abord d'évaluer des catalyseurs robustes pour produire du carbonate de diméthyle à partir de méthanol et de CO_2 . Les matériaux catalytiques sont fournis par l'un des partenaires du projet, Johnson Matthey.

Dans un deuxième temps, les catalyseurs les plus performants sont sélectionnés pour que le CNRS établisse un modèle cinétique de cette réaction. En parallèle une caractérisation de ces catalyseurs peut permettre d'identifier les propriétés qui les rendent actifs.

Utwente développe une membrane capable de soutirer l'eau du procédé dans les conditions de la réaction afin de déplacer l'équilibre thermodynamique. Johnson Matthey travaille sur le dépôt des catalyseurs sélectionnés par le CNRS sur la membrane.

AkzoNobel et ECN devront évaluer en réacteur catalytique membranaire les performances du procédé intégré, et la tenue de la membrane dans le temps.

Akzo et PDC travaillent également conjointement à une évaluation technico-économique du procédé industriel final.

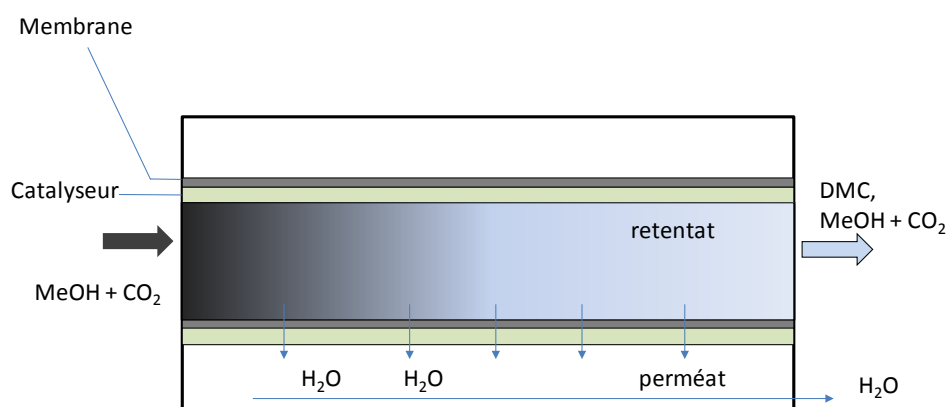


Figure 1-27 : Schéma de principe du réacteur catalytique membranaire

1.5.2 Objectifs et structure de la thèse

-Objectifs : au-delà des résultats appliqués à fournir dans le cadre du projet CARENA, l'étude a pour but d'éclaircir les points durs et les incertitudes que nous avons identifiés suite à l'étude bibliographique et qui portent sur

- (i) la mesure de l'activité catalytique

Comment obtenir une mesure pertinente et reproductible de l'activité ? Avec quel réacteur ? Quelle est la composition du milieu réactionnel, le type de phase ? Où placer ses mesures de conversion par rapport à l'équilibre thermodynamique de la réaction ?

- (ii) la sélection de catalyseurs plus actifs
- (i) la corrélation structure du catalyseur –activité

S'agit t-il d'un mécanisme rédox ou d'une activation acido-basique ? Est-il possible d'identifier les sites actifs et de contrôler leur structure par la synthèse ? La structure cristalline a-t-elle une importance ? Quelle est l'étape limitante de la réaction ? le CO₂ est il activé ?

-Déroulement de l'étude : L'objectif premier est d'identifier des catalyseurs hétérogènes actifs dans cette réaction, ce qui nécessite la mise au point d'un protocole de criblage pour mesurer la conversion qui est inférieure à 1% dans les conditions usuelles. Ceci requiert la maîtrise des conditions opératoires adaptées à cette réaction : entre 373 et 473K sous 50 à 200 bar.

Les matériaux identifiés comme actifs font l'objet d'une caractérisation texturale et structurale afin d'identifier les propriétés qui sont les clefs de l'activité catalytique, et d'établir ainsi une relation structure du matériau-activité catalytique.

L'état de l'art combiné à des mesures isotopiques et spectroscopiques permet de proposer un mécanisme réactionnel.

Les catalyseurs les plus actifs font l'objet d'une étude cinétique détaillée. Le développement d'un outil de mesures cinétiques est indispensable réaliser les expériences nécessaires à la validation d'un modèle cinétique. La connaissance de l'équilibre thermodynamique des phases du milieu réactionnel CO₂ + méthanol est cruciale pour corréler les mesures et le modèle. Ce modèle peut ensuite être utilisé pour dimensionner un procédé catalytique.

Précisons ici que certains catalyseurs nécessaires à l'étude ont été fournis dans le cadre du projet CARENA par un **partenaire industriel fabricant de catalyseurs, Johnson Matthey**. Les méthodes de synthèse de ces matériaux sont strictement confidentielles. La seule information disponible est le type de la méthode de synthèse. La synthèse de catalyseurs n'est pas couverte par cette étude.

La démarche et les résultats de ce rapport sont organisés selon la Figure 1-28.

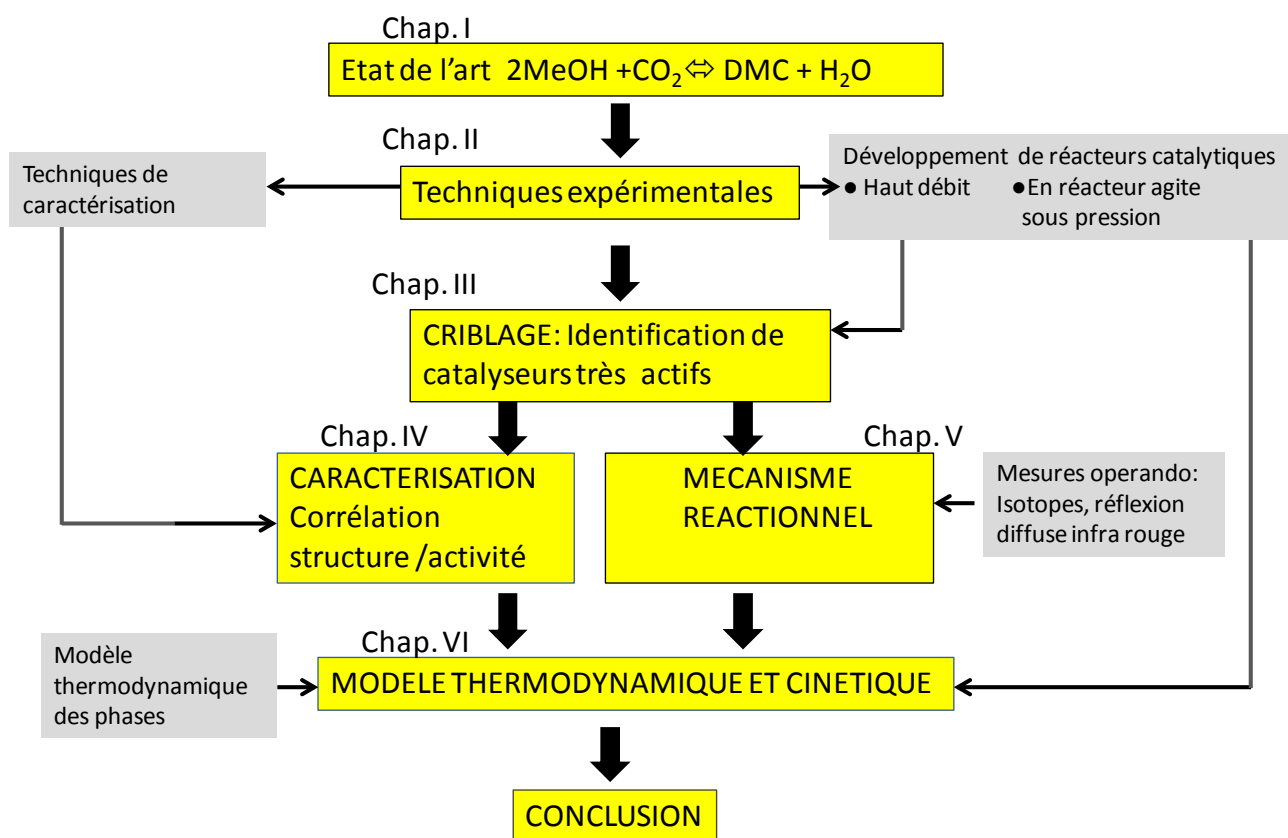


Figure 1-28 : Stratégie et organisation de l'étude

Références bibliographiques

- [1] M. Aresta, A. Dibenedetto, Utilisation of CO₂ as a chemical feedstock: opportunities and challenges, *Dalt. Trans.* (2007) 2975. doi:10.1039/b700658f.
- [2] T. Sakakura, K. Kohno, The synthesis of organic carbonates from carbon dioxide., *Chem. Commun. (Camb).* (2009) 1312–1330. doi:10.1039/b819997c.
- [3] C. Vriet, Les carbonates organiques: une famille de composés méconnue, *Actual. Chim.* 315 (2008) 19–27.
- [4] R.H. Heyn, Organic Carbonates, *Carbon Dioxide Util.* 96 (2015) 97–113. doi:10.1016/B978-0-444-62746-9.00007-4.
- [5] B. Schöffner, F. Schöffner, S.P. Verevkin, A. Börner, Organic carbonates as solvents in synthesis and catalysis., *Chem. Rev.* 110 (2010) 4554–81. doi:10.1021/cr900393d.
- [6] K. Xu, Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries, *Chem. Rev.* 104 (2004) 4303–4417. doi:10.1021/cr030203g.
- [7] M. Balaish, A. Kraytsberg, Y. Ein-Eli, A critical review on lithium–air battery electrolytes, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 2801. doi:10.1039/c3cp54165g.
- [8] Hensen H., Loehl T., Tesmann H., Kahre J. (Henkel), Surface-active compositions, especially cosmetics, containing glycerol carbonate as emulsifiant, DE 19756454, (1999).
- [9] S. Gryglewicz, F.A. Oko, G. Gryglewicz, Synthesis of Modern Synthetic Oils Based on Dialkyl Carbonates, *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (2003) 5007–5010. doi:10.1021/ie030322m.
- [10] Machac J.R. Jr, Marquis E.T., Wooddrum S.A. (Huntsman Petrochemical Corporation), Paint stripping compositions, US Patent 6479445 (2002).
- [11] Durbut P., Misselyn A.-M., Broze G. (Colgate Palmolive Company), Liquid cleaning composition consisting essentially of a negatively charged complex of an anionic surfactant and an amine oxide or alkylene carbonate, US Patent 8,888,956 (1999).
- [12] M. a Pacheco, C.L. Marshall, Review of Dimethyl Carbonate (DMC) Manufacture and Its Characteristics as a Fuel Additive, *Energy & Fuels.* 11 (1997) 2–29. doi:10.1021/ef9600974.
- [13] D. Li, W. Fang, Y. Xing, Y. Guo, R. Lin, Effects of dimethyl or diethyl carbonate as an additive on volatility and flash point of an aviation fuel., *J. Hazard. Mater.* 161 (2009) 1193–201. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.04.070.
- [14] S. Memoli, M. Selva, P. Tundo, Dimethylcarbonate for eco-friendly methylation reactions., *Chemosphere.* 43 (2001) 115–21. doi:10.1016/S0045-6535(00)00331-3.
- [15] D. Seidal, A. Eckel, T. Wittman, Flame-resistant polycarbonate moulding compound, EP 1 527 138 B1 (2003).
- [16] Suzuki F., Eiha N. (Fuji Photo Film Co Ltd), Optical unit using plastic lenses, US Patent 2006046065, (2006)
- [17] Y. Ono, Catalysis in the production and reactions of dimethyl carbonate, an environmentally benign building block, *Appl. Catal. A Gen.* 155 (1997) 133–166. doi:10.1016/S0926-860X(96)00402-4.

- [18] P. Tundo, New developments in dimethyl carbonate chemistry, *Pure Appl. Chem.* 73 (2001) 1117–1124. doi:10.1351/pac200173071117.
- [19] J. Gong, X. Ma, S. Wang, Phosgene-free approaches to catalytic synthesis of diphenyl carbonate and its intermediates, *Appl. Catal. A Gen.* 316 (2007) 1–21. doi:10.1016/j.apcata.2006.09.006.
- [20] P. Tundo, F. Trotta, G. Moragliob, Selective and continuous-flow mono-methylation of arylacetonitriles with dimethyl carbonate under gas-liquid phase-transfer catalysis conditions, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1.* (n.d.) 1070–1071. doi:10.1039/P19890001070.
- [21] Kanne D; Iwamoto T., Hydrocarbon fuel composition containing carbonate additive -, US 4904279, 1988.
- [22] M. Berhil, N. Lebrun, A. Tranchant, R. Messina, Reactivity and cycling behaviour of lithium in propylene carbonate-ethylene carbonate-dimethyl carbonate mixtures, *J. Power Sources.* 55 (1995) 205–210. doi:10.1016/0378-7753(94)02189-A.
- [23] I.E. Franklin, Strain; Muskat, A Preparation of carbonic acid esters, US Patent 2379250 (1945)
- [24] D. Delledonne, F. Rivetti, U. Romano, Developments in the production and application of dimethylcarbonate, *Appl. Catal. A Gen.* 221 (2001) 241–251. doi:10.1016/S0926-860X(01)00796-7.
- [25] L.M. U. Romano, R. Tesei, G. Cipriani, Method for the preparation of esters of carbonic acid, US Patent 4,218,391 (1980)
- [26] U. Romano, R. Tesel, M.M. Mauri, P. Rebora, Synthesis of dimethyl carbonate from methanol, carbon monoxide, and oxygen catalyzed by copper compounds, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 19 (1980) 396–403. doi:10.1021/i360075a021.
- [27] N. Keller, G. Rebmann, V. Keller, Catalysts, mechanisms and industrial processes for the dimethylcarbonate synthesis, *J. Mol. Catal. A Chem.* 317 (2010) 1–18. doi:10.1016/j.molcata.2009.10.027.
- [28] A.Y. Nishihira, K. Yoshida, S. Tanaka, S. Process for continuously producing dimethyl carbonate, US Patent 5631396, (1997).
- [29] Y. Yamamoto, T. Matsuzaki, S. Tanaka, K. Nishihira, K. Ohdan, A. Nakamura, et al., Catalysis and characterization of Pd / NaY for dimethyl carbonate synthesis from methyl nitrite and CO, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 93* (1997) 3721–3727. doi:10.1039/a702015e.
- [30] C. Song, Global challenges and strategies for control, conversion and utilization of CO₂ for sustainable development involving energy, catalysis, adsorption and chemical processing, *Catal. Today.* 115 (2006) 2–32. doi:10.1016/j.cattod.2006.02.029.
- [31] J.F. Knifton, Process for co-synthesis of ethylene glycol and. DMC, Texaco Inc., US Patent 4,661,609 (1987).
- [32] B.M. Bhanage, S. Fujita, Y. Ikushima, M. Arai, Synthesis of dimethyl carbonate and glycols from carbon dioxide, epoxides, and methanol using heterogeneous basic metal oxide catalysts with high activity and selectivity, *Appl. Catal. A Gen.* 219 (2001) 259–266. doi:10.1016/S0926-860X(01)00698-6.
- [33] S. Fukuoka, M. Tojo, H. Hachiya, M. Aminaka, K. Hasegawa, Green and Sustainable Chemistry in Practice: Development and Industrialization of a Novel Process for Polycarbonate Production

- from CO₂ without Using Phosgene, *Polym. J.* 39 (2007) 91–114. doi:10.1295/polymj.PJ2006140.
- [34] M. Wang, N. Zhao, Y. Sun, Synthesis of Dimethyl Carbonate from Urea and Methanol over ZnO, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 7596–7599. doi:10.1021/ie0504553.
- [35] J.G.M.-S. Monteiro, O. de Queiroz Fernandes Araújo, J.L. de Medeiros, Sustainability metrics for eco-technologies assessment, part I: preliminary screening, *Clean Technol. Environ. Policy.* 11 (2008) 209–214. doi:10.1007/s10098-008-0189-9.
- [36] T. Sakakura, K. Kohno, The synthesis of organic carbonates from carbon dioxide., *Chem. Commun. (Camb).* (2009) 1312–30. doi:10.1039/b819997c.
- [37] N. Keller, G. Rebmann, V. Keller, Catalysts, mechanisms and industrial processes for the dimethylcarbonate synthesis, *J. Mol. Catal. A Chem.* 317 (2010) 1–18. doi:10.1016/j.molcata.2009.10.027.
- [38] Q. Cai, B. Lu, L. Guo, Y. Shan, Studies on synthesis of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide, *Catalysis Communications.* 10 (2009) 605–609. doi:10.1016/j.catcom.2008.11.002.
- [39] E. Leino, P. Mäki-Arvela, V. Etsä, D.Y. Murzin, T. Salmi, J.-P. Mikkola, Conventional synthesis methods of short-chain dialkylcarbonates and novel production technology via direct route from alcohol and waste CO₂, *Appl. Catal. A Gen.* 383 (2010) 1–13. doi:10.1016/j.apcata.2010.05.046.
- [40] J. Kizlink, I. Pastucha, Preparation of Dimethyl Carbonate from Methanol and Carbon Dioxide in the Presence of Sn(IV) and Ti(IV) Alkoxides and Metal Acetates, *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.* 60 (1995) 687–692. doi:10.1135/cccc19950687.
- [41] J. Kizlink, Synthesis of Dimethyl Carbonate from Carbon Dioxide and Methanol in the Presence of Organotin Compounds, *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.* 58 (1993) 1399–1402. doi:10.1135/cccc19931399.
- [42] Jun-Chul Choi, * and Toshiyasu Sakakura, T. Sako, Reaction of Dialkyltin Methoxide with Carbon Dioxide Relevant to the Mechanism of Catalytic Carbonate Synthesis, *Journal Of The American Chemical Society.* 121 (1999) 3793–3794. doi:10.1021/ja9900499. (1999).
- [43] D. Ballivet-Tkatchenko, O. Douteau, S. Stutzmann, Reactivity of Carbon Dioxide with n-Butyl (phenoxy) -, (alkoxy) -, and (oxo) stannanes : Insight into Dimethyl Carbonate Synthesis, *Synthesis (Stuttg).* (2000) 4563–4567.
- [44] D. Ballivet-Tkatchenko, T. Jerphagnon, R. Ligabue, L. Plasseraud, D. Poinot, The role of distannoxanes in the synthesis of dimethyl carbonate from carbon dioxide, *Appl. Catal. A Gen.* 255 (2003) 93–99. doi:10.1016/S0926-860X(03)00647-1.
- [46] A. Dibenedetto, C. Pastore, M. Aresta, Direct carboxylation of alcohols to organic carbonates: Comparison of the Group 5 element alkoxides catalytic activity, *Catal. Today.* 115 (2006) 88–94. doi:10.1016/j.cattod.2006.02.026.
- [47] S. Fang, K. Fujimoto, Direct synthesis of dimethyl carbonate from carbon dioxide and methanol catalyzed by base, *Appl. Catal. A Gen.* 142 (1996) 8–10. doi:10.1016/0926-860X(96)00081-6.
- [48] T. Zhao, Y. Han, Y. Sun, Novel reaction route for dimethyl carbonate synthesis from CO₂ and methanol, *Fuel Process. Technol.* 62 (2000) 187–194. doi:10.1016/S0378-3820(99)00118-6.

- [49] B. Fan, H. Li, W. Fan, Z. Qin, R. Li, Direct synthesis of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide over organotin-functionalized mesoporous benzene-silica, *Pure Appl. Chem.* 84 (2011) 663–673. doi:10.1351/PAC-CON-11-06-01.
- [50] K. Tomishige, T. Sakaihorii, Y. Ikeda, K. Fujimoto, A novel method of direct synthesis of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide catalyzed by zirconia, *Catal. Letters.* 58 (1999) 225–229. doi:10.1023/A:1019098405444.
- [51] K. Tomishige, Y. Ikeda, T. Sakaihorii, K. Fujimoto, Catalytic properties and structure of zirconia catalysts for direct synthesis of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide, *J. Catal.* 192 (2000) 355–362. doi:10.1006/jcat.2000.2854.
- [52] K. Jung, A. Bell, Effects of catalyst phase structure on the elementary processes involved in the synthesis of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide over zirconia, *Top. Catal.* 20 (2002) 97–105. doi:10.1023/A:1016307617328.
- [53] Y. Yoshida, Y. Arai, S. Kado, K. Kunimori, K. Tomishige, Direct synthesis of organic carbonates from the reaction of CO₂ with methanol and ethanol over CeO₂ catalysts, *Catal. Today.* 115 (2006) 95–101. doi:10.1016/j.cattod.2006.02.027.
- [54] B.A. V Santos, C.S.M. Pereira, V.M.T.M. Silva, J.M. Loureiro, A.E. Rodrigues, Kinetic study for the direct synthesis of dimethyl carbonate from methanol and CO₂ over CeO₂ at high pressure conditions, *Appl. Catal. A Gen.* 455 (2013) 219–226. doi:10.1016/j.apcata.2013.02.003.
- [55] S. Wang, L. Zhao, W. Wang, Y. Zhao, G. Zhang, X. Ma, et al., Morphology control of ceria nanocrystals for catalytic conversion of CO₂ with methanol., *Nanoscale.* 5 (2013) 5582–8. doi:10.1039/c3nr00831b.
- [56] J.J. Schneider, M. Naumann, C. Schäfer, A. Brandner, H.J. Hofmann, P. Claus, Template-assisted formation of micro-sized nanocrystalline CeO₂ tubes and their catalytic performance in the carboxylation of methanol., *Beilstein J. Nanotechnol.* 2 (2011) 776–84. doi:10.3762/bjnano.2.86.
- [57] E. Leino, P. Mäki-Arvela, V. Ert, N. Kumar, F. Demoisson, A. Samikannu, et al., The influence of various synthesis methods on the catalytic activity of cerium oxide in one-pot synthesis of diethyl carbonate starting from CO₂, ethanol and butylene oxide, *Catal. Today.* 210 (2013) 47–54. doi:10.1016/j.cattod.2013.02.011.
- [58] K. Tomishige, Y. Furusawa, Y. Ikeda, M. Asadullah, K. Fujimoto, CeO₂ – ZrO₂ solid solution catalyst for selective synthesis of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide, *Catal. Letters.* 76 (2001) 71–74.
- [59] H.J. Lee, W. Joe, J.C. Jung, I.K. Song, Direct synthesis of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide over Ga₂O₃-CeO₂-ZrO₂ catalysts prepared by a single-step sol-gel method: Effect of acidity and basicity of the catalysts, *Korean J. Chem. Eng.* 29 (2012) 1019–1024. doi:10.1007/s11814-012-0017-0.
- [60] H.J. Hofmann, A. Brandner, P. Claus, Direct Synthesis of Dimethyl Carbonate by Carboxylation of Methanol on Ceria-Based Mixed Oxides, *Chem. Eng. Technol.* 35 (2012) 2140–2146. doi:10.1002/ceat.201200475.
- [61] W. Wang, S. Wang, X. Ma, J. Gong, Crystal structures, acid–base properties, and reactivities of Ce_xZr_{1-x}O₂ catalysts, *Catal. Today.* 148 (2009) 323–328. doi:10.1016/j.cattod.2009.07.090.
- [62] M. Aresta, A. Dibenedetto, C. Pastore, C. Cuocci, B. Aresta, S. Cometa, et al., Cerium (IV) oxide

- modification by inclusion of a hetero-atom : A strategy for producing efficient and robust nano-catalysts for methanol carboxylation, *Catal. Today.* 137 (2008) 125–131. doi:10.1016/j.cattod.2008.04.043.
- [63] A. Dibenedetto, M. Aresta, A. Angelini, J. Ethiraj, B.M. Aresta, Synthesis, characterization, and use of Nb(V)/Ce(IV)-mixed oxides in the direct carboxylation of ethanol by using pervaporation membranes for water removal., *Chemistry.* 18 (2012) 10324–34. doi:10.1002/chem.201201561.
- [64] K.W. La, I.K. Song, Direct synthesis of dimethyl carbonate from CH₃OH AND CO₂ by H₃PW₁₂O₄₀/Ce_xTi_{1-x}O₂ catalyst , *React. Kinet. Catal. Lett.* 89 (2006) 303–309. doi:10.1007/s11144-006-0141-0.
- [65] H.J. Lee, S. Park, I.K. Song, J.C. Jung, Direct Synthesis of Dimethyl Carbonate from Methanol and Carbon Dioxide over Ga₂O₃/Ce_{0.6}Zr_{0.4}O₂ Catalysts: Effect of Acidity and Basicity of the Catalysts, *Catal. Letters.* 141 (2011) 531–537. doi:10.1007/s10562-010-0544-4.
- [66] Y. Ikeda, T. Sakaihorii, K. Tomishige, K. Fujimoto, Promoting effect of phosphoric acid on zirconia catalysts in selective synthesis of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide, *Catal. Letters.* 66 (2000) 59–62. doi:10.1023/A:1019043422050.
- [67] Y. Ikeda, M. Asadullah, K. Fujimoto, K. Tomishige, Structure of the Active Sites on H₃PO₄/ ZrO₂ Catalysts for Dimethyl Carbonate Synthesis from Methanol and Carbon Dioxide, (2001) 10653–10658.
- [68] X.L. Wu, M. Xiao, Y.Z. Meng, Y.X. Lu, Direct synthesis of dimethyl carbonate on H₃PO₄ modified V₂O₅, *J. Mol. Catal. A Chem.* 238 (2005) 158–162. doi:10.1016/j.molcata.2005.05.018.
- [69] A. Aouissi, Z.A. Al-Othman, A. Al-Amro, Gas-phase synthesis of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide over Co_{1.5}PW₁₂O₄₀ Keggin-type heteropolyanion., *Int. J. Mol. Sci.* 11 (2010) 1343–51. doi:10.3390/ijms11041343.
- [70] A. Aouissi, A.W. Apblett, Z.A. AL-Othman, A. Al-Amro, Direct synthesis of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide using heteropolyoxometalates: the effects of cation and addenda atoms, *Transit. Met. Chem.* 35 (2010) 927–931. doi:10.1007/s11243-010-9413-7.
- [71] C. Jiang, Y. Guo, C. Wang, C. Hu, Y. Wu, E. Wang, Synthesis of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide in the presence of polyoxometalates under mild conditions, *Appl. Catal. A Gen.* 256 (2003) 203–212. doi:10.1016/S0926-860X(03)00400-9.
- [72] H.J. Lee, S. Park, J.C. Jung, I.K. Song, Direct synthesis of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide over H₃PW₁₂O₄₀/Ce_xZr_{1-x}O₂ catalysts: Effect of acidity of the catalysts, *Korean J. Chem. Eng.* 28 (2011) 1518–1522. doi:10.1007/s11814-011-0020-x.
- [73] K. Tomishige, T. Sakaihorii, Y. Ikeda, K. Fujimoto, A novel method of direct synthesis of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide catalyzed by zirconia, *Catal. Letters.* 58 (1999) 225–229. doi:10.1023/A:1019098405444.
- [74] S. Xie, A.T. Bell, An in situ Raman study of dimethyl carbonate synthesis from carbon dioxide and methanol over zirconia, *Catal. Letters.* 70 (2000) 137–143. doi:10.1023/A:1018837317910.
- [75] K.T. Jung, A.T. Bell, An in Situ Infrared Study of Dimethyl Carbonate Synthesis from Carbon Dioxide and Methanol over Zirconia, *J. Catal.* 204 (2001) 339–347. doi:10.1006/jcat.2001.3411.
- [76] A. Badri, C. Binet, J.-C. Lavalley, D. Bevan, J. Kordis, M. Rosynek, et al., Use of methanol as an IR

- molecular probe to study the surface of polycrystalline ceria, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 93 (1997) 1159–1168. doi:10.1039/a606628c.
- [77] K. Tomishige, Y. Ikeda, T. Sakai, K. Fujimoto, Catalytic properties and structure of zirconia catalysts for direct synthesis of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide, *J. Catal.* 192 (2000) 355–362. doi:10.1006/jcat.2000.2854.
- [78] M. Aresta, A. Dibenedetto, C. Pastore, A. Angelini, B. Aresta, I. Pápai, Influence of Al₂O₃ on the performance of CeO₂ used as catalyst in the direct carboxylation of methanol to dimethylcarbonate and the elucidation of the reaction mechanism, *J. Catal.* 269 (2010) 44–52. doi:10.1016/j.jcat.2009.10.014.
- [79] M. Honda, M. Tamura, Y. Nakagawa, K. Nakao, K. Suzuki, K. Tomishige, Organic carbonate synthesis from CO₂ and alcohol over CeO₂ with 2-cyanopyridine: Scope and mechanistic studies, *J. Catal.* 318 (2014) 95–107. doi:10.1016/j.jcat.2014.07.022.
- [80] M. Honda, M. Tamura, Y. Nakagawa, K. Tomishige, Catalytic CO₂ conversion to organic carbonates with alcohols in combination with dehydration system, *Catal. Sci. Technol.* 4 (2014) 2830. doi:10.1039/C4CY00557K.
- [81] J. Bian, M. Xiao, S. Wang, X. Wang, Y. Lu, Y. Meng, Highly effective synthesis of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide using a novel copper–nickel/graphite bimetallic nanocomposite catalyst, *Chem. Eng. J.* 147 (2009) 287–296. doi:10.1016/j.cej.2008.11.006.
- [82] P. Unnikrishnan, P. Varhadi, D. Srinivas, Efficient, direct synthesis of dimethyl carbonate from CO₂ using a solid, calcined zirconium phenylphosphonate phosphite catalyst, *RSC Adv.* 3 (2013) 23993. doi:10.1039/c3ra44368j.
- [83] J.-C. Choi, L.-N. He, H. Yasuda, T. Sakakura, Selective and high yield synthesis of dimethyl carbonate directly from carbon dioxide and methanol, *Green Chem.* 4 (2002) 230–234. doi:10.1039/b200623p.
- [84] C. Li, S. Zhong, Study on application of membrane reactor in direct synthesis DMC from CO₂ and CH₃OH over Cu – KF / MgSiO catalyst, *Catal. Today.* 82 (2003) 83–90. doi:10.1016/S0920-5861(03)00205-0.
- [85] Y. Fu, H. Zhu, J. Shen, Thermal decomposition of dimethoxymethane and dimethyl carbonate catalyzed by solid acids and bases, *Thermochim. Acta.* 434 (2005) 88–92. doi:10.1016/j.tca.2005.01.021.

CHAPITRE 2 :

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

2 Techniques expérimentales

Ce chapitre présente d'abord les méthodes de préparation des catalyseurs et les techniques de caractérisation des matériaux conventionnelles utilisées dans le chapitre 4.

Les méthodes de mesure d'activité spécifiques à la réaction sont ensuite décrites en détail. Les limitations diffusionnelles du réacteur utilisé pour l'étude cinétique (chapitre 6) sont évaluées.

Enfin nous caractérisons le milieu réactionnel et sa composition. Les méthodes de calcul utilisées pour évaluer les concentrations en méthanol et en CO_2 dans le chapitre 6 et le volume de phase liquide sont abordées après un rappel sur les diagrammes binaires.

2.1 Méthode de préparation des catalyseurs

Les catalyseurs ont été fournis par Johnson Matthey, partenaire du projet CARENA. Les détails des méthodes de synthèse restent confidentiels. Parmi les nombreux catalyseurs évalués par criblage, les catalyseurs préparés par coprécipitation (CP) et pyrolyse de flamme (FSP) ont été sélectionnés pour une étude approfondie, c'est pourquoi il nous a paru intéressant d'introduire ici ces deux méthodes de synthèse.

2.1.1 Coprécipitation (CP)

La coprécipitation est une méthode de synthèse en phase liquide basée sur la précipitation simultanée des précurseurs dissous pour obtenir un précipité homogène. Les précurseurs sont dissous dans les proportions stœchiométriques désirées. La solution de précurseurs est ajoutée goutte à goutte à une solution d'ammoniaque concentrée sous agitation afin que les espèces précipitent en même temps : chaque ion ajouté trouve un ion OH^- pour précipiter. Après murissement du précipité à un pH contrôlé, la solution est filtrée, le coprécipité est lavé, puis séché dans une étuve. Une calcination sous air à 500°C permet d'éliminer les solvants résiduels et d'obtenir le solide cristallisé.

2.1.2 Pyrolyse de flamme (FSP)

La pyrolyse de flamme (FSP) est une méthode de synthèse en une étape pour préparer des nanoparticules [1][2]. Typiquement, des composés organométalliques sont dissous dans un solvant organique. La solution de précurseur est vaporisée en gouttelettes micrométriques dans un flux d'oxygène et chauffée dans une flamme alimentée en métal et oxygène. Le solvant et le métal s'évaporent rapidement et brûlent pour former des vapeurs d'oxydes métalliques atomiquement dispersées, qui vont par nucléation former des clusters quand elles atteignent des zones plus froides hors de la flamme. Les clusters formés croissent par coalescence et frittage. Les particules obtenues, non poreuses, vont coaguler et former des agrégats et des congglomérats, qui eux, ont une porosité intergranulaire [3].

La pyrolyse de flamme donne des particules homogènes formées à très haute température avec un temps de résidence dans la flamme très court. La plupart de l'enthalpie qui alimente la flamme vient du solvant. L'enthalpie de combustion doit être suffisante et la flamme assez chaude pour obtenir une vaporisation rapide des gouttelettes de liquides afin que la nucléation et la croissance des particules aient lieu en phase liquide [4]. Sinon on obtient des particules de taille micrométrique creuses ou en coquille.

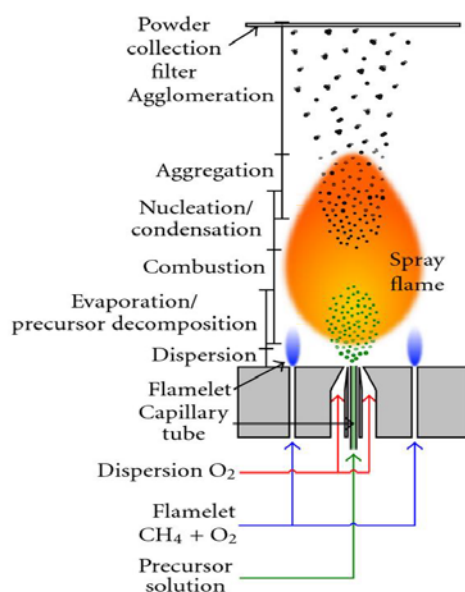


Figure 2-1 (a) Schéma du principe de la synthèse par pyrolyse de flamme ; (b) Vue du laboratoire dans lequel ont été préparés les échantillons CARENA (Johnson Matthey propriétaire).

Les matériaux produits par pyrolyse de flamme possèdent des surfaces spécifiques élevées. Cette technique permet d'obtenir rapidement en une seule étape des catalyseurs multi-

composants. Dans le cas des oxydes mixtes, on peut obtenir des oxydes mélangés, des solutions solides ou des phases avec ségrégation, en fonction des temps de résidence, du solvant et de la miscibilité des phases [5][6].

Une description plus complète du procédé mis à l'échelle pilote et utilisé par Johnson Matthey est décrite dans [7].

2.1.3 Traitement thermique des catalyseurs coprécipités

Les catalyseurs coprécipités calcinés dans une première étape à 500°C (série CP-50) fournis par Johnson Matthey ont subi un traitement thermique à des températures de 700 et 850°C (série CP-70 et CP-85 respectivement). Les traitements thermiques ont été réalisés dans un four à moufle (Carbolite) entre 500 et 1000°C sous flux d'air durant 5h. Les catalyseurs sont disposés dans des creusets en alumine.

2.2 Caractérisation des catalyseurs

Toutes les caractérisations ont été effectuées au laboratoire Ircelyon, sauf mention contraire. Nous mentionnons les cas où ces analyses sont réalisées par les services scientifiques.

2.2.1 Analyse texturale

2.2.1.1 Surface spécifique et structure poreuse

Les mesures des propriétés texturales ont été réalisées par adsorption physique d'azote sur un appareil d'adsorption automatisé Belsorp Max de Bel Japan. Les échantillons sont préalablement chauffés à 300°C pendant 3 heures sous vide primaire sur une rampe de désorption Belprep Vac II afin d'éliminer les espèces adsorbées sur l'échantillon, (principalement l'eau contenue dans les pores). L'aire spécifique (notée S_{BET}) est calculée à l'aide de l'équation BET de la théorie de Brunauer, Emmett et Teller appliquée à l'isotherme de physisorption d'azote à 77 K. Le volume poreux et la répartition des rayons des pores sont déterminés par l'équation BJH (Barret, Joyner et Hallenda) à partir de l'isotherme de désorption d'azote à 77K [8].

2.2.1.2 Granulométrie laser

La granulométrie laser permet de déterminer la distribution des tailles de particules d'une poudre. L'appareil est un Microtrac S3500. Des analyses sont réalisées sur la poudre brute puis après 80 secondes aux ultrasons (40 Watts) afin de casser les agglomérats.

2.2.2 Composition chimique : spectroscopie d'émission atomique par couplage à plasma inductif (ICP)

La quantification des teneurs métalliques des catalyseurs a été effectuée par spectroscopie d'émission atomique par plasma à couplage inductif (ICP) sur un appareil ICP-OES "Activa" Jobin Yvon. Cette technique spectrochimique permet l'analyse quantitative des éléments, dans une limite de détection qui varie entre la partie par million et la partie par milliard. Les catalyseurs sont dissouts par une attaque acide. La solution obtenue est ensuite introduite dans l'appareillage et le métal est vaporisé à l'aide d'un plasma. Chaque élément émet un rayonnement caractéristique dont l'intensité est mesurée. Cette intensité est ensuite corrélée à la quantité d'atomes métalliques vaporisés.

Les analyses ont été réalisées par le service Analyse et Texture d'Ircelyon.

2.2.3 Analyses structurales

2.2.3.1 Diffraction des Rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique d'analyse structurale de la matière ordonnée. Le principe de cette méthode ainsi que les bases de données en font un outil expérimental particulièrement adapté à l'étude des phases cristallisées. Elle permet de distinguer les phases d'une substance polymorphique qui cristallise dans des structures différentes et qui peuvent être présentes dans un même échantillon.

Les diffractogrammes X ont été obtenus par diffraction des rayons X sur des échantillons préalablement broyés finement au mortier. L'appareil utilisé pour ces analyses est un diffractomètre de rayons X sur poudre - Bruker D8 Advance A25, la radiation utilisée est la raie $K\alpha$ du Cu (0.154184 nm). La plage de mesure étudiée est de 4 à 80° (2- θ). Le logiciel EVA (Bruker) permet la détermination des phases cristallines grâce à la comparaison du diffractogramme expérimental avec les bases de données (JCPDS).

La formule de Scherrer permet d'évaluer la taille de cristallites que nous noterons D_{DRX} à partir de la hauteur et de la position d'un pic selon Eq. 2-1:

$$\text{Eq. 2-1} \quad D_{DRX} = \frac{\lambda}{\beta_i \cos(\frac{2\theta}{2})}$$

Avec $\lambda=1.5406$ Å pour la raie $K\alpha_1$ du Cu

β_i largeur intégrale corrigée de la largeur instrumentale en radian par

$$(\beta_i)^2 = (\beta_{\text{mesure}})^2 - (\beta_{\text{instrumentale}})^2 \text{ avec } \beta_{\text{instrumentale}} = 0.06^\circ$$

2 θ : position du pic (hkl) sur le diffractogramme

La méthode est limitée par le rapport signal sur bruit qui diminue avec la fraction de la phase cristalline et la taille des cristallites. Il n'y a généralement pas de détection pour des tailles de cristallite de diamètre 2nm.

Les diffractogrammes ainsi que l'affinement Rietveld ont été réalisés par le service DRX d'Ircelyon.

2.2.3.2 Microscopie électronique en transmission (MET)

La morphologie cristalline des catalyseurs a été observée par microscopie électronique à transmission (MET) sur un JEOL 2010 Lab 6 dont la tension d'accélération est de 200kV et la résolution de 0.19 nm. L'analyse requiert le dépôt de l'échantillon sur une grille.

Les clichés ont été réalisés par le service spectroscopie Microscopie électronique d'Ircelyon.

2.2.3.3 Spectroscopie Raman

La spectroscopie de diffusion Raman est une technique permettant l'observation des états vibrationnels (et également rotationnels dans le cas des gaz) de molécules et de cristaux. Les effets Raman stokes et anti-stokes correspondent à des phénomènes de diffusion inélastique de photons suite à leur interaction avec un milieu. La perte (diffusion stokes) ou le gain (diffusion anti-stokes) d'énergie lors de ces phénomènes donnent directement accès aux états vibrationnels du milieu. Expérimentalement, un spectre Raman est réalisé avec une source excitatrice monochromatique (laser) dont la longueur d'onde peut se situer de l'UV au proche IR.

Les analyses ont été effectuées avec un spectromètre LabRAM HR de Jobin Yvon conçu pour effectuer de la microscopie Raman confocale. Il est équipé d'un spectrographe à simple étage permettant d'assurer une collection optimale du signal Raman. Le laser utilisé est un laser Argon 514nm conçu pour des applications scientifiques nécessitant une large gamme de longueurs d'onde excitatrices. Un prisme permet de sélectionner la longueur d'onde excitatrice souhaitée dans le visible. Le détecteur est un détecteur CCD refroidi par air à -75 °C par effet Peltier. Les réseaux utilisés sont le 300 trait/nm et le 1800 trait/nm. La puissance laser au niveau des échantillons est de l'ordre d'1 mW. Il a été vérifié au préalable qu'il n'y avait pas d'échauffement laser à cette puissance.

Des cartographies d'échantillons ont été réalisées à l'aide d'une platine motorisée afin de vérifier l'homogénéité à l'échelle micrométrique. Dans ces conditions la taille du spot est évaluée à $1\mu\text{m}^2$ sur $1\mu\text{m}$ de profondeur.

Les expériences ont été réalisées par le service spectroscopie Raman d'Ircelyon.

2.2.4 Désorption en température programmée de molécules sondes

La TPD est une technique d'étude des espèces adsorbées à la surface d'un solide qui consiste à chauffer progressivement un échantillon de catalyseur préalablement recouvert de molécules adsorbées afin d'observer la désorption de ces molécules provoquée par l'élévation de température [9].

La désorption en température programmée (TPD) du CO_2 ou de NH_3 permet de mesurer le nombre de sites acides et basiques à la surface des solides, ainsi que leurs forces relatives qui sont fonction de la température d'élution. La TPD d'eau permet d'évaluer le caractère hydrophile du catalyseur.

Les débits de gaz (Ar , He , sonde NH_3 , sonde CO_2) sont contrôlés par des régulateurs de débit massique. La vapeur d' H_2O est obtenue en faisant barboter le gaz inerte dans un saturateur équipé d'un fritté et placé dans un bain thermostaté à 15°C . Le catalyseur est placé dans une cellule spécifique en quartz (Bel Japan, Cryocat), chauffée par un four électrique. Cette cellule est équipée d'un thermocouple placé dans le lit catalytique. La détection des gaz en sortie de réacteur est réalisée au moyen d'un spectromètre de masse quadripolaire à source d'ion ouverte (Transpector II IPC400, Inficon).

Avant toute mesure les catalyseurs sont désorbés durant 2h à 300°C .

Tableau 2-1 : Conditions expérimentales des TPD

Molécule sonde	Pression partielle lors de l'adsorption (bar) (Pression totale =1 bar)	Fragment principal M/z (MS)	Température d'adsorption ($^\circ\text{C}$) durant 30mn	Temps de purge sous Ar après l'adsorption (mn)	Rampe de TPD ($^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$)
NH_3	0.05	17	100	30	10
CO_2	0.2	44	30	30	10
H_2O	Pvsat (15°C)=0.09	18	30	30	10

2.2.5 Infra rouge en transmission : dosage d'acidité à la pyridine

Cette méthode a été utilisée afin de déterminer la nature des sites acides. En effet la pyridine interagit avec les sites acides de Lewis ou de Brønsted en donnant des bandes caractéristiques répondant en infrarouge [10].

L'échantillon est une pastille autosupportée pressée de 0.9cm de diamètre. La masse utilisée est de l'ordre de 60mg. La pastille est dans un premier temps traitée sous vide secondaire à 200°C afin de retirer les impuretés adsorbées. L'adsorption de pyridine se fait à température ambiante. L'excès de molécules de pyridine est évacué sous vide primaire puis secondaire. Enfin, la pastille est désorbée à 50, 100, 150, 200, 250 et 300°C pendant 30mn. Entre chaque température un spectre est réalisé à 30°C. Les spectres sont réalisés sur un Nicolet 6700 avec une résolution de 2cm⁻¹ à 32scan.

Les expériences ont été réalisées au laboratoire LCOMs.

2.2.6 Analyse de surface par Spectrométrie de photoélectrons induite par rayons X (XPS)

La spectroscopie de photoélectron (XPS) est une technique d'analyse de surface qui apporte des informations sur la nature et les concentrations relatives des espèces constituant les premières couches atomiques d'un solide (profondeur d'analyse de l'ordre de 3 à 5 nm). Les spectres XPS ont été enregistrés avec un spectromètre Kratos Axis Ultra DLD utilisant un analyseur hémisphérique travaillant sous un vide de 5 .10⁻⁸ Pa. La source utilisée est un faisceau monochromatique de photons X provenant de la radiation Al K_α (1486,6 eV). L'énergie d'analyse est de 160 eV pour le spectre général et de 20 eV pour la quantification. La surface analysée est de 700 x 300 μm.

Pour les analyses quantitatives, on utilise l'aire des pics de photoélectrons après soustraction d'un fond continu d'électrons secondaires par la méthode de Shirley (fond en S). La quantification tient compte de paramètres tels que le libre parcours moyen des électrons, la section efficace de photo-ionisation et la fonction de transmission du spectromètre (tous ces facteurs sont inclus dans le logiciel KRATOS qui s'appelle ECLIPSE). Les intensités des pics ont été mesurées en intégrant les aires des pics.

Les spectres des niveaux Zr_{3d}, Zr_{3p}, Ce_{3d}, C_{1s}, O_{1s} ont été utilisés pour l'analyse quantitative.

Les spectres ont été réalisés par le service XPS d'Ircelyon.

2.2.7 Caractérisation des espèces adsorbées par Réflexion Diffuse Infrarouge (DRIFT)

Dans le cas d'une matière pulvérulente, l'énergie du faisceau infra rouge du faisceau réfléchi n'est plus concentrée dans une seule direction (celle de la réflexion spéculaire). Elle est, au contraire dispersée dans toutes les directions de l'espace par des effets de diffraction, réfraction et réflexion, (Figure 2-2 (a)) et on parlera de réflexion diffuse. La détection du rayonnement réfléchi nécessite dans ce cas un accessoire spécifique : l'échantillon est surmonté par un dôme réflecteur hémisphérique qui collecte l'ensemble du rayonnement issu de l'échantillon, et le focalise vers le détecteur. On considère que la profondeur d'analyse est de quelques μm . Cette technique permet d'obtenir des informations sur la nature des espèces adsorbées à la surface du catalyseur (interaction gaz-solide) dans des conditions où l'on peut contrôler la température et l'atmosphère et tenter de se rapprocher des conditions de réaction. Sous certaines hypothèses, on peut également mesurer des vitesses et identifier des intermédiaires réactionnels [11].



(a)



(b)

Figure 2-2: (a) principe de la réflexion diffuse infrarouge ;(b) Image de la cellule DRIFT Harricks Sci.

Les mesures ont été réalisées dans une cellule en inox DRIFT Harrick Sci (Figure 2-2 (b)) contrôlée en température (25-600°C), et équipée de fenêtres en KBr. Une couche d'environ 3mm de catalyseur en poudre (granulométrie de l'ordre de $1\mu\text{m}$) est placée dans le creuset de la cellule sur une couche de carbure de silicium (SiC). Les débits de gaz sont contrôlés par des régulateurs de débit massique. La pression partielle de méthanol est générée en faisant buller le gaz inerte dans un saturateur maintenu à 15°C.

La cellule DRIFT est placée dans le compartiment d'un spectromètre Nicolet Magna 550 équipé d'une séparatrice en KBr d'un détecteur MCT refroidi à l'azote liquide. Les spectres sont acquis avec une résolution spectrale de 2cm^{-1} et nécessitent entre 12 et 32 scans en fonction de la rapidité d'analyse nécessaire. Le bruit de fond est réalisé sur du KBr à la même température.

2.3 Evaluation des performances catalytiques

Toutes les mesures de d'activité catalytiques ont été réalisées à l'IRCELYON avec des protocoles et dispositifs spécifiquement développés pour cette réaction.

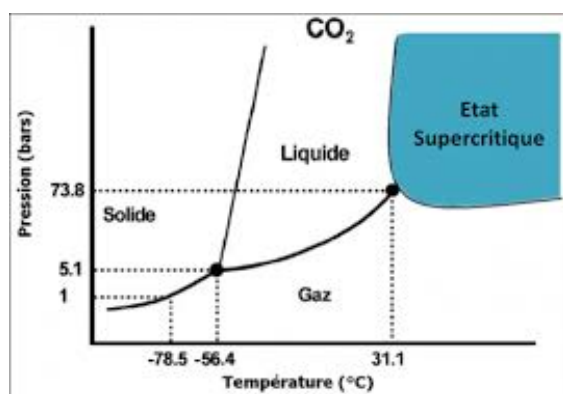
2.3.1 Réactifs : CO₂ et méthanol

2.3.1.1 Méthanol

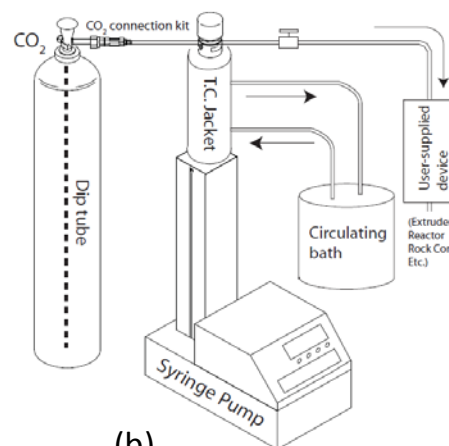
Le méthanol utilisé a une teneur en eau mesurée par Karl Fischer inférieure à 0.02% en masse.

2.3.1.2 CO₂

Le CO₂ est conditionné en bouteille à tube plongeur sous forme de gaz liquéfié. La pression maximale d'une bouteille à température ambiante est de 50 bar. Le diagramme de phase du dioxyde de carbone ci-dessous (Figure 2-3) montre qu'il est nécessaire de disposer d'un outil pour pressuriser le CO₂ au delà de 50 bar.



(a)



(b)

Figure 2-3 (a) Diagramme de phase du CO₂ (b) Schéma d'un pousse seringue alimenté par une bouteille avec tube plongeur

La mise sous pression du CO_2 est donc effectuée à l'aide d'une pompe seringue modèle Teledyne Isco 260D. Le CO_2 est alimenté par une bouteille avec tube plongeur afin de récupérer uniquement la phase liquéfiée. Le réservoir de la pompe a une capacité de 250ml et est thermostaté à 4°C. En effet la mesure de la quantité de CO_2 introduite par la pompe est volumique. Or la densité du CO_2 varie avec la pression et la température (Figure 2-4 (a), calcul WebBook de Chimie NIST), et un changement de phase peut même se produire en fonction des conditions de température et de pression. Le cylindre de la pompe est donc thermostaté à 4°C, ce qui assure que le CO_2 est liquéfié aux pressions de travail supérieures à 40 bar (Figure 2-4 (b)) et que la densité varie peu ($\pm 5\%$ entre 50 et 100 bar à 4°C). Il est également nécessaire de thermostatier toutes les lignes en aval de la pompe afin d'éviter un changement de phase du CO_2 entre la pompe et le réacteur.

La pompe permet de travailler avec 3 modes : régulation de pression, régulation de débit ou injecter un volume défini au préalable (mode Disp).

Le CO_2 utilisé (Messer) a une pureté de 99.995% et sa teneur en eau est inférieure à 5ppm.

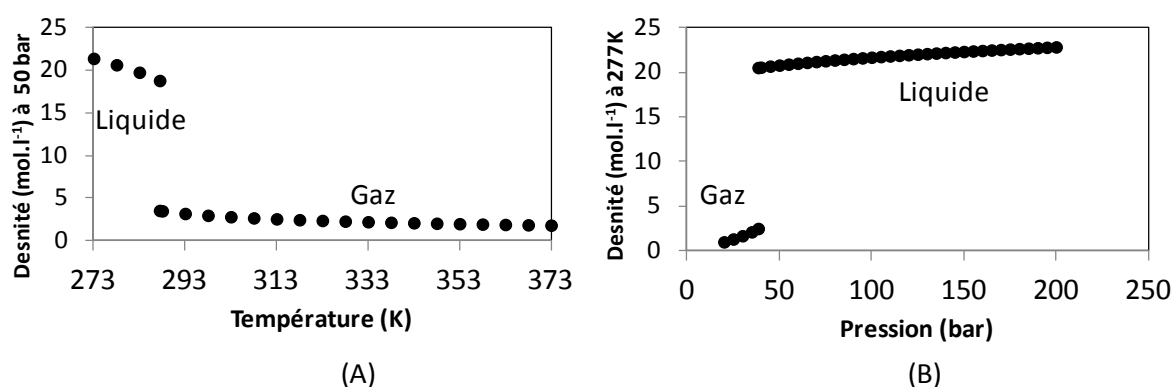


Figure 2-4 : Densité de CO_2 (mol.l^{-1}) (a) en fonction de la température à 50 bar ; (b) en fonction de la pression à 277K

De nombreux protocoles de mesure d'activité décrits dans la littérature introduisent le CO_2 dans le réacteur simplement en connectant la bouteille de CO_2 (gaz) à l'autoclave contenant le méthanol, et en ouvrant le robinet de la bouteille durant un temps donné. Nous avons constaté expérimentalement que le temps de contact entre la bouteille de gaz ouverte et l'autoclave a une importance. En effet, en fonction de la durée de contact gaz-liquide, la cinétique de dissolution du CO_2 dans le méthanol fait varier la quantité de CO_2 introduite dans le réacteur. Ceci est notamment visible quand on chauffe un autoclave fermé contenant le CO_2 et le méthanol : la pression finale atteinte est différente selon le temps de contact initial gaz-liquide.

2.3.2 Quantification des produits : carbonate de diméthyle et eau

2.3.2.1 Quantification du carbonate de diméthyle par chromatographie en phase gazeuse

Le carbonate de diméthyle produit lors de la réaction est analysé et quantifié par chromatographie en phase gazeuse (CPG). Il faut se rappeler que les quantités à analyser sont très faibles (moins de 0.5% en concentration molaire).

Le GC (Agilent, 6850) est équipé avec un injecteur split/ splitless, une colonne capillaire DBWax Etr, et un détecteur à ionisation de flamme. L'injection de l'échantillon liquide se fait manuellement à la seringue (2µl), ce qui pose un problème de répétabilité sur le volume injecté. Pour contrer cela, on ajoute un standard interne en faible quantité (teneur massique inférieure à 0.1%) : le toluène [11]. Le pic du toluène élue juste après celui du DMC sur le chromatogramme et leur température d'ébullition est proche (90°C pour le DMC, 110°C pour le toluène), ce qui justifie le choix du toluène en tant qu'étalon interne. Pour chaque solution analysée, l'injection est répétée trois fois. Le résultat final est la moyenne arithmétique des trois injections.

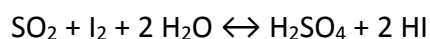
Tableau 2-2 : Méthode d'analyse utilisée sur GC5850 Agilent

Organe	Type	Paramètres de la méthode
Injecteur	Split/Splitless	200°C, Taux du split : 1 :100
Colonne	Capillaire DBwax ETR (30m, 32µm*0.25µm)	Four à 110°C en isotherme
Détecteur	FID	250°C
Durée analyse	3.5mn	

La calibration du GC est réalisée à partir de solutions étalons de toluène et de DMC diluées dans le méthanol.

2.3.2.2 Analyse de la teneur en eau par titration Karl-Fischer

La méthode de Karl Fischer est une méthode chimique de mesure de la teneur en eau d'un échantillon par titrage. Elle est basée sur l'oxydation du soufre en présence d'eau:



Dans le protocole coulométrique que nous utilisons l'iode participant à la réaction est générée directement dans la cellule de titrage par une oxydation électrochimique de l'iodure jusqu'à ce que de l'iode non réactive soit détectée. La loi Faraday peut être utilisée pour calculer la quantité d'iode générée à partir de la quantité d'électricité requise.

Les mesures sont réalisées sur un Titrando 905 de Metrohm. Le réactif est de l'Hydranal-Coulomat de chez Sigma Aldrich.

2.3.2.3 Références des produits chimiques

Tableau 2-3 : Pureté et origine des produits chimiques et gaz

Produit	Numéro CAS	Fournisseur	Pureté w: % massique mol : % molaire
Toluène	108-88-3	Sigma Aldrich	>99.8% w
DMC	616-38-6	Sigma Aldrich	>99% w
Méthanol	67-56-1	Sigma Aldrich	>99.8% w
CO ₂	124-128-9	Messer	99.95% mol

2.3.3 Criblage de catalyseurs en autoclave fermé

2.3.3.1 Réacteur et dispositif

Les réacteurs utilisés pour effectuer le criblage de catalyseur sont quatre autoclaves en inox de chez Parr Instrument. La cuve a une capacité de 50ml. Elle est équipée avec un couvercle qui contient deux vannes pour introduire ou soutirer du liquide, ainsi qu'un manomètre indiquant la pression dans le réacteur. L'organe de sécurité est un disque de rupture. L'étanchéité est faite avec un joint plat en téflon et deux demi-coquilles métalliques. Le chauffage est assuré par un bain d'huile et l'agitation par un barreau magnétique en téflon. L'autoclave est conçu pour une température maximale de 350°C et une pression de 200 bar.



Figure 2-5 : Autoclave dans un bain à huile posé sur plaque magnétique chauffante

2.3.3.2 Protocole expérimental

Les catalyseurs testés lors du criblage sont fournis sous forme de poudre. Ils sont au préalable désorbés 12h à 200°C sous vide sur une rampe Belprep II pour éliminer l'eau. Le réacteur est rempli avec 12g d'une solution de méthanol à 0.1% en masse de toluène préparée le matin. La teneur en eau de cette solution est vérifiée par analyse coulométrique Karl Fischer et doit être inférieure à 0.05%. Le toluène est le standard interne utilisé pour l'analyse par chromatographie en phase gaz. Entre 150 et 500mg de catalyseur désorbés sont ajoutés dans la cuve. L'autoclave est fermé et connecté à la pompe –seringue Isco qui délivre au réacteur un volume fixé de CO₂ à 4°C et 55 bar. Le temps zéro de la réaction est donné lorsque l'autoclave est placé dans un bain d'huile à 140°C régulé par une sonde PT100. L'agitation est fixée à 1500 rpm.min⁻¹. La pression autogène s'établit à 120 bar au bout de 90mn environ. La réaction est arrêtée après 4h en plaçant l'autoclave dans un bain de glace. Quand la pression a chuté à 50 bar, l'autoclave est dépressurisé et un échantillon de liquide est prélevé à la seringue en utilisant des filtres Millipore 0.45µm pour séparer la fraction liquide du catalyseur en suspension. L'échantillon est stocké dans un pilulier. L'analyse GC est réalisée directement après, et est décrite dans la section précédente.

Les conditions du criblage sont donc : 150mg de catalyseur désorbé, placé dans un mélange MeOH/CO₂ avec un rapport molaire MeOH : CO₂ :1 :1, chauffé à 408K pendant 4h sous agitation à 1500 rpm.min⁻¹ avec une pression finale à 120 bar.

2.3.4 Etude cinétique en réacteur agité semi continu

2.3.4.1 Description du réacteur

Le dispositif abouti décrit ci-dessous est le résultat d'un développement technique tenant compte de contraintes liées à la nature du catalyseur qui seront exposées en détail dans le chapitre 6 consacré à l'étude cinétique. Celle-ci a été réalisée dans un réacteur agité de taille supérieure aux réacteurs utilisés pour le criblage, avec une instrumentation plus sophistiquée pour réguler la pression, la température et l'agitation.

-Le **réacteur** (Parr Instrument) est équipé d'une cuve de 300ml. Le chauffage est assuré par un four électrique régulé par une sonde PT100 placée à l'intérieur du réacteur. La pression est mesurée par un capteur de pression Keller digital (0-200 bar) et également par un manomètre à aiguille. L'agitation du réacteur est réalisée avec une turbine à pales entraînée par une courroie et un système d'aimants. Pression, température et vitesse d'agitation sont contrôlées par un boîtier externe (Parr Instrument). Deux vannes à pointeau permettent d'introduire les réactifs et de purger. Le CO₂ est introduit dans le réacteur par la pompe Isco 500D décrite ci-dessus grâce à un flexible en inox isolé (Figure 2-6).

-La **sécurité** en cas de surpression est assurée par un disque de rupture. De plus, en cas de surpression dans le réacteur à une valeur entre 0 et 200 bar définie par l'utilisateur, le chauffage est coupé. La pompe Isco dispose d'un capteur de pression interne et arrête de délivrer du CO₂ si le réacteur atteint une pression supérieure à la pression fixée par l'utilisateur sur la pompe.

-**L'échantillonnage du liquide** est réalisé au moyen d'un tube plongeant dans la phase liquide durant la réaction. Sur ce tube est soudé un fritté en inox de porosité 0.5µm afin de ne soutirer que la phase liquide et non des particules du catalyseur (Figure 2-7 (b)), qui restent dans la cuve. Durant le prélèvement de liquide, l'admission en CO₂ est coupée. La boucle d'échantillonnage en inox de volume 1ml est purgée trois fois avant de récupérer un échantillon représentatif de la phase liquide à l'instant t, qui est refroidi à température ambiante et dépressurisé avant d'être récupéré dans un pilulier pour analyse ultérieure sur GC. Chaque point de la cinétique correspond à un prélèvement d'un volume moyen de 0.5-1ml de liquide, ce qui correspond à une chute de pression sur le réacteur de 0.5%. La pression est réajustée automatiquement lors de l'admission de CO₂, ce qui permet en même temps de purger la boucle d'échantillonnage. Au cours d'une mesure cinétique complète environ 10 ml de phase liquide sont ainsi prélevés: on estime que la variation de la phase liquide de volume 150ml est négligeable sur la durée de l'expérience car inférieure à 10% du volume total.

Chapitre 2 : Techniques expérimentales

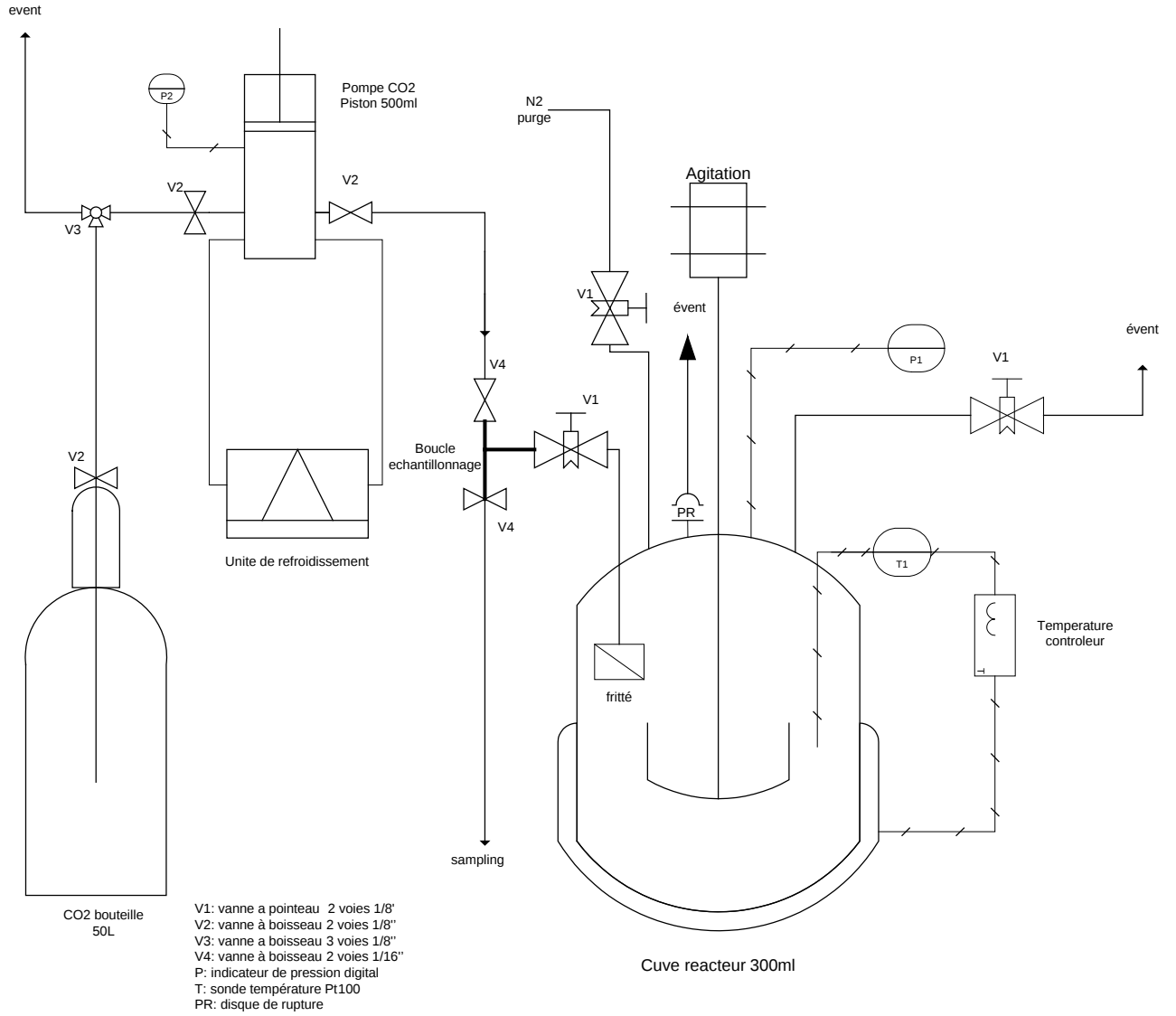


Figure 2-6 : Schéma du montage expérimental utilisé pour l'étude cinétique

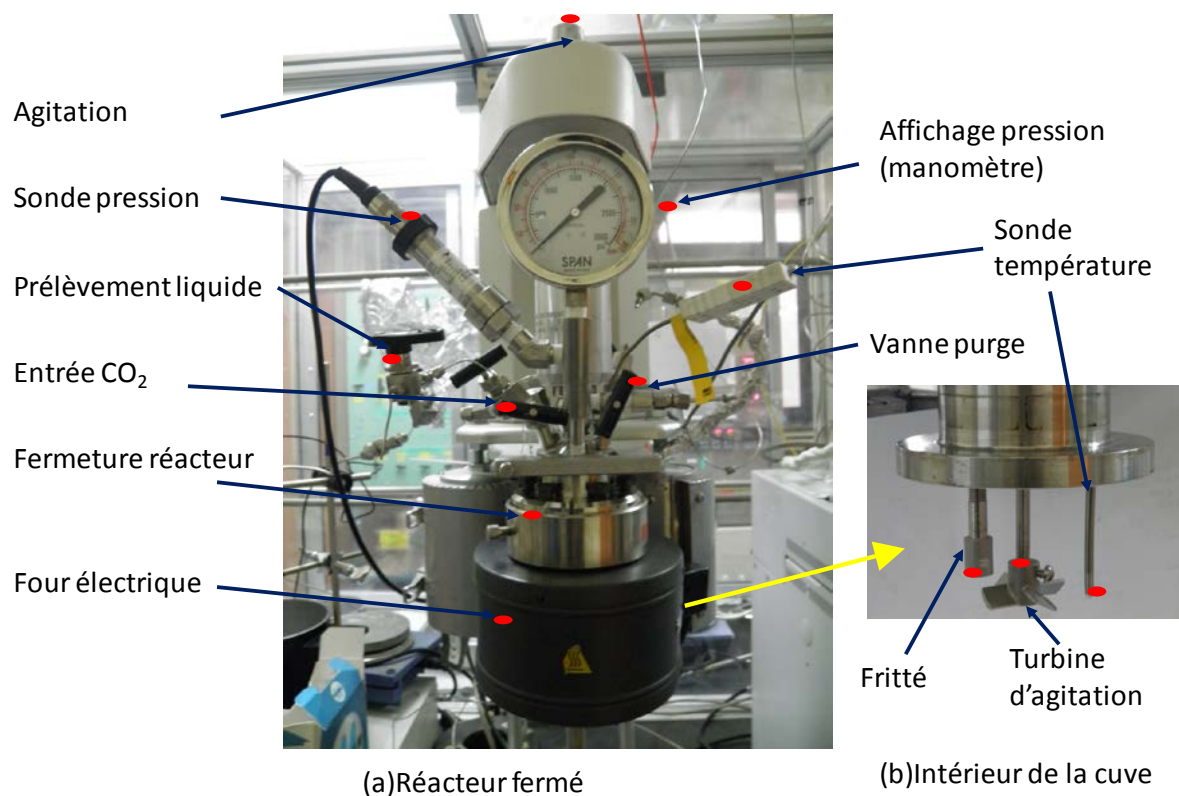


Figure 2-7 : Réacteur agité sous pression (STR)

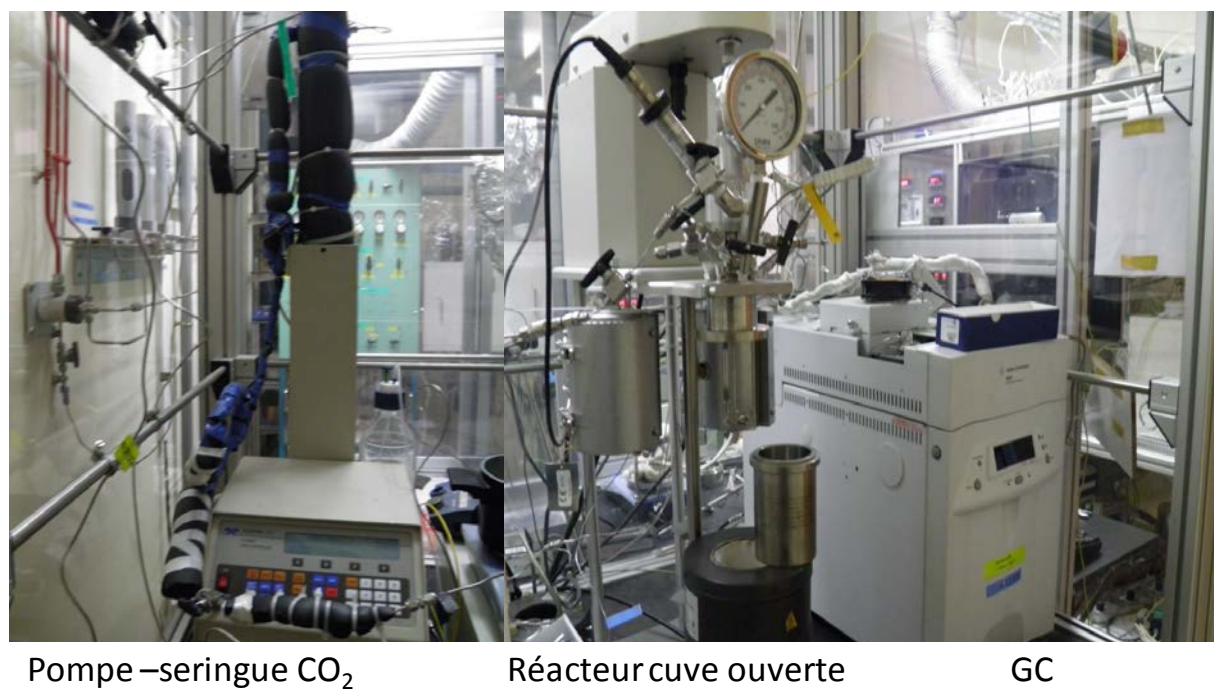


Figure 2-8 : Montage expérimental complet

2.3.4.2 Protocole opératoire

Une masse de 120g de méthanol à 0.1% masse de toluène (solution préparée le matin même pour chaque expérience) est pesée et placée dans la cuve de 300ml avec 100mg de catalyseur.

La cuve est connectée à la tête de l'autoclave. Une purge de l'air contenu dans la partie non occupée par le liquide est effectuée sous N_2 à un bar. Ensuite le réacteur fermé et isolé est placé sous agitation (200rpm) et chauffé à la température de réaction (entre 100-200°C). Lorsque cette température est atteinte en 40 à 60mn, la vanne d'admission du CO_2 est ouverte et le CO_2 liquide est introduit dans le réacteur à la pression de travail (Pompe Isco utilisée en mode régulation de pression, cylindre refroidi à 4°C). La stabilisation de la température dans la cuve induite par l'introduction de CO_2 se fait en moins de 5mn, et l'introduction d'un CO_2 froid est thermiquement compensée par le fait que la dissolution du CO_2 dans le méthanol est exothermique.

L'échantillonnage de la phase liquide est réalisé aux temps nécessaires. Chaque échantillon (volume de liquide de l'ordre de 0.5-1ml) est filtré par un filtre Millipore 0.45 μ m avant d'être injecté sur le GC.

2.4 Caractérisation du réacteur agité

2.4.1 Maquette froide

En première approche une maquette froide a été utilisée pour observer la mise en suspension du catalyseur sous agitation. La maquette est une cuve en poly méthacrylate de méthyle de la même dimension que la cuve en inox du réacteur. Le catalyseur utilisé pour les mesures de cinétique est mis correctement en suspension dès 200 rpm.min⁻¹ dans 120g de méthanol à 1 bar et 25°C comme le montre la Figure 2-9. Malheureusement l'observation en utilisant ce dispositif est limitée car il ne supporte ni la pression ni la température.

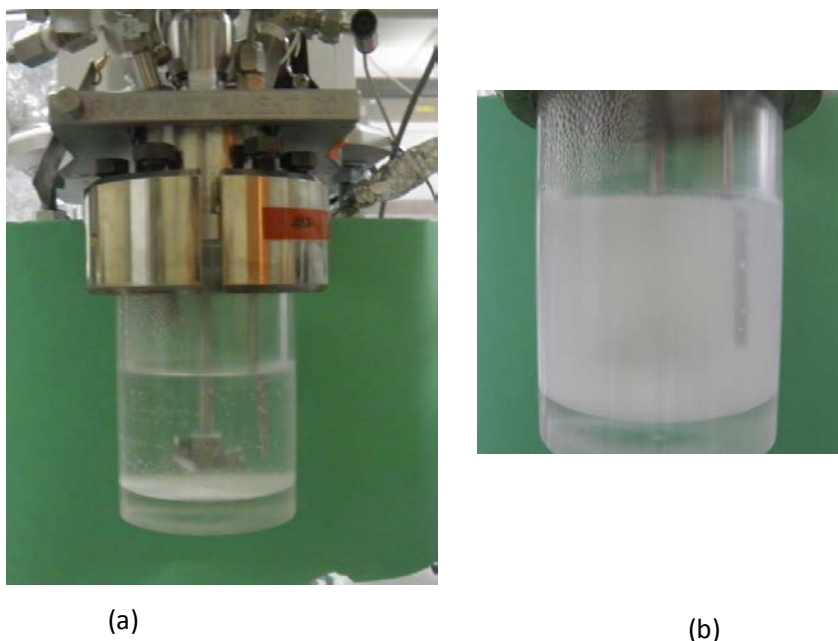


Figure 2-9 : Maquette froide (a) dans 120g MeOH ; (b) FSP $x=0.5$ dans 120g MeOH sous agitation à $200 \text{ rpm} \cdot \text{min}^{-1}$

Tableau 2-4 : Densité et viscosité du milieu réactionnel selon température et pression

fluide	Température (°K)	Pression (bar)	Agitation ($\text{rpm} \cdot \text{min}^{-1}$)	Conditions	Viscosité $\text{Pa} \cdot \text{s}^{-1}$	Densité $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
Méthanol pur	298	1	200	Maquette froide	$5.5 \cdot 10^{-4}$	791
Méthanol + CO_2	373	100	200	Réacteur STR	nc	705

Le tableau ci-dessus montre que la densité du fluide ne varie pas beaucoup entre les conditions de la maquette froide et celle de la mesure catalytique en STR à 100°C et 100 bar. Par contre il est difficile d'avoir accès à la viscosité d'un mélange méthanol + CO_2 à 100°C et 100 bar.

Afin de valider la mesure des vitesses de réaction, il faut estimer les limitations diffusionnelles du système :

- Le transfert externe gaz-liquide (CO_2 -méthanol)
- Le transfert externe liquide-solide (réactif-catalyseurs)
- Le transfert interne (dans la porosité du catalyseur)

2.4.2 Transfert externe gaz-liquide

La résistance de transfert gaz liquide peut être évaluée par un facteur d'accélération E' adimensionnel. La résistance est négligeable selon le critère fourni par Schweich dans [12] si

$$E' = \frac{r_p^{exp}}{k_L \cdot a \cdot [CO_2]_{dissout} \cdot V_r} < 0.05 \quad \text{Eq. 2-2}$$

Dans l'équation ci-dessus $r_{p \text{ exp}}$ représente la vitesse de réaction en mol.s^{-1} , $k_L \cdot a$ est le coefficient de transfert gaz-liquide en s^{-1} , V_r le volume de milieu réactionnel dans le réacteur en m^3 , et $[CO_2]_{dissout}$ est la concentration en CO_2 dans le méthanol en mol.m^{-3} .

Le coefficient de transfert $k_L \cdot a$ a été évalué en utilisant [13] pour un système gaz-liquide Méthanol- CO_2 agité à 3Hz (soit 180 rpm), à 100 °C sous 50 bar. La concentration en CO_2 et le volume du milieu réactionnel ont été recalculés à partir des données de [14].

Tableau 2-5 : Vitesses seuils (mol.s^{-1}) pour l'évaluation du transfert gaz-liquide

T(K)	$k_L \cdot a \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$[CO_2]_{dissout}$ mol.m^{-3}	$r_p \text{ seuil}$ mol.s^{-1}	$r_p \text{ exp}$ mol.s^{-1}
373	$6 \cdot 10^{-3}$	5509	$1.16 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-7}$

Le tableau ci-dessous présente la vitesse seuil évaluée et montre qu'il n'y a pas de limitations diffusionnelles dues au transfert gaz-liquide.

2.4.3 Transfert de masse externe liquide-solide

La vitesse maximale pour travailler dans des conditions non régies par le transfert liquide-solide est évaluée d'après la fraction de résistance externe adimensionnelle selon le critère fourni par Schweich [12] :

$$f_{ext} = \frac{r_w^{exp} \cdot C_{cat} \cdot D_p}{k_{dA} \cdot [CO_2]} < 0.05 \quad \text{Eq. 2-3}$$

Dans l'équation ci-dessus, $r_{w \text{ exp}}$ représente la vitesse en $\text{mol.s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ de catalyseur, D_p est la taille caractéristique d'une particule de catalyseur en m, k_{dA} est le coefficient de transfert liquide-solide en m.s^{-1} , C_{cat} est la concentration de catalyseur en g.m^{-3} , et $[CO_2]$ est la concentration en CO_2 dans le milieu réactionnel en mol.m^{-3} . Le CO_2 a été choisi car c'est le réactif minoritaire dans le milieu réactionnel.

Les calculs ont été effectués pour une réaction mise en œuvre à 373K et 100 bar sous agitation à 200 rpm avec 100mg de catalyseur dont les particules sont de taille 1 μm . Le mobile d'agitation mesure 3cm. Le coefficient de transfert k_{dA} a été évalué en appliquant la corrélation de Sherwood-Frossling détaillée dans [15]. La diffusivité moléculaire D_m a été évaluée à 373K, de même que la viscosité du liquide, prise à 373K [16].

Tableau 2-6: Calcul de la fraction de résistance externe f_{ext}

Grandeurs utilisées Notation / valeur / unité / définition				Sh : Corrélation Sherwood Frossling $Sh=2+0.4Re^{1/4}Sc^{1/3}$ $Re=N_p D_t^5 N_t^3 D_p^4 \rho_l / V_l \mu_l^3$ $Sh=3.5$
N_p	5	-	Nombre d'agitation (Bates)	Calcul de k_{dA} coefficient de transfert liquide-solide $k_{dA} = Sh.D_m/D_p$
D_t	3.10^{-2}	m	Diamètre mobile agitation	
N_t	3	Hz	Vitesse de rotation	
D_p	10^{-6}	m	Taille de particule	$k_{dA} = 3.9 \cdot 10^{-2} \text{ m.s}^{-1}$
ρ_l	700	kg.m^{-3}	Densité du liquide	Calcul de f_{ext} $r_{w \text{ exp}} = 2.5 \cdot 10^{-6} \text{ mol.g}^{-1}.\text{s}^{-1}$ vitesse expérimentale mesurée à 373K, 100 bar $f_{ext} = \frac{r_{w \text{ exp}} * C_{cat} * D_p}{k_{Da} * [CO_2]}$ $f_{ext} = 5.10^{-12} \ll 1$
V_l	3.10^{-4}	m^3	Volume de liquide	
μ_l	$2 \cdot 10^{-4}$	Pa.s	Viscosité du liquide	
D_m	$1.1 \cdot 10^{-8}$	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$	Diffusivité moléculaire du CO_2 (Wilke Chang)	
C_{cat}	0.44	g.m^{-3}	Concentration en catalyseur	
$[CO_2]$	5500	mol.m^{-3}	Concentration du CO_2 dissout	

2.4.3.1

La fraction de résistance externe est négligeable. Ceci s'explique par les concentrations de CO_2 dissout assez favorables, la taille de particules très petite ($\approx 1\mu\text{m}$) et surtout par les vitesses de réactions mesurées qui restent faibles. Ce résultat calculé à 100°C reste valable pour des vitesses plus élevées mesurée jusqu'à 423K . Il n'y a donc pas de limitation diffusionnelle externe dans les conditions expérimentales utilisées.

2.4.4 Transfert de masse interne

La compétition entre la vitesse de réaction intrinsèque et le transfert interne en isotherme peut être évaluée par le module de Weicz ϕ'_{su} [12] selon :

$$\phi'_{su} = \frac{r_p * L^2}{D_{e,CO_2} * [CO_2]_{dissout}} \quad \text{Eq. 2-4}$$

Dans l'équation ci-dessus, $r_{s \text{ exp}}$ représente la vitesse en $\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^{-3}$ de catalyseur, L est la taille caractéristique d'une particule de catalyseur en m, D_{e,CO_2} est la diffusivité effective du CO_2 dans les pores du catalyseur, $[CO_2]$ est la concentration en CO_2 dans le milieu réactionnel en mol.m^{-3} . Le CO_2 a été choisi car c'est le réactif minoritaire dans le milieu réactionnel.

Tableau 2-7 : Calcul du module de Weicz ϕ'_{su}

Grandeurs utilisées Notation / valeur / unité / définition				Estimation de la <u>diffusivité effective du CO₂ dans les pores du catalyseur</u> , convection incluses pour une diffusion en phase liquide avec des tailles de pore $> 5 \cdot 10^{-9}$ m
D_p	10^{-6}	m	Taille de particule	$D'_{e,CO_2} = \frac{\beta_p}{\tau_p} * D_{m,CO_2}$ $D_{e,CO_2} = 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
ρ_{cat}	0.1	kg.m ⁻³	Masse volumique du catalyseur	
τ_p	5	-	Tortuosité du catalyseur	
β_p	0.5	-	Fraction de volume poreux	Estimation de $r_{s \text{ exp}}$ (mol.s ⁻¹ .m ⁻³) à partir de $r_{w \text{ exp}}$
D_{m,CO_2}	$1.1 \cdot 10^{-8}$	m ² .s ⁻¹	Diffusivité moléculaire du CO ₂ , convection exclue	$r_p = r_{w \text{ exp}} * C_{cat}$ $r_p = 1.10^{-3} \text{ mol.s}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$
[CO ₂]	5500	mol.m ⁻³	Concentration du CO ₂ dissout	
$r_{w \text{ exp}}$	$2.5 \cdot 10^{-6}$	mol.g.s ⁻¹	Vitesse expérimentale mesurée à 373K et 100 bar	Calcul du module de Weicz ϕ'_{su} $\phi'_{su} = \frac{r_p * L^2}{D_{e,CO_2} * [CO_2]_{dissout}}$ $\phi'_{su} = 5 \cdot 10^{-12} \lll 1$
L	$1.6 \cdot 10^{-7}$	m	Dimension caractéristique ($D_p/6$) de particule	
C_{cat}	403	g.m ⁻³	Concentration en catalyseur	

Quand $\phi'_{su} \lll 1$, c'est le régime chimique interne qui est dominant.

2.4.5 Vérification expérimentale

Nous avons réalisés des mesures cinétiques (quantité de DMC produite vs temps) jusqu'à l'équilibre thermodynamique en faisant varier la vitesse d'agitation et la quantité de catalyseur.

Les résultats (Figure 2-10) montrent que

- la cinétique obtenue est invariante à une agitation de 200 et 400 rpm
- la quantité de DMC produite est proportionnelle à la masse de catalyseur (100 ou 200mg) à 200rpm

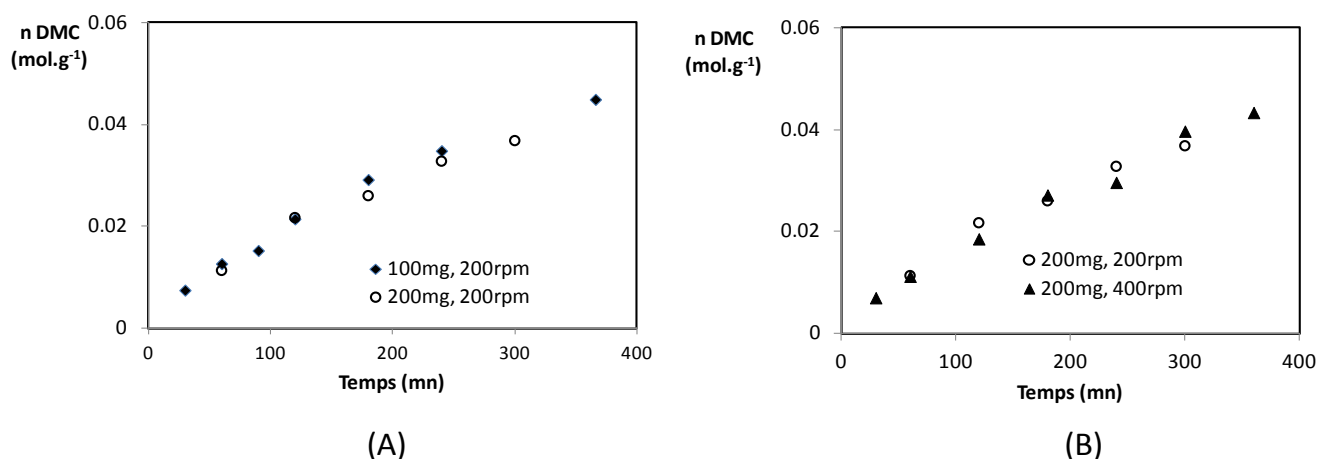


Figure 2-10 : Quantité de DMC produit (mol.g^{-1}) à 373K, 100 bar, 3.75 mol MeOH (A) variation de la masse de catalyseur à vitesse 200rpm (B) variation de la vitesse avec 200mg de catalyseur

Ces résultats confirment que les mesures catalytiques sont effectuées en régime chimique, et la cinétique n'est pas affectée par une limitation diffusionnelle interne ou externe.

2.4.6 Exploitation des tests catalytiques

La conversion par rapport au méthanol, la sélectivité et le rendement en DMC ont été définis dans le chapitre 1. Nous exprimons l'activité catalytique comme étant le nombre de mol de DMC produites par g de catalyseur par seconde. Les courbes cinétiques représentent l'évolution de l'activité catalytique au cours du temps.

2.5 Equilibre liquide-vapeur et volume de phase liquide

Le réacteur utilisé pour effectuer l'étude cinétique a été caractérisé dans la section précédente. Dans cette section, nous détaillons les méthodes de calcul et hypothèses utilisées pour évaluer la composition du milieu réactionnel MeOH-CO₂-DMC-H₂O en pression et en température dans ce réacteur.

2.5.1 Rappel sur les diagrammes binaires liquide-vapeur idéaux

Nous rappelons ci-dessous les notions nécessaires à la lecture d'un diagramme binaire. Ce type de diagramme sera utilisé par la suite pour évaluer la composition et le volume de la phase liquide.

Chapitre 2 : Techniques expérimentales

Nous considérons 2 constituants A et B. Le diagramme binaire liquide vapeur décrit l'état du changement Liquide $\Leftrightarrow$ Vapeur du mélange binaire A + B. Dans notre cas la miscibilité dans la phase liquide est parfaite, et celle de la phase gazeuse également. La description au sein de chaque phase est réalisée par la fraction molaire.

Nous notons

- x_B la fraction molaire de B en phase liquide

- y_B la fraction molaire de B en phase vapeur

- z la fraction molaire de B du binaire

La lecture du diagramme binaire permet de déterminer totalement l'état du système : nature et composition des phases en présence, en fonction des conditions opératoire (P, T, composition globale du mélange).

La variance est le nombre de degrés de liberté d'un système à l'équilibre, et c'est le nombre nécessaire et suffisant de paramètres intensifs indépendants qui permettent de caractériser complètement l'état d'équilibre. C'est donc le nombre de paramètres intensifs que peut fixer librement l'expérimentateur pour que le système atteigne l'état d'équilibre.

La variance v est calculée par la règle de Gibbs $v=n-r+2-\phi$

-2 représente le rôle de P et de T dans la description du système

- n est le nombre de composants du système : 2 dans notre cas (A, B)

- r est le nombre d'équations chimiques indépendantes. Dans le cas d'un binaire idéal sans réaction, r vaut 0.

- ϕ est le nombre de phases

On obtient donc $v = 4-\phi$.

Dans le cas d'un équilibre liquide vapeur, $\phi=2$ donc la variance vaut 2. Le système est décrit lorsque la température et la pression sont fixées par l'utilisateur.

Dans le cas d'un système monophasique par exemple supercritique, $\phi=1$ donc la variance vaut 3. Pour décrire le système il faut 3 variables : la pression, la température et la composition. La plupart du temps la 3^{ème} variable noté z est la fraction molaire de B dans le mélange.

Il existe 2 types de diagramme :

-à pression fixée on étudie l'état du mélange en fonction de la température : **diagramme isobare**

-à température fixée on étudie l'état du mélange en fonction de la pression : **diagramme isotherme**

La Figure 2-11 représente les diagrammes isotherme et isobare pour un mélange binaire idéal. L représente la phase liquide ($v=3$), V la phase vapeur ($v=3$) et L+V le mélange liquide vapeur ($v=2$).

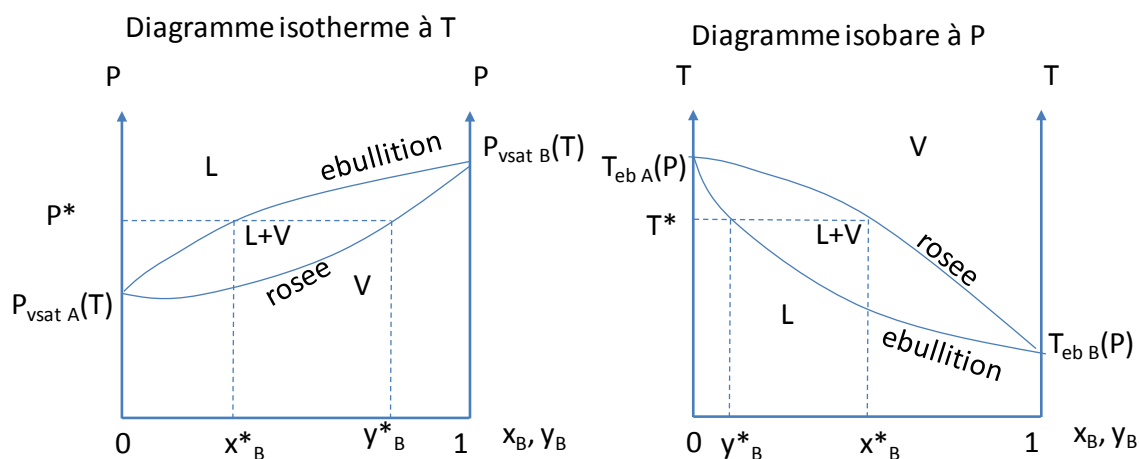


Figure 2-11 : Diagramme isotherme et diagramme isobare d'un mélange binaire idéal A+B dans lequel A est moins volatil que B

Nous expliquons ici la lecture de ces diagrammes dans le cas d'un mélange idéal A+B.

-Sur le diagramme isotherme A est moins volatil que B, pour T fixé, $P_{\text{vsat A}} < P_{\text{vsat B}}$. Si nous fixons la pression à P^* , la composition du mélange A+B à P^* peut être lue sur le diagramme. La courbe d'ébullition donne la fraction de x^* de composé B dans la phase liquide, tandis que la courbe de rosée donne la fraction de y^* de composé B dans la phase gaz. C'est ce type de diagramme que nous utiliserons dans la suite pour lire la composition du binaire méthanol- CO_2 .

-Sur le diagramme isobare qui représente le même mélange binaire A+ B, le fuseau est inversé. A étant moins volatil que B, $T_{\text{eb A}} > T_{\text{eb B}}$ pour une pression P fixée. Si nous fixons une température T^* , la courbe d'ébullition donne la composition y_B^* de la phase liquide, tandis que la courbe de rosée donne la composition en B de la phase vapeur x_B^* .

2.5.2 Diagramme binaire du mélange non idéal méthanol-CO₂

Dans le cadre de notre étude, la conversion à l'équilibre en DMC est limitée à 1%. Nous considérerons donc que la réaction entre le méthanol et le CO₂ ne modifie pas le milieu et n'a pas d'influence sur l'état d'équilibre. **L'eau et le DMC sont donc négligées pour évaluer l'équilibre liquide-vapeur dans le réacteur. De même, les propriétés physico-chimiques du quaternaire MeOH-CO₂-DMC-H₂O seront assimilées à celles du binaire MeOH-CO₂.**

La réaction chimique étant négligée, la variance du système est ici encore définie par $v=4-\varphi$.

Dans cette section nous présentons succinctement les propriétés très spécifiques d'un binaire méthanol –CO₂, qui peuvent avoir une influence considérable sur l'acte catalytique et la mesure des constantes de vitesse [17]. **Le binaire méthanol-CO₂ fait partie de la famille des liquides expansés par le CO₂ (CXL).** Un CXL est un solvant composé d'un gaz compressible, ici le CO₂, dissout dans un solvant organique, le méthanol. L'expansion du volume de liquide est produite par la dissolution du CO₂ dans le MeOH.

Dans certaines conditions de température et de pression, l'équilibre entre phase liquide et phase gaz existent. La Figure 2-12 représente l'enveloppe de l'équilibre liquide-vapeur (VLE) d'un mélange MeOH-CO₂ à 40°C. La courbe d'ébullition (●) représente la solubilité du CO₂ dans la phase liquide. La courbe de rosée (○) est la solubilité du MeOH dans la phase riche en CO₂. **La variance d'un tel système est égale à $v=4-\varphi=2$.** La fraction molaire de CO₂ en phase liquide est notée x , et la fraction molaire en phase vapeur est notée y . Pour décrire parfaitement le système, il suffit de fixer deux variables indépendantes parmi P , T , x , y .

La solubilité du CO₂ dans le méthanol est pratiquement linéaire jusqu'à 40 bar. Après 40 bar, l'augmentation est non linéaire et se termine au point critique du mélange (Δ).

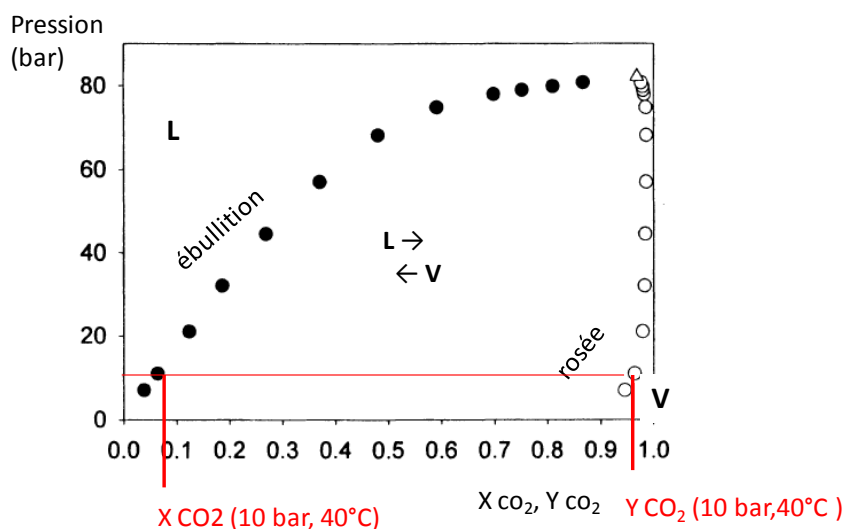


Figure 2-12 : Equilibre vapeur-liquide du binaire MeOH-CO₂ à 40°C [17]

Le point critique du mélange représente la transition entre un milieu diphasique et monophasique dans lequel le mélange est à l'état supercritique. **La variance au point supercritique vaut $v=4-\phi=3$.**

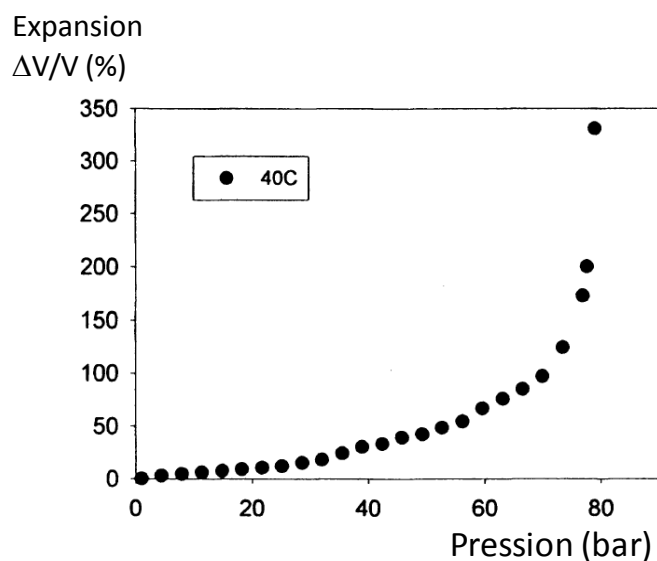


Figure 2-13 : Méthanol et CO₂ à 40°C : expansion du volume de la phase liquide avec la pression [17]

Quand le CO₂ se dissout dans la phase liquide, le volume de cette phase augmente. Quand on approche du point critique du mélange, l'expansion du volume $\Delta V/V$ augmente de façon considérable (expansion supérieure à 3) et suit une asymptote verticale à 82 bar (Figure 2-13).

La solubilisation du CO_2 dans le méthanol accroît la solubilité des autres gaz et peut également améliorer les propriétés de transfert de masse dans la phase liquide, ce qui est intéressant dans le cas d'une réaction en catalyse hétérogène.

Le mélange $\text{MeOH}-\text{CO}_2$ présente des propriétés physicochimiques qui sont différentes des propriétés des corps purs, et qui peuvent modifier les transferts de masse, la solubilité et la polarisation de solutés. Au-delà du calcul de la composition des phases liquide et vapeur, le point dur reste l'estimation du volume de la phase liquide lors d'une montée en température et en pression.

L'état de l'art montre qu'il existe de nombreuses mesures d'équilibre liquide-vapeur sur le binaire méthanol- CO_2 à basse température (25-50°C) [21][22] comme présenté en Figure 2-12. Par contre pour nos conditions expérimentales (100-180°C) et 100-200 bar, les données sont rares [23][24].

Un modèle de calcul VLE assez complet a été développé par Camy et al [25] en 2003. Il est basé sur l'utilisation de l'équation d'état SRK et de l'application des règles de mélange MHV2. Les paramètres d'interaction binaires A_{ij} sont déterminés par l'ajustement des données expérimentales VLE. L'enthalpie libre d'excès est calculée par le modèle UNIQUAC.

L'ajustement des paramètres montre une bonne adéquation entre mesures et modèle à basse température (Figure 2-14 A). Ce modèle a également été utilisé à plus haute température pour prédire le comportement d'un binaire méthanol- CO_2 dans le cadre d'une thèse portant sur la synthèse de carbonates organiques [23]. La prédiction de l'enveloppe VLE comparée à des données expérimentales entre 373 et 473K montre qu'il existe un écart important (Figure 2-14 B), particulièrement lorsque l'on s'approche du point critique et de températures supérieures à 140°C.

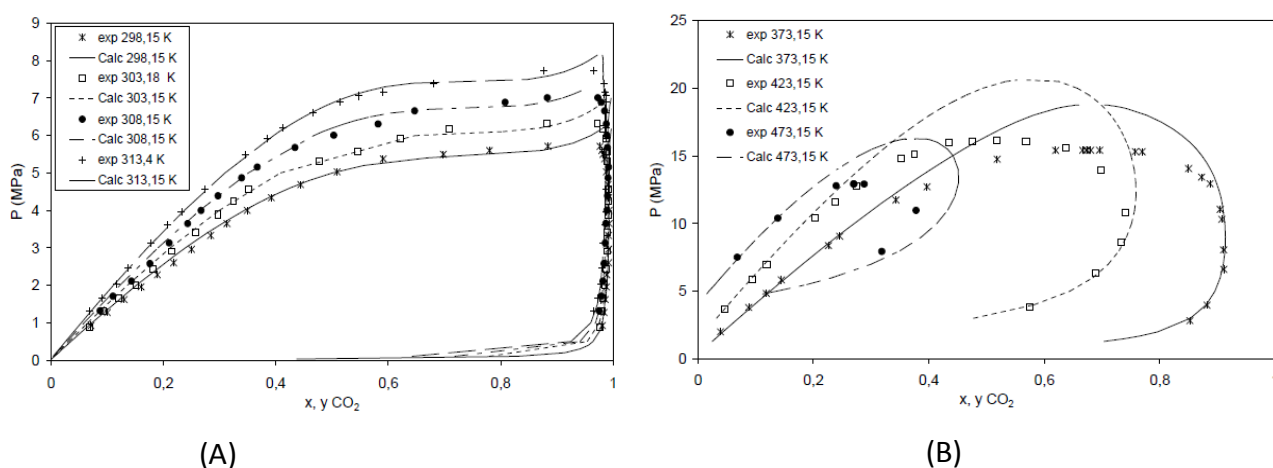


Figure 2-14 : Comparaison du modèle [23] et des équilibres de phase (A) 300-313K [26] ; (B) 373-473K [14]

2.5.3 Calcul des concentrations en méthanol et CO₂ et du volume de phase liquide dans le réacteur

Calcul des concentrations et du volume de phase liquide pour un milieu diphasique

Le nombre de couples (température T, pression P) que nous utilisons dans l'étude cinétique se situant dans des gammes où l'écart à l'idéalité est important, nous avons choisi de calculer de façon classique la composition du mélange diphasique (x,y) en utilisant des mesures expérimentales de la littérature pour la composition des phases, et des grandeurs mesurées sur notre propre réacteur.

L'écriture du modèle cinétique demande de connaître les concentrations de MeOH et de CO₂ en phase liquide, ainsi que le volume de la phase liquide pour un couple (P,T) donné (variance = 2)

Nous définissons ci-dessous les grandeurs nécessaires au calcul et leur source :

Notation	Description	Unité	Source
x	fractions molaire en CO ₂ phase liquide	-	équilibres VLE (P, T) de la littérature [24][14]
y	fractions molaire en CO ₂ phase gaz	-	
ρ_l	masse volumique de la phase liquide à (P, T)	kg.m ⁻³	
N ⁰ _{MeOH}	nombre initial de mol introduit dans le réacteur	mol	mesuré par pesée
N ⁰ _{CO₂}	nombre initial de mol de CO ₂ introduit par la pompe dans le réacteur chauffe	mol	mesuré par volume sur pompe seringue
N _g	nombre de mol dans la phase gaz	mol	calculé
N _l	nombre de mol dans la phase liquide	mol	calculé
V _l	volume de la phase liquide	m ³	Calculé f(x,y, ρ_l , N ⁰ _{CO₂})
N _{MeOH,l}	nombre de mol de MeOH dans la phase liquide	mol	calculé
N _{CO₂,l}	nombre de mol de CO ₂ dans la phase liquide	mol	calculé
[CO ₂] _l	Concentration de CO ₂ dans la phase liquide à T et P	mol.m ⁻³	Calculé f(x,y, ρ_l)
[MeOH] _l	Concentration de MeOH dans la phase liquide à T et P	mol.m ⁻³	Calculé f(x,y, ρ_l)

■ Le calcul ci-dessous permet d'évaluer [CO₂]_l et [MeOH]_l.

La masse volumique de la phase liquide peut s'exprimer en fonction des masses molaires du CO₂ (44g.mol⁻¹) et du méthanol (32g.mol⁻¹).

$$\rho_l = \frac{(N_{MeOH,l} * 32 + N_{CO_2,l} * 44)}{V_l} * \frac{1}{1000}$$

Ce qui peut être également exprime en fonction des concentrations de MeOH et de CO₂ dans la phase liquide :

$$\rho_l = [MeOH]_l * \frac{32}{1000} + [CO_2]_l * \frac{44}{1000}$$

$$\rho_l = [MeOH]_l * \left(\frac{32}{1000} + \frac{[CO_2]_l}{[MeOH]_l} * \frac{44}{1000} \right)$$

Le rapport $\frac{[CO_2]_l}{[MeOH]_l}$ permet de s'affranchir du volume de phase liquide :

$$\frac{[CO_2]_l}{[MeOH]_l} = \frac{x}{1-x} * \frac{N_l}{V_l} * \frac{V_l}{N_l}$$

D'où

$$\rho_l = [MeOH]_l * \left(\frac{32}{1000} + \frac{x}{1-x} * \frac{44}{1000} \right)$$

Et :

$$[MeOH]_l = \frac{\rho_l}{\left(\frac{32}{1000} + \frac{44}{1000} * \frac{x}{1-x} \right)} \text{Eq. 2-5}$$

$$[CO_2]_l = \frac{x}{1-x} * \frac{\rho_l}{\left(\frac{32}{1000} + \frac{44}{1000} * \frac{x}{1-x} \right)} \text{Eq. 2-6}$$

Les concentrations en méthanol et en CO₂ dans la phase liquide peuvent donc être exprimées en fonction de la masse volumique ρ_l et de x lue sur le diagramme binaire, **sans faire intervenir le volume de la phase liquide**. Ces grandeurs sont fixées par la température et la pression dans le cas d'un équilibre VLE avec une variance de 2.

■ Le calcul ci-dessous permet d'évaluer V_l

En effectuant un bilan matière sur le CO₂ et le méthanol à l'équilibre il vient :

$$N_{CO_2}^0 = x \cdot N_l + y \cdot N_g$$

$$N_{MeOH}^0 = (1-x)N_l + (1-y) \cdot N_g$$

En résolvant ce système d'équations, l'objectif est d'exprimer N_l et N_g en fonction des grandeurs connues : $N_{CO_2}^0$, N_{MeOH}^0 qui sont mesurés et x , y qui sont lus sur le diagramme binaire.

Il vient :

$$N_l = \frac{N_{MeOH}^0 + N_{CO_2}^0 * \left(\frac{y-1}{y}\right)}{1-x-x*\left(\frac{1-y}{y}\right)} \quad \text{Eq. 2-7}$$

Et

$$N_g = N_{CO_2}^0 + N_{MeOH}^0 - N_l$$

D'où

$$N_g = \frac{x*N_{MeOH}^0 + N_{CO_2}^0*(x-1)}{x-y} \quad \text{Eq. 2-8}$$

La masse volumique de la phase liquide vaut :

$$\rho_l = \frac{N_{MeOH,l} * 32 + N_{CO_2,l} * 44}{V_l} * \frac{1}{1000}$$

$$\rho_l = \frac{N_l * ((1-x) * 32 + x * 44)}{V_l} * \frac{1}{1000}$$

Nous obtenons une expression analytique de du volume de phase liquide :

$$V_l = \left(\frac{N_{MeOH}^0 + N_{CO_2}^0 * \left(\frac{y-1}{y}\right)}{1-x-x*\left(\frac{1-y}{y}\right)} \right) * \left(\frac{(1-x)*32+x*44}{\rho_l} \right) \quad \text{Eq. 2-9}$$

- Le volume de phase liquide est déterminé par notre configuration expérimentale (volume du réacteur). **L'expression analytique précédente montre que V_l dépend de la quantité de méthanol initialement introduit, de la quantité de CO_2 initialement introduit et, également des variables x, y .**

La grandeur sur laquelle il y a le plus d'incertitudes est la quantité de CO_2 initiale introduite par le pousse seringue, en raison des changements de densité dus à la température et à la pression.

-Calcul des concentrations et du volume de phase liquide pour un milieu supercritique :

Dans le cas d'un milieu supercritique, la variance vaut 3.

Le volume de phase supercritique est assimilé au volume du réacteur . Nous avons estimé celui-ci à 330ml en additionnant la cuve (300ml) et les volumes morts des capteurs.

Les concentrations sont donc $[MeOH]_l = \frac{N_{MeOH}^0}{Vl}$

$$[CO_2]_l = \frac{N_{CO_2}^0}{Vl}$$

La variance étant de 3, outre P et T, une 3^{ème} variable est nécessaire pour décrire le système: la fraction molaire z de CO₂ dans le mélange binaire

$$z = \frac{N_{CO_2}^0}{N_{CO_2}^0 + N_{MeOH}^0}$$

On note que dans ce cas les concentrations ne sont pas évaluées par le diagramme binaire de la littérature, mais par nos données expérimentales : $N_{CO_2}^0$, N_{MeOH}^0 .

-Utilisation de CO₂ gazeux dilué

Les calculs de concentrations $[CO_2]_l$, $[MeOH]_l$ dans le binaire MeOH-CO₂ ont montré qu'il existe **un fort couplage entre ces grandeurs**. Dans les échelles de température (100-150°C) et de pression étudiées (50-170 bar), **la variation relative de ces concentrations est contrôlée par l'équilibre liquide-vapeur et est insuffisante pour déterminer des ordres de réaction**. Pour étudier l'influence de la pression partielle de CO₂ sur la réaction, nous avons effectué des mesures cinétiques avec des bouteilles de mélange de CO₂ gazeux dilué dans l'Ar (m=20 à 80% vol). Ce dispositif nous permet de faire varier la concentration en CO₂ indépendamment de la concentration en méthanol. Nous avons réalisés les mesures à une pression totale de 50bar mais avec une pression partielle de CO₂ beaucoup plus faible.

Le mélange gazeux en bouteille est introduit dans le réacteur par la pompe seringue (comme pour le CO₂ liquide). Toutefois nous avons dû modifier la température du piston qui contient le CO₂.dilué. En effet, la température de 4°C garantit la liquéfaction du CO₂ pur liquide pour des pressions de travail au-delà de 36 bar. Une partie des mélanges CO₂ gazeux dilués pressurisés à 50 bar peut également condenser à 4°C (Figure 2-15). Pour éviter des ségrégations de phase gaz- liquide dans le piston (Figure 2-16), nous avons choisi de maintenir le piston à 25°C pour l'injection de mélanges gazeux pressurisés à 50 bar.

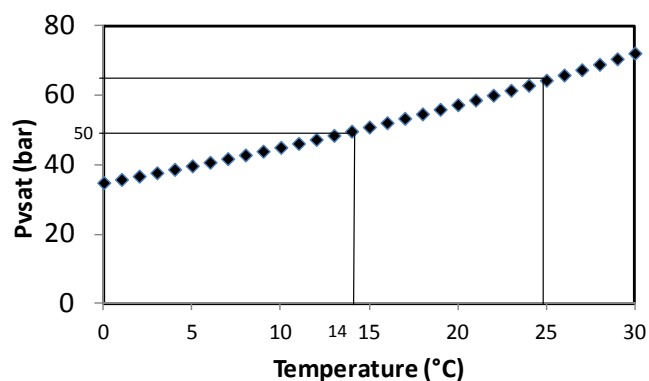


Figure 2-15 : Pression de vapeur saturante du CO₂ en fonction de la température

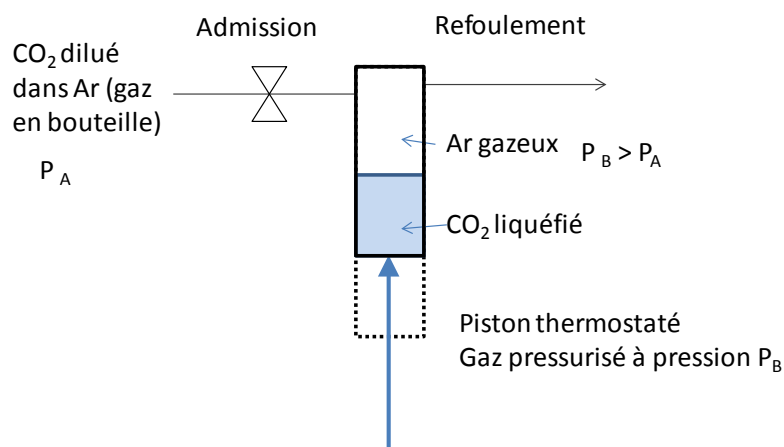


Figure 2-16 : Schéma de principe du piston de la pompe avec un mélange de gaz pressurisé

Pour calculer la concentration en CO₂ dans le réacteur à (P , T , m % vol CO₂/Ar) nous avons supposé que la composition des phases gaz x et liquide y est identique à celle d'un équilibre de phases avec la pression totale égale à la pression de CO₂ dans l'autoclave. **Par exemple, la composition de phases x_{CO_2} , y_{CO_2} d'un mélange 20% vol CO₂ / Ar + MeOH à 100 bar, 100°C est supposée identique à la composition d'un binaire CO₂-MeOH à 20bar et 100°C.**

Les calculs détaillés ci-dessous seront exploités dans le chapitre 5.

Références bibliographiques

- [1] W.Y. Teoh, R. Amal, L. Mädler, Flame spray pyrolysis: An enabling technology for nanoparticles design and fabrication., *Nanoscale*. 2 (2010) 1324–1347. doi:10.1039/c0nr00017e.
- [2] B. Schimmoeller, S.E. Pratsinis, A. Baiker, Flame Aerosol Synthesis of Metal Oxide Catalysts with Unprecedented Structural and Catalytic Properties, *ChemCatChem*. 3 (2011) 1234 – 1256. doi:10.1002/cctc.201000425.
- [3] R. Strobel, A. Baiker, S.E. Pratsinis, Aerosol flame synthesis of catalysts, *Adv. Powder Technol.* 17 (2006) 457–480. doi:10.1163/156855206778440525.
- [4] L. Mädler, H.K. Kammler, R. Mueller, S.E. Pratsinis, Controlled synthesis of nanostructured particles by flame spray pyrolysis, *J. Aerosol Sci.* 33 (2002) 369–389. doi:10.1016/S0021-8502(01)00159-8.
- [5] R. Jossen, M.C. Heine, S.E. Pratsinis, M.K. Akhtar, Thermal Stability of Flame-Made Zirconia-Based Mixed Oxides, *Chem. Vap. Depos.* 12 (2006) 614–619. doi:10.1002/cvde.200506380.
- [6] W.J. Stark, M. Maciejewski, L. Mädler, S.E. Pratsinis, A. Baiker, Flame-made nanocrystalline ceria / zirconia : structural properties and dynamic oxygen exchange capacity, *J.Catal.* 220 (2003) 35–43. doi:10.1016/S0021-9517(03)00235-5.
- [7] K. Wegner, B.B. Schimmoeller, B.B. Thiebaut, C. Fernandez, T.N. Rao, Pilot plants for industrial nanoparticle production by flame spray pyrolysis, *Kona Powder Part. J.* 29 (2011) 251–265.
- [8] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, P. Llewellyn, G. Maurin, K.S.W. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids*, Elsevier, 2014. doi:10.1016/B978-0-08-097035-6.00007-3.
- [9] J.P. Joly, Désorption Thermoprogrammée, *Actual. Chim. Fiche n° 314* (2007).
- [10] L.J. Saussey J, *Spectroscopie infra-rouge in situ*, *Actual. Chim. Fiche n° 205* (1998).
- [11] J. Tranchant, *Manuel pratique de Chromatographie en phase gazeuse*, Masson, 1995.
- [12] D. Schweich, *Génie de la réaction chimique*, ED. Lavoisier, 2000
- [13] N. Koneripalli, Z. Tekie, B.I. Morsi, M.-Y. Chang, Mass transfer characteristics of gases in methanol and ethanol under elevated pressures and temperatures, *Chem. Eng. J. Biochem. Eng. J.* 54 (1994) 63–77. doi:10.1016/0923-0467(93)02816-F.
- [14] E. Brunner, W. Hültenschmidt, Fluid mixtures at high pressures VIII. Isothermal phase equilibria in the binary mixtures: (ethanol + hydrogen or methane or ethane), *J. Chem. Thermodyn.* 22 (1990) 73–84. doi:10.1016/0021-9614(90)90033-M.
- [15] K.C. Ruthiya, J. van der Schaaf, B.F.M. Kuster, J.C. Schouten, Mechanisms of physical and reaction enhancement of mass transfer in a gas inducing stirred slurry reactor, *Chem. Eng. J.* 96 (2003) 55–69. doi:10.1016/j.cej.2003.08.005.
- [16] M.J.W. Frank, J.A.M. Kuipers, W.P.M. van Swaaij, Diffusion Coefficients and Viscosities of CO₂ + H₂O, CO₂ + CH₃OH, NH₃ + H₂O, and NH₃ + CH₃OH Liquid Mixtures, *J. Chem. Eng. Data.* 41 (1996) 297–302. doi:10.1021/je950157k.
- [17] A.M. Scurto, K. Hutchenson, B. Subramaniam, *Gas-Expanded Liquids: Fundamentals and Applications*, ACS Symposium series 1 (2009) . 3–37. doi:10.1021/bk-2009-1006.ch001.

Chapitre 2 : Techniques expérimentales

- [18] J.H. Yoon, H.S. Lee, H. Lee, High-pressure vapor-liquid equilibria for carbon dioxide + methanol, carbon dioxide + ethanol, and carbon dioxide + methanol + ethanol, *J. Chem. Eng. Data.* 38 (1993) 53–55. doi:10.1021/je00009a012.
- [20] R. Sih, F. Dehghani, N.R. Foster, Viscosity measurements on gas expanded liquid systems—Methanol and carbon dioxide, *J. Supercrit. Fluids.* 41 (2007) 148–157. doi:10.1016/j.supflu.2006.09.002.
- [21] S.N. Joung, C.W. Yoo, H.Y. Shin, S.Y. Kim, K.P. Yoo, C.S. Lee, et al., Measurements and correlation of high-pressure VLE of binary CO₂-alcohol systems (methanol, ethanol, 2-methoxyethanol and 2-ethoxyethanol), *Fluid Phase Equilib.* 185 (2001) 219–230. doi:10.1016/S0378-3812(01)00472-1.
- [22] Y. Miyano, Henry's constants of carbon dioxide in methanol at 250-500 K, *Fluid Phase Equilib.* 221 (2004) 57–62. doi:10.1016/j.fluid.2004.04.017.
- [23] R.O. Ionescu, Thèse, Synthèse de carbonate organiques à partir de CO₂ en présence de métallophtalocyanines, Université de Toulouse, 2011.
- [24] A. Leu, S. Chung, D. Robinson, The equilibrium phase properties of (carbon dioxide + methanol), *J. Chem. Thermodyn.* 23 (1991) 979–985. doi:10.1016/S0021-9614(05)80178-8.
- [25] S. Camy, J.-S. Pic, E. Badens, J.-S. Condoret, Fluid phase equilibria of the reacting mixture in the dimethyl carbonate synthesis from supercritical CO₂, *J. Supercrit. Fluids.* 25 (2003) 19–32. doi:10.1016/S0896-8446(02)00087-6.
- [26] C.J. Chang, K.-L. Chiu, C.-Y. Day, A new apparatus for the determination of P–x–y diagrams and Henry's constants in high pressure alcohols with critical carbon dioxide, *J. Supercrit. Fluids.* 12 (1998) 223–237. doi:10.1016/S0896-8446(98)00076-X.

CHAPITRE 3 :

CRIBLAGE DE CATALYSEURS

3 Criblage de catalyseurs

L'objectif du criblage est d'identifier les catalyseurs les plus actifs pour la synthèse du DMC. Nous avons mis au point une méthode de criblage rapide et facile à mettre en œuvre pour évaluer une grande quantité de catalyseurs.

3.1 Développement d'une méthode d'évaluation de l'activité des catalyseurs

3.1.1 La teneur en eau : un paramètre crucial

Les premières mesures sont réalisées sur des catalyseurs disponibles au laboratoire pour mettre au point la méthode de criblage. Nous avons sélectionné des oxydes mixtes dont le composant principal est le cérium, car l'état de l'art a montré que ces catalyseurs sont actifs. Le Tableau 3-1 ci-dessous résume les conditions opératoires testées initialement.

Tableau 3-1 : Conditions en autoclave batch

Conditions de mesures	
Température	140°C
Méthanol	12g
CO ₂	18cc@4°C
Catalyseur non désorbé	500mg
Temps réaction	Variable
Pression mesurée	#120 bar

Nous observons l'évolution de la conversion en fonction du temps pour ces différents oxydes. Chaque point est le résultat d'une expérience complète en autoclave fermé où le seul paramètre que l'on fait varier est le temps de réaction. (Figure 3-1).

Chapitre 3 : Criblage de catalyseurs

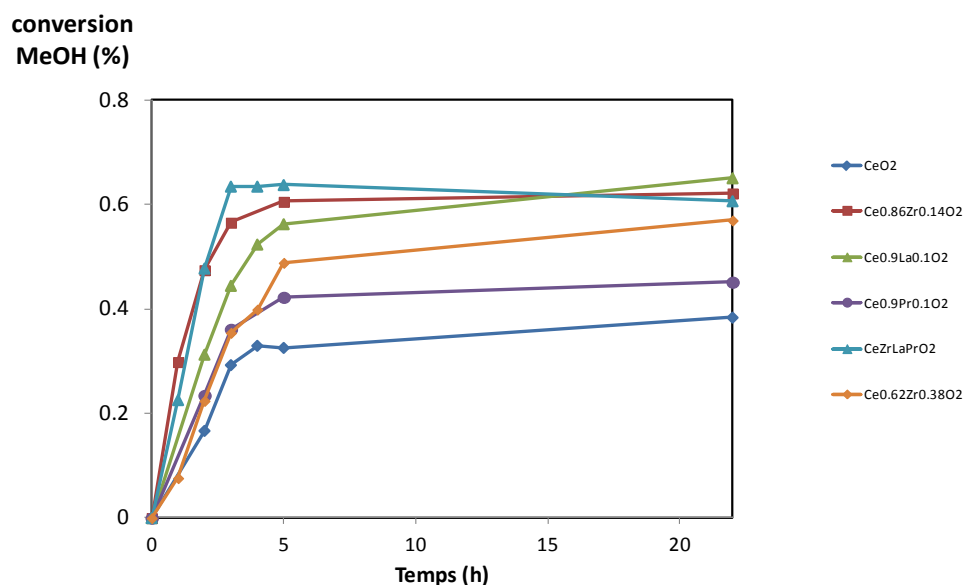


Figure 3-1 : Conversion en fonction du temps pour 6 oxydes mixtes. (Conditions MeOH 0.375 mol ; CO₂ 0.375 mol ; 140°C ; 1500rpm ; 120 bar ; 500mg catalyseur)

Les vitesses initiales sont différentes en fonction du catalyseur. Toutes les courbes atteignent entre 5h et 20h une asymptote horizontale qui correspond à la conversion atteinte à l'équilibre thermodynamique. **En théorie cet équilibre devrait être le même pour tous les catalyseurs car les conditions opératoires sont exactement les mêmes.** Nous pouvons supposer que la différence de conversion observée à l'équilibre s'explique par la teneur en eau finale du milieu. Un bilan de masse sur l'eau contenue dans le réacteur est proposé dans le tableau ci-dessous en utilisant les puretés théoriques des réactifs.

Tableau 3-2 : Bilan de masse sur l'eau lors d'un test catalytique avec 12g de méthanol, 500mg de catalyseur et 0.375mol de CO₂.

Origine de l'eau	H ₂ O initiale dans le méthanol	H ₂ O initiale dans le CO ₂	H ₂ O dans le catalyseur	H ₂ O produite par la réaction
Hypothèses du calcul	12g MeOH à 0.03% mol H ₂ O (*)	0.37mol CO ₂ à 5ppm d'H ₂ O	500mg catalyseur 15% eau en masse dans le catalyseur	conversion en MeOH de 0.7%
Masse d'eau (g)	0.002	Négligeable <10 ⁻³ g	0.075	0.0236
Bilan	H₂O initiale : 77mg			H₂O produite : 23.6mg
*	Pureté du méthanol : 99.8% masse, Teneur Karl Fischer <300ppm			

La quantité d'eau initiale dans le réacteur est largement supérieure à l'eau produite par la réaction. La quantité d'eau initialement contenue dans le catalyseur contribue considérablement à déplacer l'équilibre thermodynamique dans nos conditions de réactions, et tous les catalyseurs ne contiennent pas la même quantité d'eau. Pour lever ce problème, dans la suite du criblage, chaque catalyseur est désorbée 12h à 200°C sous vide primaire (rampe Belprep II).

3.1.2 Equilibre thermodynamique

La conversion à l'équilibre thermodynamique pour un couple (température, pression) donné a été déterminée sur 4 catalyseurs désorbés 12h sous vide primaire à 200°C. Pour atteindre plus rapidement l'équilibre les conditions de mesures ont été fixées à 250mg de catalyseur désorbé 12h sous vide. Expérimentalement, nous observons que quelque soit le catalyseur, une conversion de 0.8% est atteinte à 48h à 140°C et 120 bar. L'équilibre est considéré comme atteint à 48h. Nous considérons donc que **la conversion à l'équilibre dans les conditions du screening est de 0.8%** (Figure 3-2).

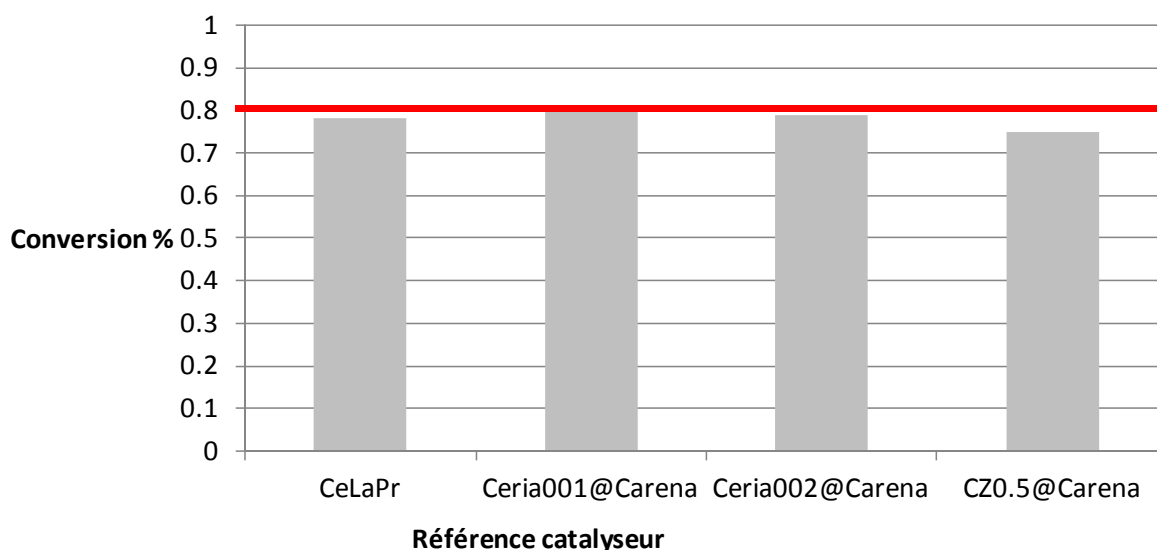


Figure 3-2 : Conversion mesurée à 48h, 413K, 0.375mol MeOH, 0.37mol CO₂, 250mg cat

3.1.3 Mesure de l'activité

Le schéma ci-dessous illustre les difficultés rencontrées lors que l'on effectue une mesure d'activité dans un autoclave fermé. Comparé à un réacteur continu, nous n'accédons pas à un suivi de la vitesse en fonction du temps sur une seule expérience. Pour des catalyseurs très actifs dans les conditions du criblage, la conversion mesurée peut être sous régime thermodynamique.

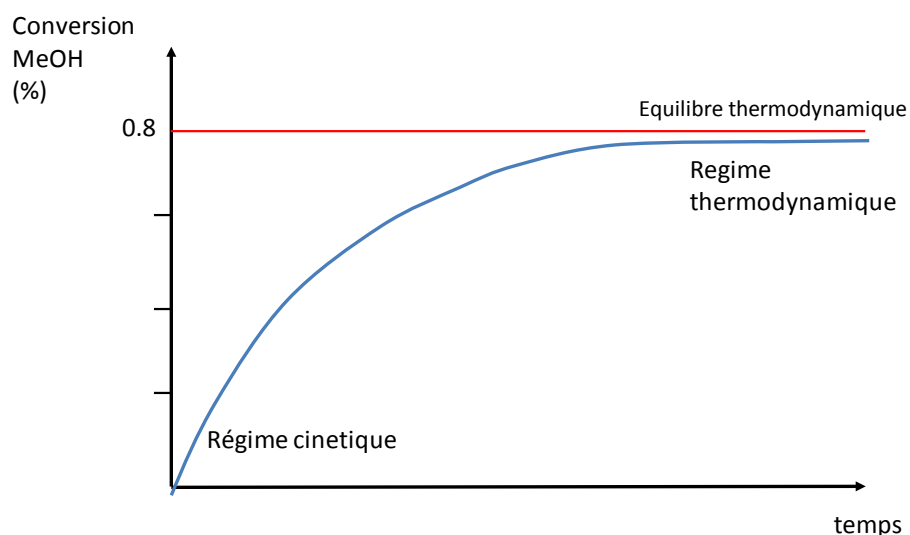


Figure 3-3 : Conversion dans un réacteur fermé en fonction du temps

Dans le cas où les conversions obtenues lors du criblage étaient supérieures à 0.5% (catalyseurs très actifs), nous avons refait une série de mesure d'activité en abaissant la masse.

3.2 Résultats du criblage

3.2.1 Sélection des catalyseurs

Les catalyseurs du criblage ont été sélectionnés en se basant sur l'état de l'art, et sur les ressources à notre disposition : partenaires du projet CARENA, bibliothèque de catalyseurs disponible au laboratoire, synthèse pour le criblage, oxydes purs commerciaux, échantillons fournis par d'autres laboratoires. Ils peuvent être classés en 7 familles:

- Oxydes commerciaux purs : nous avons sélectionné des oxydes qui n'avaient pas été testés dans l'état de l'art.

- Oxydes de cérium

-Oxyde de cérium et de zirconium à morphologie contrôlée par la synthèse (acidité, morphologie cristalline)

-Oxydes de cérium imprégné

-Oxydes mixtes préparés par coprécipitation

-Oxydes mixtes synthétisés par pyrolyse de flamme.

-Catalyseurs divers qui n'appartiennent à aucune des familles précédentes

3.2.2 Oxydes purs

Les oxydes commerciaux TiO_2 , La_2O_3 , Pr_6O_{11} , NbO_2 , SrO , Gd_2O_3 , Ga_2O_3 , ZnO n'ont montré aucune trace d'activité dans la synthèse du DMC. Seuls les oxydes de cérium et de zirconium sont actifs et complètement sélectifs. Les résultats pour ces deux oxydes seront développés ultérieurement.

3.2.3 Oxydes de cérium

Nous avons évalué des cérites commerciales, et également fournies dans le cadre de CARENA, préparées avec des méthodes de synthèse variées et possédant des tailles de particules différentes. Tous les oxydes de cérium se sont montrés actifs et 100% sélectifs avec une grande dispersion dans les résultats d'activité.

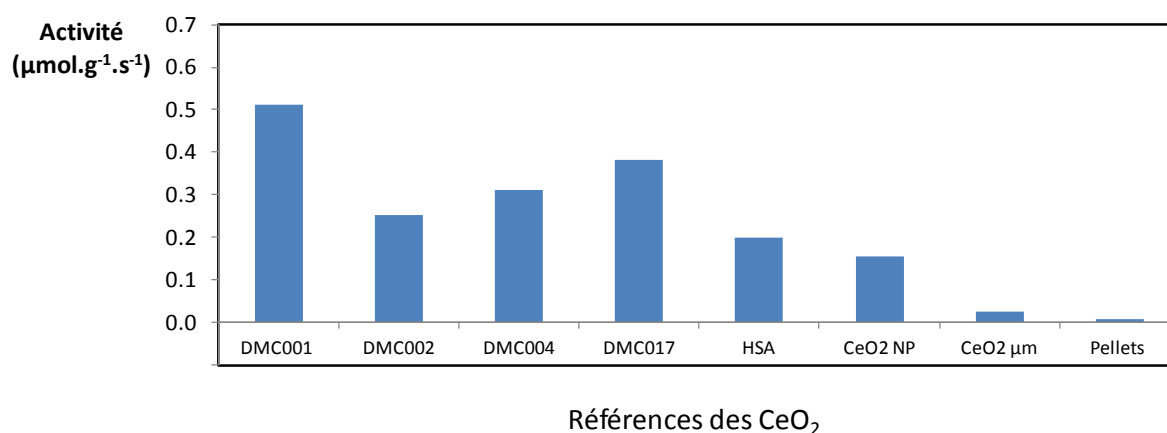


Figure 3-4 : Activités de CeO_2 . Conditions : 0.375mol MeOH, 0.37 mol CO_2 , 140°C, 4h, 150mg cat.

3.2.4 CeO₂ et ZrO₂ à acidité modifiée ou à cristallinité contrôlée

-CeO₂ modifiée au fer avec morphologie polyèdre ou bâtonnet:

Ces échantillons nous ont été gracieusement fournis par l'ICMCB (Bordeaux). Les morphologies sont contrôlées (bâtonnets, cube, polyèdres) par des synthèses voie coprécipitation ou voie micro-onde et la quantité massique de Fe varie entre 5 et 15% [1].

Les ordres de grandeurs d'activité mesurées sont similaires à ceux reportés dans [2] pour des catalyseurs préparés par coprécipitation. Toutefois nous ne dégageons pas de corrélation morphologie-activité de ces résultats. Comme déjà observé dans [3], l'ajout d'une petite quantité d'oxyde à la cérine (ici entre 5 et 10% massique de Fe) promeut l'activité. L'ajout d'une trop grande quantité (>10%) fait chuter l'activité. La cérine « cubes » a une activité plus faible que la cérine « polyèdre ».

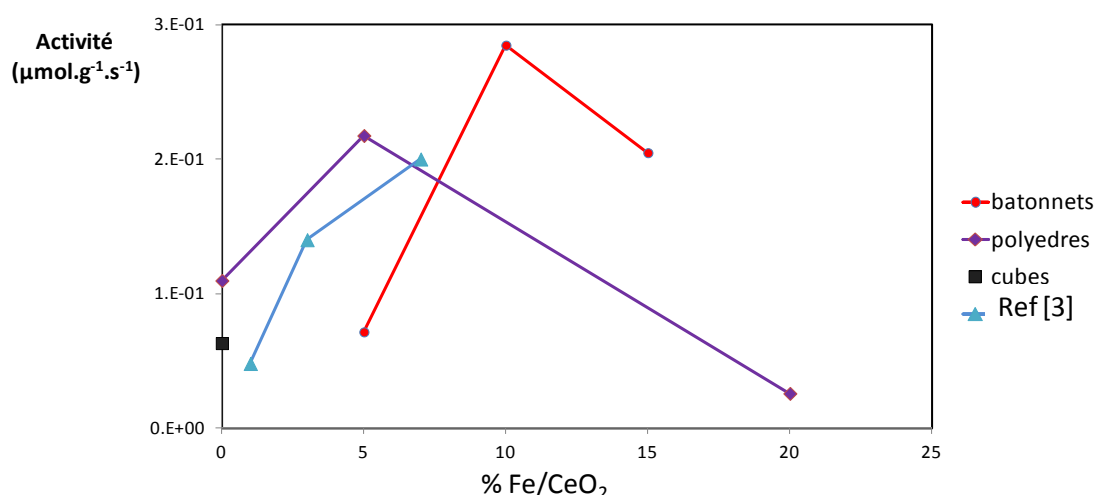


Figure 3-5 : Activité de Fe/CeO₂ en fonction de la teneur en Fe à 413K, 120 bar, 4h. Référence [3] : 408K, 50 bar, 3h, 0.1g cat.

-CeO₂ et ZrO₂ à l'acidité modifiée par du phosphore :

L'étude bibliographique a montré qu'il était possible de promouvoir l'activité de ZrO₂ en ajoutant de l'acidité par le phosphore. Nous avons donc modifié l'acidité de CeO₂, ZrO₂ par imprégnation. Deux précurseurs du phosphore ont été utilisés : H₃PO₄ dilué en solution aqueuse, et le tri n-propyl, phosphate. L'intérêt d'un précurseur à chaîne propyle est de conférer au catalyseur un caractère plus hydrophobe qu'avec H₃PO₄ dilué en solution aqueuse. Après l'imprégnation, les catalyseurs sont séchés en étuve 12h à 90°C, puis calcinés sous air à 400°C durant 3h. Les imprégnations ont été réalisées pour obtenir des rapports molaires x=P/M de 0.01, 0.1 et 1 (avec M=Zr, Ce).

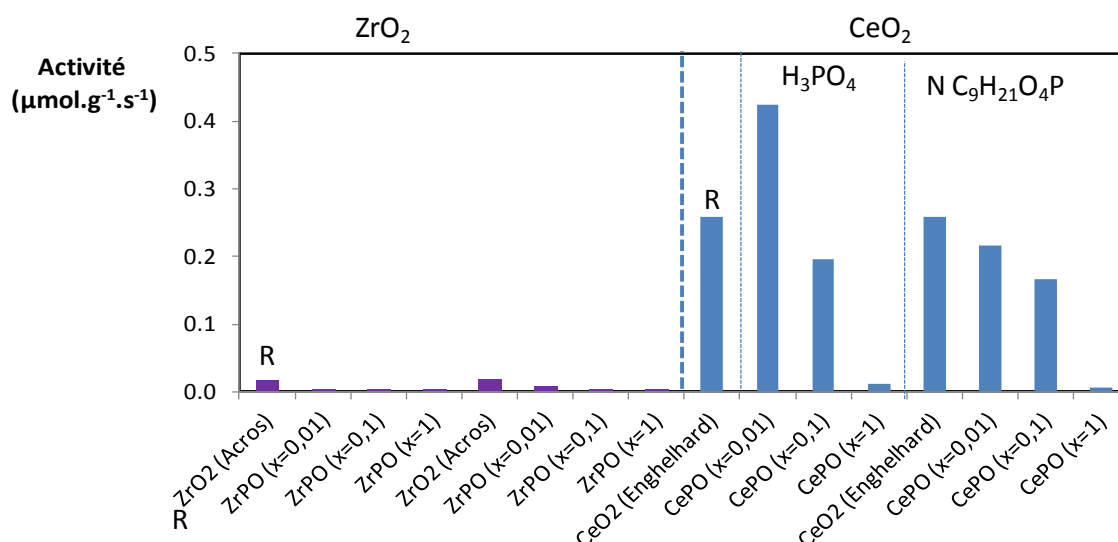


Figure 3-6 : Activité d'oxydes modifiés par imprégnation phosphore (H_3PO_4 ou - Propyl Phosphate). R : oxyde de référence.

L'activité est améliorée dans le seul cas où l'oxyde de cérium est imprégné avec H_3PO_4 dans un rapport molaire $\text{P/Ce} = 0.01$. L'ajout de quantités de phosphore plus importante ($\text{P/Ce} = 0.1$ ou 1) dégrade l'activité catalytique de la cérine quelque soit le sel en solution pour l'imprégnation. Dans le cas de l'oxyde de zirconium, l'ajout de phosphore n'est pas concluant, contrairement aux essais reportés dans [4]. Nous n'avons pas poursuivi d'essais avec le phosphore.

3.2.5 Cérine imprégnée avec un second métal 1%M/CeO₂

Ces échantillons ont été préparés dans le cadre de CAReNA par JM. La cérine de référence notée DMC017 a été préparée par précipitation. Cette cérine a une surface spécifique de $115\text{m}^2.\text{g}^{-1}$. Elle a été imprégnée avec 1% de métal ($\text{M} = \text{Al}, \text{Zn}, \text{Fe}, \text{La}, \text{Y}, \text{Gd}, \text{Sm}, \text{Sm}, \text{Zr}, \text{Nd}, \text{La}$) et calcinée à 500°C sous air.

La méthode d'imprégnation permet d'obtenir une bonne dispersion du second métal dans la cérine. L'imprégnation ne garantit pas la formation d'une solution solide avec insertion du deuxième métal dans le réseau cristallin de la cérine. Les catalyseurs évalués présentent tous une surface spécifique du même ordre de grandeur ($85\text{-}100\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)

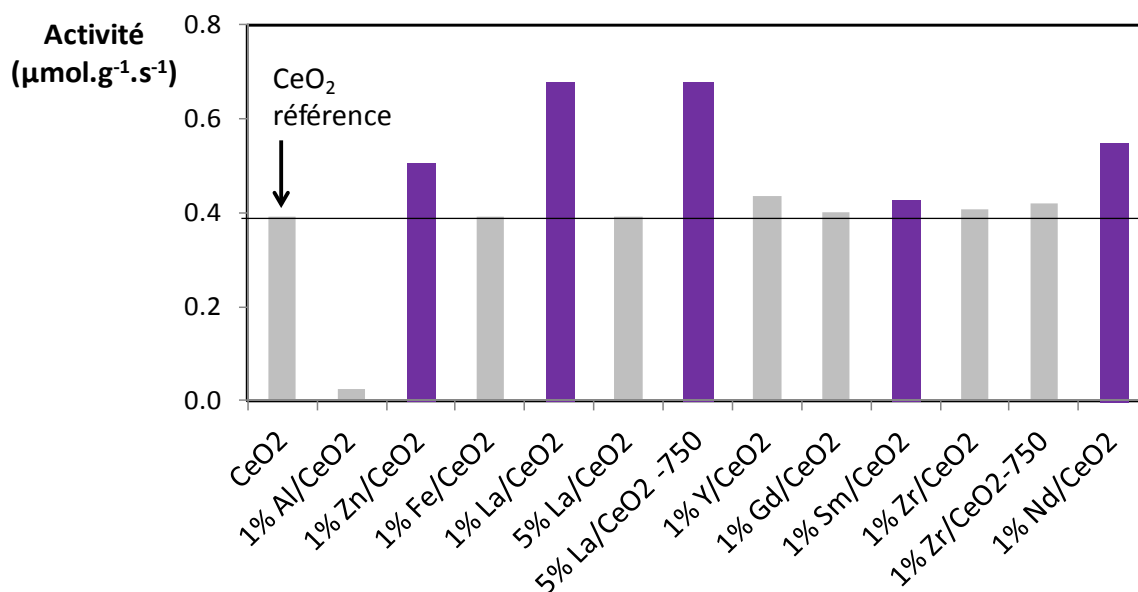


Figure 3-7 : Activité de 1% M/CeO₂ obtenu par imprégnation. (Conditions : 0.375mol MeOH, 0.37 mol CO₂, 140°C, 4h, 150mg cat)

Les métaux les plus basiques **dans l'ordre La > Nd > Zn** contribuent nettement à augmenter l'activité de la cérine (Figure 3-7). Les autres métaux n'ont que peu ou pas d'effet sur l'activité.

Dans le cas particulier du La, nous observons qu'une imprégnation à 5% dégrade l'activité par rapport la teneur 1% La. Par contre la calcination de 5% de La à 750°C augmente l'activité catalytique.

L'ajout d'Al par imprégnation dégrade considérablement les performances de la cérine, ce qui pourrait être expliqué par une couche extérieure d'alumine recouvrant la cérine. Une calcination à 750°C sur 5h du catalyseur 1%Al/CeO₂ a été réalisée pour augmenter la cristallinité, mais ceci n'a rien changé à l'activité.

3.2.6 Oxydes 1% M/CeO₂ préparés par pyrolyse de flamme (FSP)

Les métaux ayant contribué à augmenter l'activité par lors de l'imprégnation à 1% sont M=La, Nd et Zn. Des oxydes mixtes de formulation équivalente 1%M/CeO₂ ont été donc préparés par pyrolyse de flamme (FSP) et comparés à une cérine pure préparée également par FSP (Figure 3-8). Les résultats obtenus sont similaires à ceux reporté pour l'imprégnation. L'ajout de La, Nd, et Zn contribuent considérablement à améliorer l'activité de la cérine de référence dans l'ordre **La > Nd > Zn**. Par contre l'ajout d'Al dégrade ici encore les performances catalytiques.

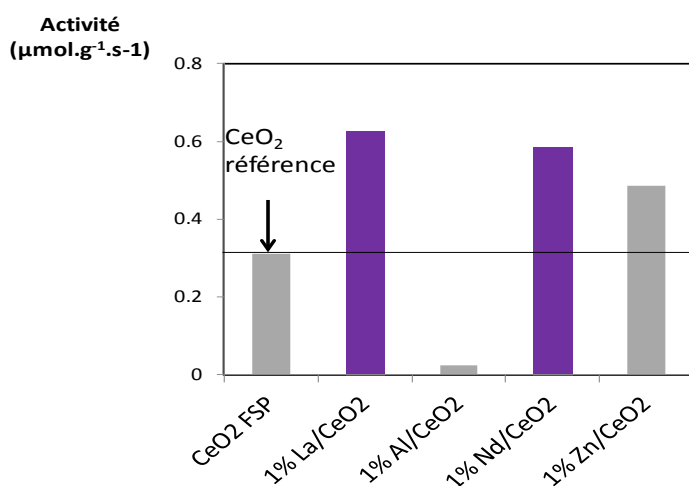


Figure 3-8 : Activité de 1% M/CeO₂ par pyrolyse de flamme. (Conditions : 0.375mol MeOH, 0.37 mol CO₂, 140°C, 4h, 150mg cat)

3.2.7 Oxydes mixte coprécipités (CP) Ce_yM_{1-y}O_x ou Zr_yM_{1-y}O_x

Nous avons proposés des formulations issues de l'étude bibliographique qui ont été réalisées par JM dans le cadre de CARENA. Tous les échantillons coprécipités ont été analysés par ICP pour la composition et par DRX (données JM). Dans la notation Ce_yM_{1-y}O_x, y représente la fraction molaire de Ce dans l'oxyde. Les oxydes mixtes CeO₂-ZrO₂ seront traités dans une section dédiée.

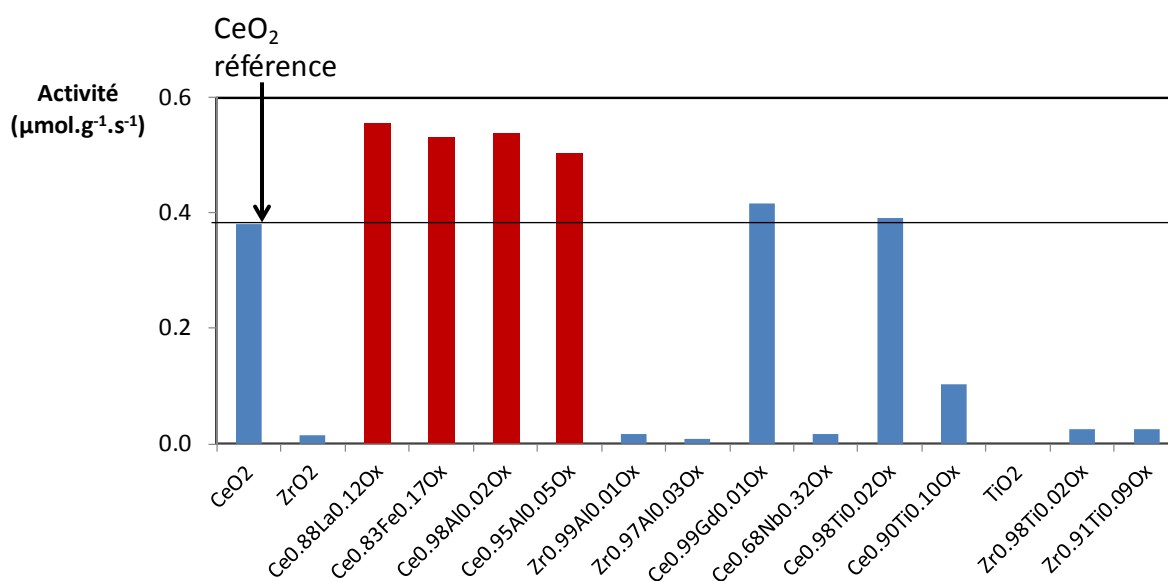


Figure 3-9 : Activité catalytique des oxydes coprécipités Ce_yM_{1-y}O_x ou Zr_yM_{1-y}O_x (Conditions : 0.375mol MeOH, 0.37 mol CO₂, 140°C, 4h, 150mg cat)

Zr_yM_{1-y}O_x: L'oxyde de zirconium précipité de référence DMC023 est très faiblement actif au départ. Les oxydes mixtes TiO₂-ZrO₂ et Al₂O₃-ZrO₂ ne semblent pas plus attractifs que le ZrO₂ de référence.

Ce_yM_{1-y}O_x: les analyses par DRX montrent que tous les échantillons possèdent une structure cubique et une seule phase cristalline est mise en évidence avec des tailles de cristallite dans une gamme entre 4 et 6nm. La surface spécifique ne varie que très peu (entre 100 et 135m².g⁻¹). Les catalyseurs étudiés ont donc des propriétés texturales similaires.

Les oxydes mixtes TiO₂-CeO₂ ne présentent pas d'amélioration de l'activité par rapport à la cérine pure. D'ailleurs le TiO₂ précipité est inactif. La présence de 8% de Na détecté par analyse ICP ainsi que des tailles de cristallite de 40nm peuvent expliquer ce résultat.

Les oxydes coprecipités Ce_{0.98}Al_{0.02}O_x et Ce_{0.95}Al_{0.05}O_x présentent une amélioration de l'activité de 30 à 40% Ceci est en accord avec la littérature [3]. Des solutions solides à base de cérium et d'aluminium préparées par coprecipitation présentent de bonnes performances catalytiques tant que la quantité d'Al reste inférieure à 10%. Au-delà, le matériau présente des traces de séparation de phase Al₂O₃/CeO₂ caractérisées par DRX et RMN Al.

Les formulations Ce_{0.88}La_{0.12}O_x et Ce_{0.83}Fe_{0.17}O_x promeuvent l'activité catalytique de 20 % à 30% par rapport à la cérine précipitée de référence. L'oxyde Ce_{0.99}Gd_{0.01}O_x a également une activité plus élevée que la cérine précipitée de référence.

L'oxyde Ce_{0.68}Nb_{0.32}O_x est inactif. Dans [5], les auteurs montrent que les oxydes mixtes Ce_xNb_{1-x}O₂ deviennent peu actifs dans la synthèse du DEC lorsque la fraction molaire en Nb augmente. Toutefois une étude cristalline montre que la limite théorique d'insertion de Nb dans le réseau cristallin de CeO₂ est à Nb/Ce=0.11. Il est possible que l'oxyde testé (x=0.68) possède une quantité de Nb₂O₅ amorphe, non dissoute dans le réseau, qui le rende inactif. Cette caractéristique n'a pas été mise en évidence en DRX où une seule phase cristalline cubique est observée.

3.2.8 Solutions solides coprecipitées Ce_xZr_{1-x}O₂ (série CP)

Une série de CeO₂-ZrO₂ coprecipitées a été fournie par JM (CARENA). Les analyses DRX réalisées par JM (voir Figure 3-10) montrent que ces oxydes mixtes forment une série de solutions solides ou le paramètre de maille suit une évolution linéaire en fonction de la composition (loi de Vegard). Nous noterons ces oxydes Ce_xZr_{1-x}O₂ où x est la fraction molaire de Ce.

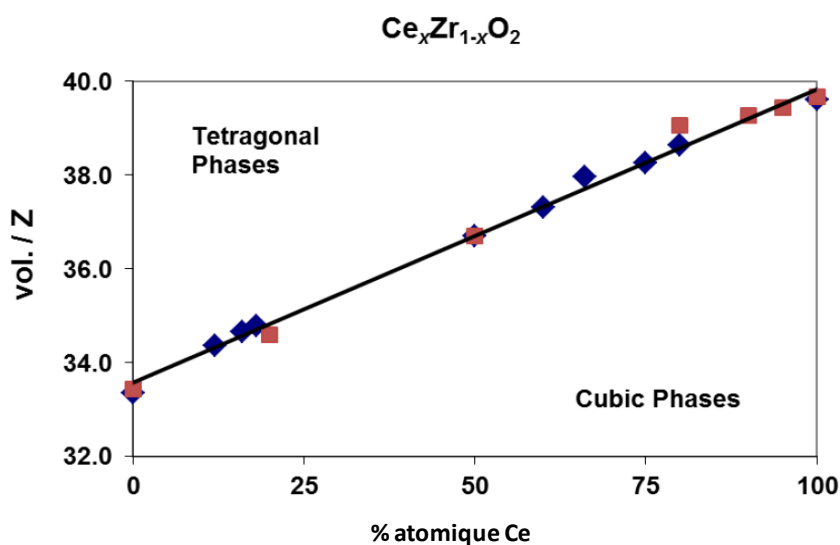


Figure 3-10 : Evolution du rapport du volume de maille / nombre d'atome contenu dans la maille (Vol/Z) en fonction de la composition molaire en cérium (adapté de données de JM). (■ $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ coprécipités de cette étude, ◆ ref [6]).

Ces solutions solides sont toutes 100% sélectives pour le DMC. La Figure 3-11 montre qu'il existe un optimum dans l'activité en fonction de la composition molaire x .

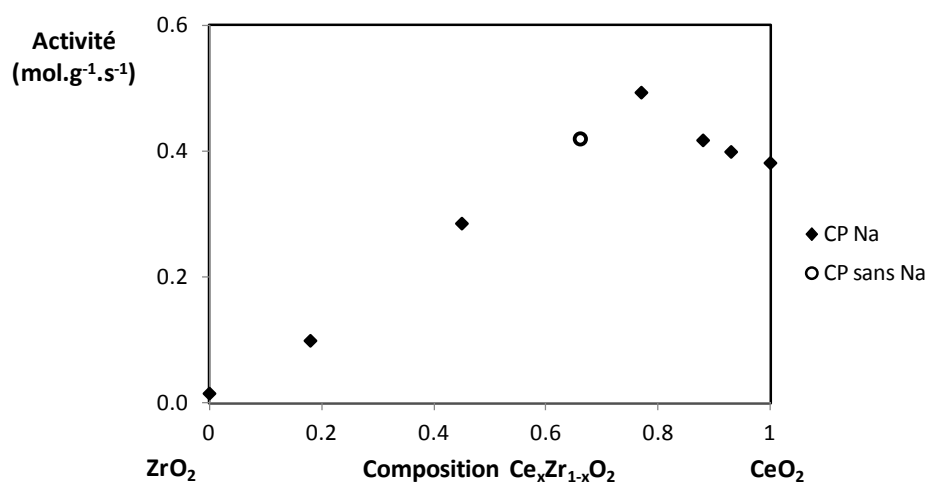


Figure 3-11 : Activité de CP- $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ en fonction de la composition molaire; (◆) : série coprécipité méthode Na. (○) Catalyseur préparé avec une coprécipitation sans Na.

Les analyses ICP montrent qu'il subsiste un résidu de sodium (agent précipitant NaOH) dans les solutions solides (par exemple 0.12% masse pour $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$). Pour vérifier l'effet du

sodium sur l'activité, une méthode de coprécipitation sans sodium a été utilisée pour préparer un catalyseur de composition $\text{Ce}_{0.66}\text{Zr}_{0.33}\text{O}_2$. La Figure 3-11 montre que l'activité de ce catalyseur s'insère correctement dans les activités de la série coprécipitée avec Na.

L'échantillon CP $\text{Ce}_{0.88}\text{Zr}_{0.12}\text{O}_2$ a été calciné à 5 températures différentes. La Figure 3-12 montre qu'il existe une température optimale de calcination à 700°C pour l'activité catalytique. L'homogénéité de la solution solide et l'incorporation régulière des atomes de Zr dans le réseau cubique de la cérine dépend de la température de calcination [7]. Inversement, une température de calcination trop élevée peut conduire à une chute de la surface spécifique (frittage) et à une augmentation de la taille de cristallite (Figure 3-13). Ces aspects seront détaillés dans le chapitre 4.

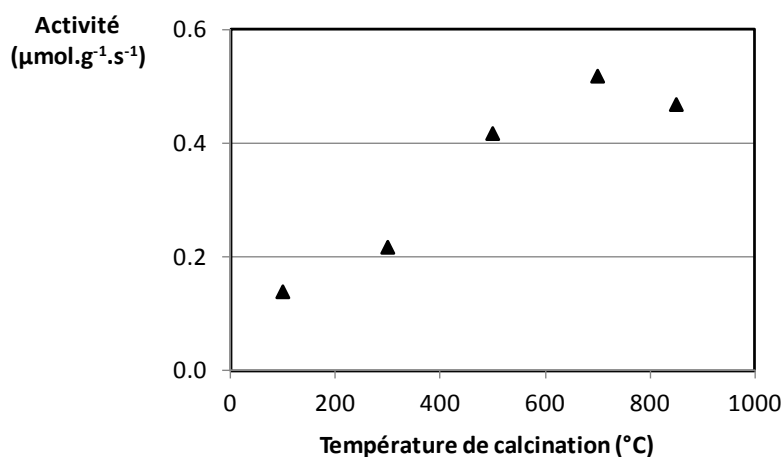


Figure 3-12 : Activité en fonction de la température de calcination pour CP $\text{Ce}_{0.88}\text{Zr}_{0.12}\text{O}_2$

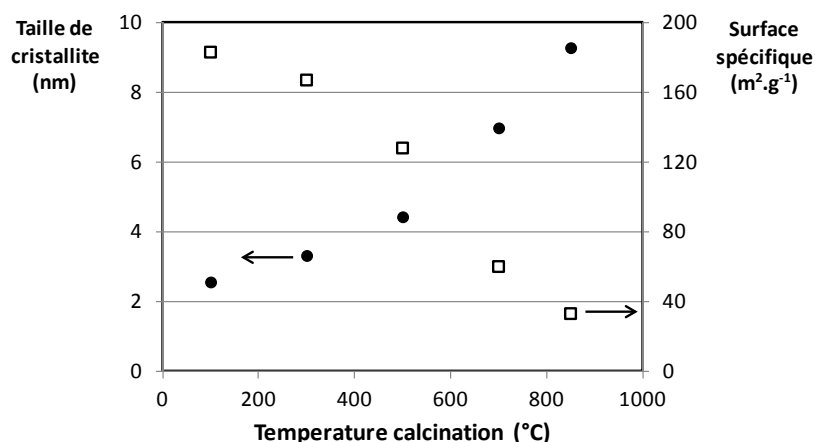


Figure 3-13 : Taille de cristallite (●) et surface spécifique (□) en fonction de la température de calcination pour CP $\text{Ce}_{0.88}\text{Zr}_{0.12}\text{O}_2$ (données JM).

3.2.9 Solutions solides $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ préparées par pyrolyse de flamme (série FSP)

Une série de solutions solides a été préparée dans le cadre de CARENA par pyrolyse de flamme (FSP) et calcinée sous air à 500°C. Il faut noter que nous n'avons aucune information sur les précurseurs en solution utilisés ni sur la température de la flamme.

En Figure 3-14, la représentation de la **conversion en MeOH** en fonction de la fraction molaire en Ce x met en évidence que tous les oxydes mixtes FSP atteignent une conversion très proche de l'équilibre thermodynamique dans les conditions du screening (même masse 150mg, même temps de réaction), et largement supérieure à la série préparée par CP. L'activité de des catalyseurs FSP est donc sous-estimée.

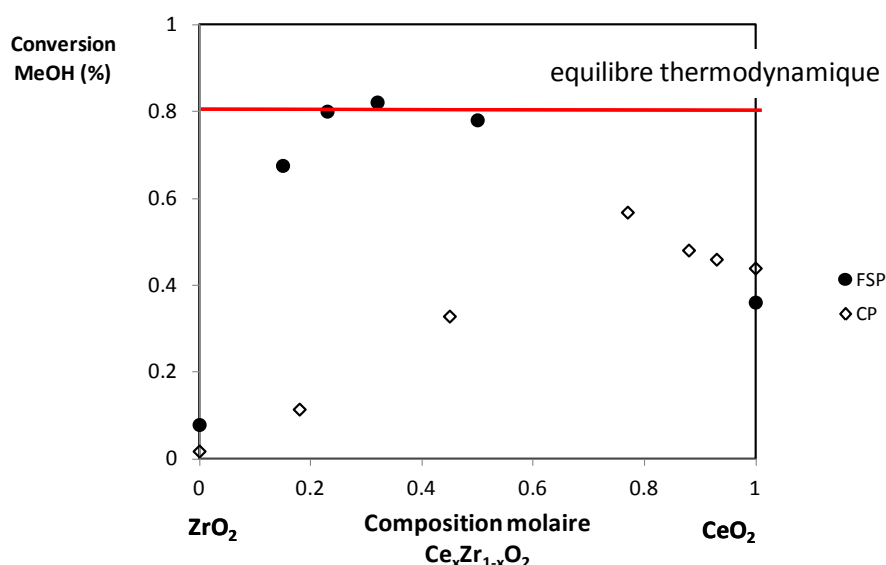


Figure 3-14 : Conversion de $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$; (●) : pyrolyse de flamme, (◇) : coprécipité. Conditions : 0.375mol MeOH, 0.37 mol CO_2 , 140°C, 4h, 150mg cat.

Les mesures d'activité catalytique sur la série FSP ont donc été refaites en utilisant cette fois-ci 20mg de catalyseur pour toutes les conversions supérieures à 0.6% au lieu de 150mg. L'ensemble des conversions obtenues avec 20mg reste inférieure à 0.6%, et les activités ont donc été calculées sur la base d'une mesure effectuée avec 20mg de FSP.

Les catalyseurs préparés par FSP sont 4 à 5 fois plus actifs que ceux préparés par CP pour x variant de 0.2 à 0.5 (Figure 3-15). La calcination à 500°C n'a pas d'influence sur l'activité pour la série FSP. Ceci est cohérent avec la méthode de synthèse dans une flamme dont la température varie entre 1000°C et 2000°C. La calcination des précurseurs a lieu dans la flamme.

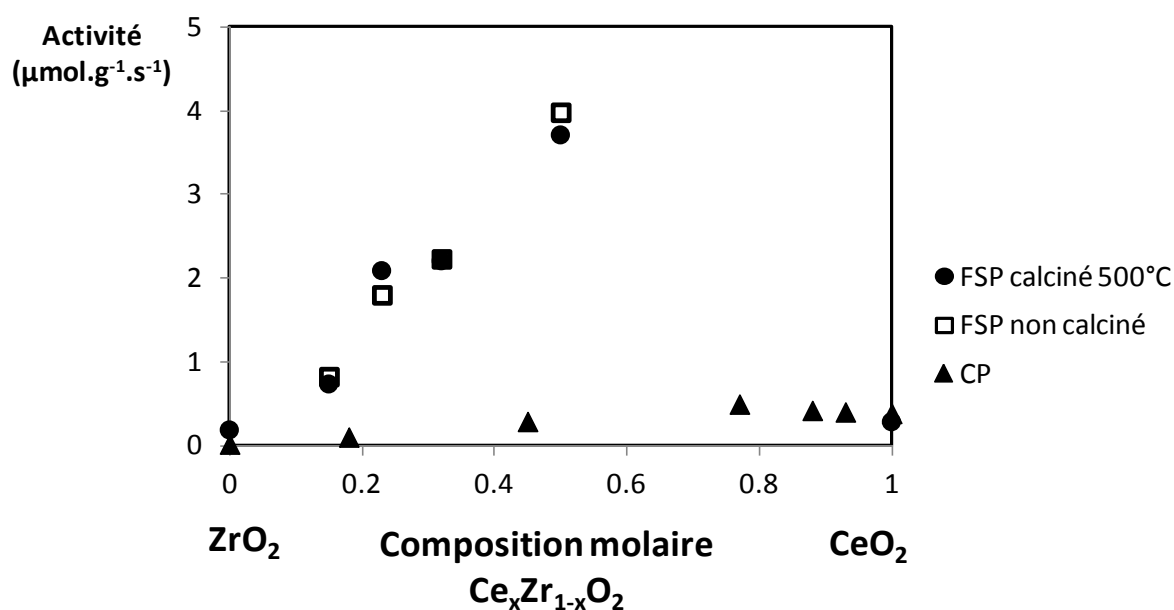


Figure 3-15 : Activité de $Ce_xZr_{1-x}O_2$ (●) : pyrolyse de flamme calciné (□)pyrolyse de flamme non calciné, 20mg; (▲): coprécipité, 150mg. Conditions : 0.375mol MeOH, 0.37 mol CO_2 , 140°C, 4h.

3.2.10 Catalyseurs divers

- Polymères poreux de coordination (MOF) : Nous avons testé l'activité de polymères poreux de coordination (MOF) avec des propriétés d'acidité différentes qui se sont montrés inactifs.
- Une zéolite imprégnée avec 2% de cérine donne une activité très faible et n'est pas sélective, probablement en raison de la forte acidité de la zéolite qui catalyse la synthèse du DME.
- L'oxyde de vanadium V_2O_5 semblait une piste intéressante car c'est un oxyde amphotère qui possède également des propriétés redox, utilisées en catalyse d'oxydation [8]. Mais l'ajout de vanadium à de l'oxyde de magnésium ou de l'oxyde de molybdène ne donne pas des catalyseurs actifs.
- Un oxyde mixte de composition $Ce_{0.9}V_{0.1}O_x$ ne donne pas de conversion.

3.3 Discussion et sélection de catalyseurs

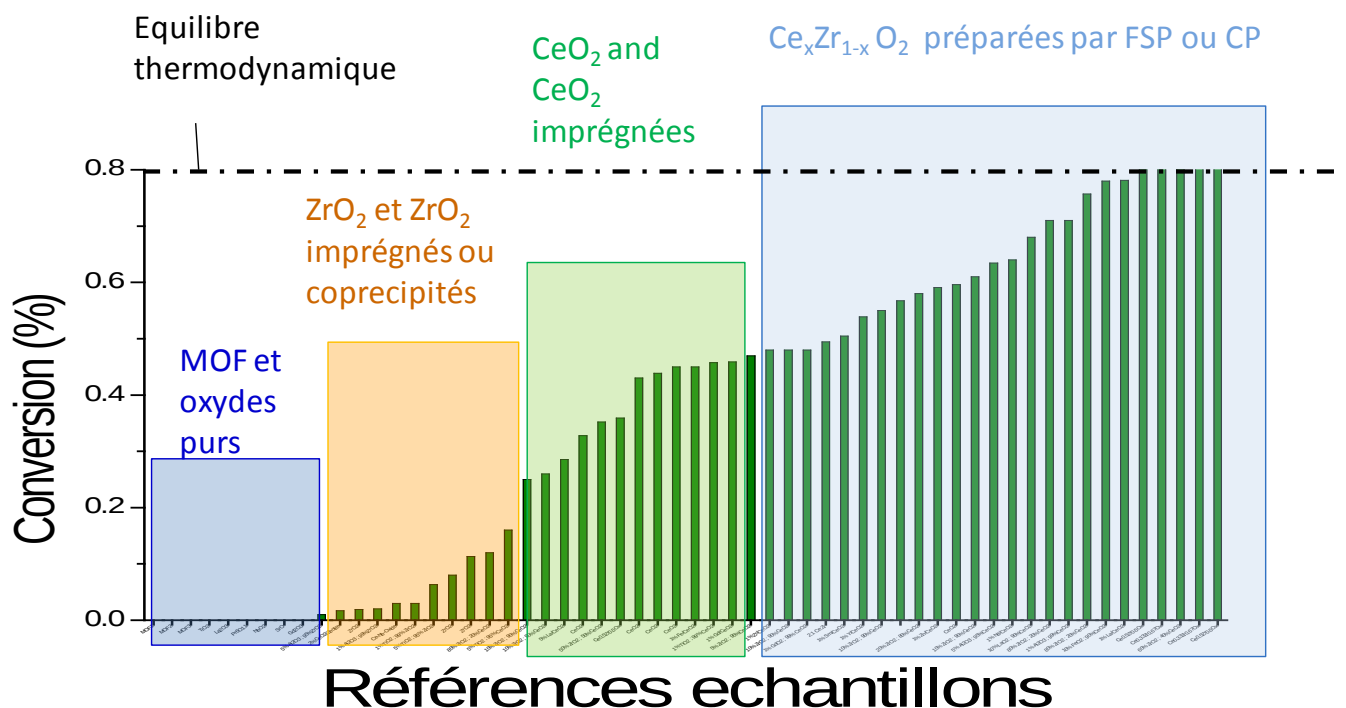


Figure 3-16 : Classement global des catalyseurs évalués dans le screening dans le projet CARENa (Conditions : 0.375mol MeOH, 0.37 mol CO₂, 140°C, 4h, 150mg cat. Les conditions de mesures étant les mêmes, un classement peut être effectué en fonction de la conversion)

Nous avons évalué une centaines de catalyseurs hétérogènes (Figure 3-16). **Seuls les catalyseurs contenant CeO₂ ou ZrO₂ se sont révélés actifs.**

-Les catalyseurs de formulation particulière (MOF, zéolite imprégnée) n'ont pas présenté d'activité. Tous les autres oxydes purs testés, qui n'ont pas fait l'objet de fonctionnalisation spécifique, sont également inactifs.

-Oxydes pur : il existe plusieurs échelles d'acido-basicité utilisées pour décrire les oxydes et les classer (échelle AB). Le choix de l'échelle AB dépend de l'application. Dans le cas où la propriété absolue d'AB est le descripteur choisi, il est pertinent d'utiliser les chaleurs d'adsorption de molécules sondes mesurées par calorimétrie ou chromatographie gazeuse inversée [9] .

Ici, nous avons choisi de classer les oxydes en fonction des chaleurs d'adsorption de NH₃ et CO₂ déterminée par calorimétrie d'après [10]. Nous signalons par des symboles * les oxydes dont l'activité catalytique pour la synthèse du DMC a été évaluée dans notre screening ou dans la littérature. Quelques soit leur groupe, acide, amphotère ou basique, tous les oxydes sont inactifs sauf **l'oxyde de zirconium**. Il est donc impossible d'établir une corrélation entre

l'échelle d'AB et l'activité. **La cérine n'est pas reportée dans ce classement car ses propriétés redox faussent l'évaluation acido-basique par NH_3 et CO_2 en comparaison avec d'autres oxydes [11].**

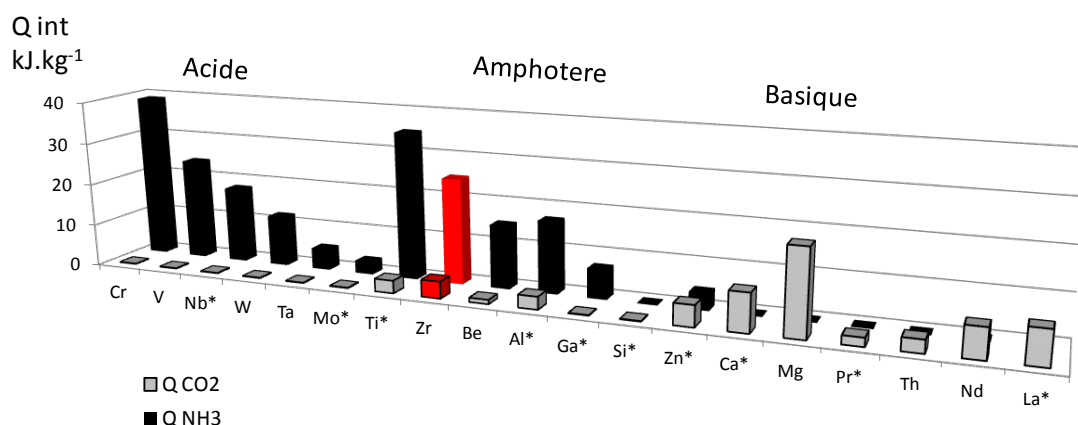


Figure 3-17 : Classement des oxydes en fonction des chaleurs d'adsorption de CO_2 et NH_3 adapté de [10] ainsi que leur activité pour la synthèse du DMC. (*) : oxyde testé inactif dans [12] .

-En étudiant différentes cérine pures ou modifiés, nous n'avons pas établi de corrélation évidente entre l'activité et la morphologie cristalline de cérine (bâtonnets, polyèdre), la surface spécifique de cérine, ou la modification de l'acidité.

-L'ajout d'un deuxième métal à la cérine en petite quantité (de l'ordre de à 1% en masse) a un effet positif sur l'activité dans la plupart des cas. Il faut noter que cette amélioration de l'activité par ajout de La, Nd ou Zn, Zr est obtenue avec deux méthodes de synthèse différentes : imprégnation et pyrolyse de flamme. Deux types de modification des propriétés de la cérine peuvent contribuer à améliorer l'activité :

(i) La présence d'un **métal supporté M** sur la cérine peut créer des nouveaux sites acides et basiques par interaction de M avec Ce.

(ii) Le dopage du réseau de la cérine par l'insertion d'un autre métal peut également modifier la mobilité de l'oxygène et des électrons et les défauts du réseau. Lors du dopage de la cérine avec des cations trivalents M^{3+} de rayon ionique équivalent le réseau cristallin doit compenser les défauts créés (excès de charge négative) par les lacunes, le cérium interstitiel ou le dopant interstitiel. Les mécanismes de compensation dépendent du rayon ionique du dopant [13].

Les défauts créés par l'insertion de La^{3+} , Fe^{3+} apparaissent ici comme bénéfiques pour augmenter l'activité catalytique quelques soit le type de mécanisme de compensation des charges. Dans le cas particulier de Al^{3+} , il ne s'agit pas de substitution mais plutôt de dissolution de Al_2O_3 dans les couches de cérine les plus proches de la surface [3]. En effet la substitution de Ce^{4+} (rayon ionique 1.10 Å) par Al^{3+} (rayon ionique 0.67 Å) n'est pas possible au niveau cristallin en raison de la trop grande différence des rayons ioniques.

Parmi les oxydes mixtes testés, **les cérine - zircone sont les catalyseurs qui donnent de loin les meilleurs résultats.**

Les catalyseurs choisis pour poursuivre l'étude de synthèse du DMC sont donc des oxydes mixtes de composition $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$.

Références bibliographiques

- [1] I. Moog, Oxydes de cérium contenant du fer nanostructurés et de morphologies contrôlées, Thèse de doctorat, Chimie, Université de Bordeaux 1, 2012.
- [2] M. Aresta, A. Dibenedetto, C. Pastore, A. Angelini, B. Aresta, I. Pápai, Influence of Al₂O₃ on the performance of CeO₂ used as catalyst in the direct carboxylation of methanol to dimethylcarbonate and the elucidation of the reaction mechanism, *J. Catal.* 269 (2010) 44–52. doi:10.1016/j.jcat.2009.10.014.
- [3] M. Aresta, A. Dibenedetto, C. Pastore, C. Cuocci, B. Aresta, S. Cometa, et al., Cerium (IV) oxide modification by inclusion of a hetero-atom : A strategy for producing efficient and robust nano-catalysts for methanol carboxylation, *Catal. Today.* 137 (2008) 125–131. doi:10.1016/j.cattod.2008.04.043.
- [4] Y. Ikeda, M. Asadullah, K. Fujimoto, K. Tomishige, Structure of the Active Sites on H₃PO₄ / ZrO₂ Catalysts for Dimethyl Carbonate Synthesis from Methanol and Carbon Dioxide, *J. Phys. Chem. B.* (2001) 10653–10658. doi:10.1021/jp0121522.
- [5] A. Dibenedetto, M. Aresta, A. Angelini, J. Ethiraj, B.M. Aresta, Synthesis, characterization, and use of Nb(V)/Ce(IV)-mixed oxides in the direct carboxylation of ethanol by using pervaporation membranes for water removal, *Chemistry.* 18 (2012) 10324–34. doi:10.1002/chem.201201561.
- [6] R. Di Monte, J. Kašpar, A. Trovarelli, J. Kaspar, P. Fornasiero, M. Graziani, et al., Nanostructured CeO₂–ZrO₂ mixed oxides, *J. Mater. Chem.* 15 (2005) 633–648. doi:10.1039/B414244F.
- [7] P. Trovarelli, Alessandro; Fornasiero, *Catalysis by Ceria and Related Materials* (World Scientific), Catal. Sci. Ser. Vol.12.
- [8] B.M. Weckhuysen, D.E. Keller, Chemistry, spectroscopy and the role of supported vanadium oxides in heterogeneous catalysis, *Catal. Today.* 78 (2003) 25–46. doi:10.1016/S0920-5861(02)00323-1.
- [9] C. Sun, J.C. Berg, A review of the different techniques for solid surface acid–base characterization, *Adv. Colloid Interface Sci.* 105 (2003) 151–175. doi:10.1016/S0001-8686(03)00066-6.
- [10] A. Gervasini, A. Auroux, Microcalorimetric investigation of the acidity and basicity of metal oxides, *J. Therm. Anal.* 37 (1991) 1737–1744. doi:10.1007/BF01912203.
- [11] D. Martin, D. Duprez, Evaluation of the acid-base surface properties of several oxides and supported metal catalysts by means of model reactions, *J. Mol. Catal. A Chem.* 118 (1997) 113–128. doi:10.1016/S1381-1169(96)00371-8.
- [12] K. Tomishige, T. Sakaihorii, Y. Ikeda, K. Fujimoto, A novel method of direct synthesis of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide catalyzed by zirconia, *Catal. Letters.* 58 (1999) 225–229. doi:10.1023/A:1019098405444.
- [13] M. Nolan, Charge Compensation and Ce³⁺ Formation in Trivalent Doping of the CeO₂(110) Surface: The Key Role of Dopant Ionic Radius, *J. Phys. Chem. C.* 115 (2011) 6671–6681. doi:10.1021/jp112112u.

CHAPITRE 4 :

CORRELATION STRUCTURE-ACTIVITE

4 $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$: Relation structure-activité

4.1 Solutions solides de cérine-zircone et problématique

4.1.1 Introduction aux propriétés des solutions solides de cérine-zircone

4.1.1.1 La cérine

La cérine a fait l'objet d'études approfondies, principalement à cause de son utilisation dans les convertisseurs catalytiques pour le traitement des gaz d'échappement. Néanmoins, les catalyseurs à base de cérine présentent également un intérêt pour des applications variées en chimie organique. Les propriétés redox et acido basique de la cérine permettent d'activer des molécules organiques complexes et d'orienter leur conversion de façon sélective. La cérine pure a été ainsi utilisée dans la déshydratation des alcools, l'alkylation des composés aromatiques, la synthèse des cétones, les aldolisations et les réactions redox [1].

La cérine (CeO_2) possède une structure de type fluorite où un cation Ce^{4+} est entouré de huit anions d'oxygène O^{2-} et un anion est entouré de quatre cations Ce^{4+} . La taille de la maille relative aux anions et celle de la maille relative aux cations sont à peu près identiques. Cette structure peut être décomposée en deux sous réseaux : les cations Ce^{4+} forment un sous réseau cubique à face centrée et les anions forment un sous-réseau cubique primitif.

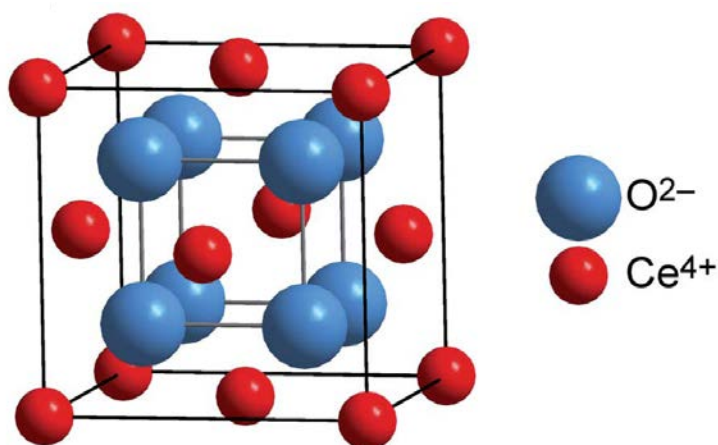
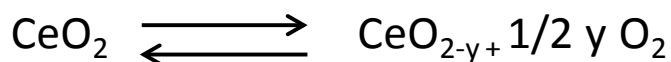


Figure 4-1 : Structure fluorite de la cérine adapté de [2]

La cérine possède une très bonne capacité de stockage d'oxygène (OSC : Oxygen Storage Capacity) due à d'intéressantes propriétés redox[3]. Cette caractéristique est liée à la capacité du matériau à échanger de l'oxygène, de manière réversible, avec le milieu. On parle aussi de mobilité d'oxygène. Ainsi, la cérine peut capter de l'oxygène en milieu oxydant et le restituer en milieu réducteur. Ce processus peut être représenté par l'équation suivante :



Il est généralement admis qu'un atome d'oxygène sur 4 est impliqué dans ce procédé redox. La phase non stœchiométrique CeO_{2-y} peut être décrite sous la forme $[\text{Ce}^{\text{IV}}_{1-2y} \text{Ce}^{\text{III}}_{2y}][\text{O}_{2-y}(\text{V}_\text{o}^\circ)_y]$ où V_o° représente une lacune d'oxygène. La cérine réduite est capable de dissocier l'eau [4] ou le CO_2 [5] à sa surface.

La cérine possède également des propriétés acides et basiques versatiles qui dépendent de la nature et de la température du prétraitement. La cérine peut chimisorber le pyrrole ($\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$) qui est un donneur de proton et le CO_2 qui est un accepteur d'électrons. Cela en fait un oxyde aux propriétés basiques de Lewis. Les sites basiques sont les anions O^{2-} et les sites acides de Lewis sont les cations Ce^{4+} . Toutefois, il est possible de changer la nature des espèces carbonates à la surface de la cérine en fonction de la nature du prétraitement appliqué. Des études d'adsorption du CO_2 à 30°C et 100°C montrent que la cérine possède un grand nombre de sites basiques de force faible ou moyenne [6] [7]. La cérine peut également chimisorber le CO ou la pyridine. Les études menées en infrarouge montrent que l'acidité de Lewis de la cérine est significativement plus faible que celle de ZrO_2 ou TiO_2 . L'acidité de Lewis diminuerait avec la réduction, contrairement à la basicité [8].

Figure 4-2 : Caractérisation de la basicité par CO_2

Indicateur	CeO_2	ZrO_2	Référence
$\mu\text{mol CO}_2 \cdot \text{m}^{-2}$ à 30°C	3.23	0.67	[6]
$\mu\text{mol CO}_2 \cdot \text{m}^{-2}$ à 100°C	1.45	1.40	[7]

4.1.1.2 La zircone ZrO_2

La zircone est particulièrement utilisée dans la fabrication des céramiques et des piles à combustible de type combustible solide (SOFC). La zircone est polymorphe et peut cristalliser en trois structures différentes : monoclinique, tétragonale et cubique en fonction de la température. La stabilisation de la zircone par des dopants comme l'yttrium est très étudiée afin d'éviter des transformations chimiques ou mécaniques indésirables qui s'accompagnent d'un large changement de volume (30% lors d'une transformation de la phase tétragonale vers monoclinique) lors de la mise en œuvre de procédés.

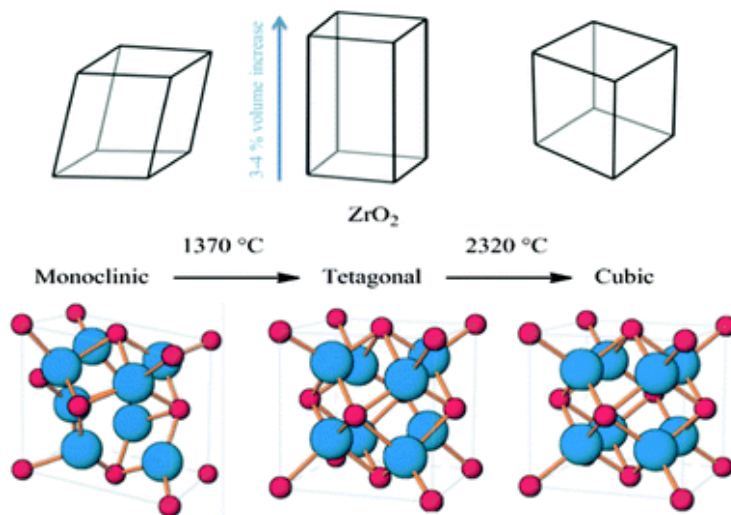


Figure 4-3 : Polymorphisme de ZrO_2 d'après [9]

La zircone est caractérisée par une acidité de Lewis moyenne et une faible basicité de Brønsted. La basicité est significative car les carbonates fortement liés désorbent seulement à partir de 500°C . Deux type d'acide de Lewis présents en même temps sur les phase monoclinique et tétragonale ont été mis en évidence par adsorption du CO [10].

Solutions solides de cérine – zircone (CZ)

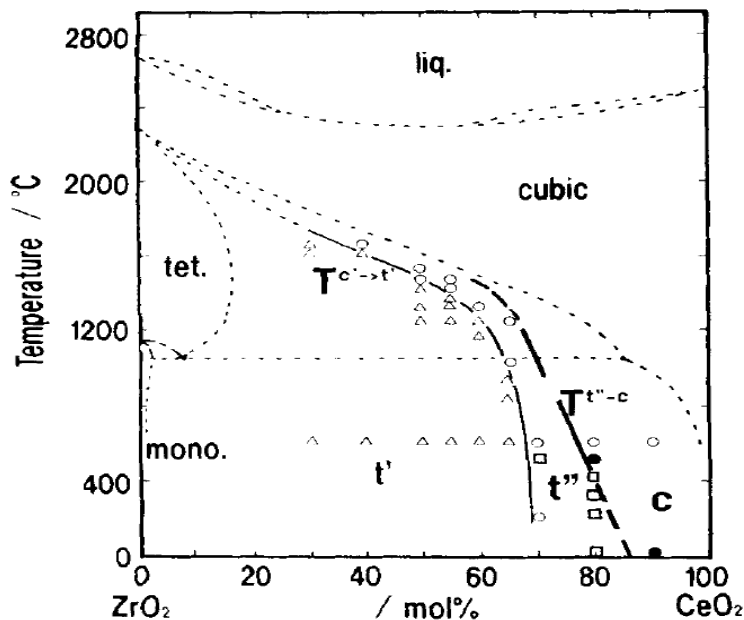


Figure 4-4 Diagramme de phase du binaire $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ extrait de [11]

Le diagramme de phases (Figure 4-4) de des solutions solides $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ présente trois types de phases cubique (c), monoclinique (m) et tétragonale (t) dont les limites sont encore matière à discussion. La phase cubique se forme lorsque l'oxyde mixte est fortement chargé en cérium (x

>0,8) et la phase monoclinique lorsque l'oxyde est pauvre en cérium ($x < 0,15$). Pour des compositions intermédiaires, la structure adopte la phase tétragonale. La phase tétragonale se répartit en t, t' et t'' selon le type de distorsion (classification de Yashima, Tableau 4-1).

Tableau 4-1 : Classification des phases dans le diagramme $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$

Phase	% mol Cérium	Tétragonalité c/a (pseudo-fluorite F)	Stabilité m : méta S : stable	Groupe d'espace	Techniques conventionnelles de détection
Monoclinique (m)	0-10	-	s	P21/c	Raman, DRX
Tétragonale (t)	10-30	>1	s	P42/nmc	Détectée par EXAFS (4 liaisons Zr-O courte et 4 liaisons Zr-O longues)
Tétragonale (t')	30-65	>1 $1 < c/a < 1.01$	m	P42/nmc	La transition t-t'' est discrète et détectable par DRX (réflexion 112 à $2\theta=42^\circ$ et 004 à $2\theta=64^\circ$) et par EXAFS
Tétragonale (t'')	65-80	1	m	P42/nmc	Les cations occupent une structure fluorite parfaite, indexée en cubique en DRX. La distorsion tétragonale est seulement due aux déplacements des atomes d'oxygène. Difficilement détectable en EXAFS
Cubique	80-100	1	stable	Fm3m	La transition t''-c est détectée par Raman et est due aux déplacements des atomes d'oxygène.

Les techniques conventionnelles (DRX, Raman) ne permettent pas toujours de délimiter les phases dans le diagramme de phase $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$. Le type de distorsion de la structure fluorite est en effet sensible à la taille des particules. La distorsion la phase t'' est seulement due aux déplacements des atomes d'oxygène, ce qui rend la transition t''-c difficilement détectable par DRX. Par extension, on parle de phase pseudo-cubique c'. Dans certaines zones, le diagramme de phase $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ n'est pas résolu. Les aspects sont rendus encore plus complexes quand des traitements en température oxydant ou réducteur sont appliqués à ces oxydes mixtes, car les distorsions dues aux déplacements de l'oxygène y sont sensibles [12][13]

Les CZ possèdent une acido-basicité de Lewis due au couple (Ce^{4+} , Zr^{4+} , O^{2-}) et également une acidité de Brønsted. La littérature ne propose pas beaucoup de données sur la densité de ces sites et leur force. Les mesures réalisées par molécules sondes interfèrent avec le caractère redox des CZ. La nature des sites peut également être modifiée par des traitements oxydant ou réducteurs [10].

Le taux de réduction des cations Ce^{4+} en Ce^{3+} est fortement augmenté lorsqu'une quantité de ZrO_2 (1-x) est mélangée à CeO_2 (x) pour former une solution solide de cériine-zircone de composition $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$. Une substitution partielle des cations Ce^{4+} par des Zr^{4+} de taille plus petite (0,97 et 0,84 Å respectivement, dans une coordination cubique), permet d'augmenter la capacité de stockage d'oxygène du matériau en réduisant l'énergie nécessaire à la réduction de

Ce^{4+} en Ce^{3+} en préservant les lacunes d'oxygène. L'OSC maximum est généralement reporté pour des valeurs de x comprises entre 0.5 et 0.8 [14]

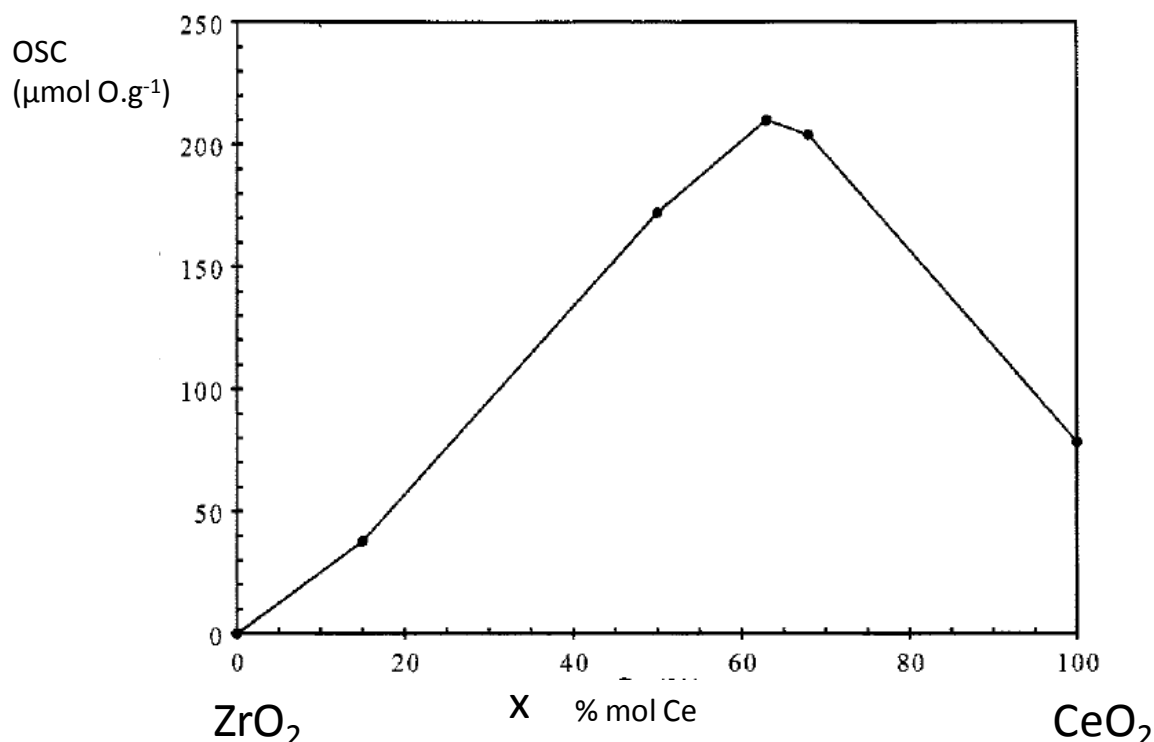


Figure 4-5 : Capacité de stockage de l'oxygène en fonction de la composition à 400°C d'après [14]

Cette substitution partielle entraîne une amélioration de la résistance thermique du matériau. C'est pourquoi les CZ ont fait l'objet de nombreuses recherches ces dernières décennies, notamment pour des applications dans le domaine de la dépollution automobile (pots catalytiques "trois voies" pour les moteurs à essence) [15].

4.1.2 Approche structure-activité

L'étude bibliographique et le criblage montrent que les oxydes mixtes à base de CeO_2 sont actifs pour la synthèse du DMC, et également que les propriétés catalytique-clé pour cette réaction ne sont pas identifiées. Nous cherchons ici à identifier des corrélations entre l'activité et la structure.

Par structure on entend :

- la structurale cristalline
- la texture (morphologie, porosité)

-les propriétés de surface (acides, basique)

Nous effectuons une approche systématique en faisant varier les méthodes de synthèse et la composition du catalyseur.

Quatre catégories de cériine –zircon (CZ) sont étudiées couvrant une large gamme de composition entre la cériine pure et la zircon pure. Nous montrerons que ces oxydes sont des solutions solides, ce qui justifie que la composition de ces catalyseurs soit représentée en fraction molaire en cérium x et notée $Ce_xZr_{1-x}O_2$.

Le choix de la méthode de synthèse est un paramètre important puisqu'il peut considérablement influencer les propriétés physicochimiques des matériaux à composition x identique [16]. La structure cristalline, la texture et les propriétés de surface peuvent être modifiées.

Par série de catalyseurs, nous entendons dans ce chapitre un ensemble d'oxydes mixtes CZ préparés par la même méthode de synthèse, dont la composition x varie.

Deux séries de CZ ont été préparées par JM (projet CARENA) par deux méthodes de synthèse différentes : pyrolyse de flamme (FSP) avec une température de flamme 1000 à 2000°C et coprécipitation (CP). Afin de générer des CZ avec des propriétés structurales et morphologiques variées, différentes températures de traitement thermique sous air ont été appliquées à la série des CP qui seront notées respectivement CP-50, CP-70 et CP-85 dans ce qui suit.

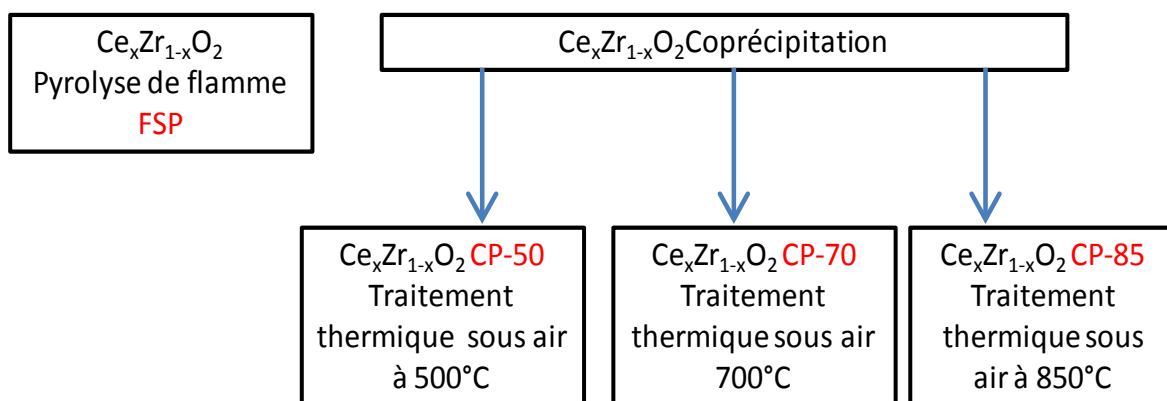


Figure 4-6 : Notation des séries de catalyseurs produites pour l'étude

L'activité des oxydes est mesurée par la méthode présentée dans le criblage, et confrontée aux propriétés structurales et morphologiques.

Chaque série regroupe des catalyseurs avec un rapport Ce/Zr différent. La composition finale exacte a été calculée avec les résultats d'analyse ICP. Dans le Tableau 4-2, x représente la fraction molaire de cérium.

Tableau 4-2 : Composition molaire des catalyseurs préparés par CP ou FSP

FSP		CP-50, -70, -85	
Code catalyseur	Composition x	Code catalyseur	Composition
DMC-004	CeO ₂	DMC-017	CeO ₂
DMC-054	Ce _{0.87} Zr _{0.13} O ₂	DMC-018	Ce _{0.93} Zr _{0.07} O ₂
DMC-053	Ce _{0.74} Zr _{0.26} O ₂	DMC-019	Ce _{0.88} Zr _{0.12} O ₂
DMC-052	Ce _{0.63} Zr _{0.37} O ₂	DMC-020	Ce _{0.77} Zr _{0.23} O ₂
DMC-005	Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂	DMC-050	Ce _{0.63} Zr _{0.37} O ₂
DMC-038	Ce _{0.32} Zr _{0.68} O ₂	DMC-021	Ce _{0.45} Zr _{0.55} O ₂
DMC-006	Ce _{0.23} Zr _{0.77} O ₂	DMC-049	Ce _{0.32} Zr _{0.68} O ₂
DMC-037	Ce _{0.15} Zr _{0.85} O ₂	DMC-022	Ce _{0.18} Zr _{0.82} O ₂
DMC039	ZrO ₂	DMC023	ZrO ₂

4.2 Activité catalytique

4.2.1 Protocole et erreur standard

L'activité a été mesurée selon le protocole présenté dans le chapitre du screening. Par contre la masse de catalyseur a été ajustée entre 10 et 100mg à la suite de plusieurs essais sur un des catalyseurs les plus actifs afin de se trouver avec des conversions en MeOH inférieures à 0.5% pour rester en régime cinétique. Pour rappel, la conversion à l'équilibre est estimée à 0.8% à 140°C et 120 bar (Figure 4-7 B).

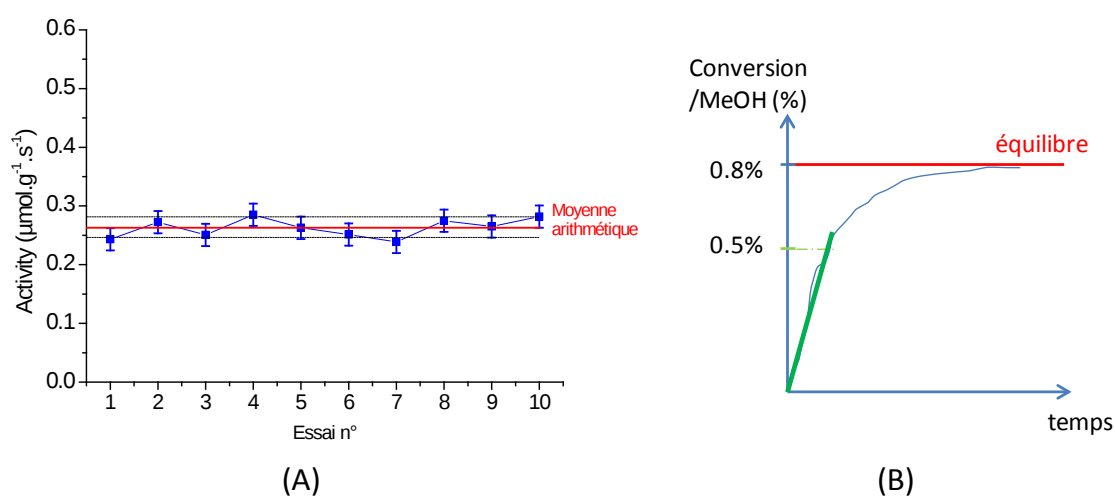


Figure 4-7 : (A) Reproductibilité de l'activité à 140°C et 120 bar sur le catalyseur DMC-050 sur une population de 10 essais (B) Principe de mesure de l'activité réalisé avec une conversion inférieure à 0.5%

Comme il y a un ordre de grandeur (facteur 10) d'écart sur les activités catalytiques, nous avons évalué une erreur sur deux catalyseurs avec des activités différentes d'un ordre de grandeur (Tableau 4-3). Nous considérerons dans la suite de l'étude que l'erreur standard est de 7% de la valeur si l'activité est inférieure à $1 \mu\text{mol.g}^{-1}.\text{s}^{-1}$, et de 4% si elle est supérieure.

Tableau 4-3: Evaluation de l'erreur sur l'activité catalytique

Echantillon : Méthode et composition	Population	Valeur moyenne activité ($\mu\text{mol.g}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	Ecart-type	% d'erreur sur l'activité catalytique si
CP-50 $x=0.63$	10 essais	0.26	0.018	7% si Activité < $1\mu\text{mol.g}^{-1}.\text{s}^{-1}$
FSP $X=0.87$	5 essais	2.9	0.10	4% si Activité > $1\mu\text{mol.g}^{-1}.\text{s}^{-1}$

4.2.2 Résultats d'activités catalytiques

Les activités catalytiques sont évaluées par unité de masse (g). Le calcul de l'activité par unité de surface (m^2) est effectué utilisant en la surface spécifique BET ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$).

Sur la Figure 4-8 sont présentés les résultats d'activité catalytiques en fonction de la composition pour deux méthodes de synthèse différentes : coprécipitation et traitement thermique à 500 °C (CP-50) et pyrolyse de flamme (FSP).

L'activité des FSP est remarquablement plus élevée que l'activité des CP-50, indépendamment de la composition (Figure 4-8 (A)). L'évaluation de l'activité par unité de surface sur la Figure 4-8 (B) démontre que l'écart d'activité observé reste le même rapporté à la surface spécifique.

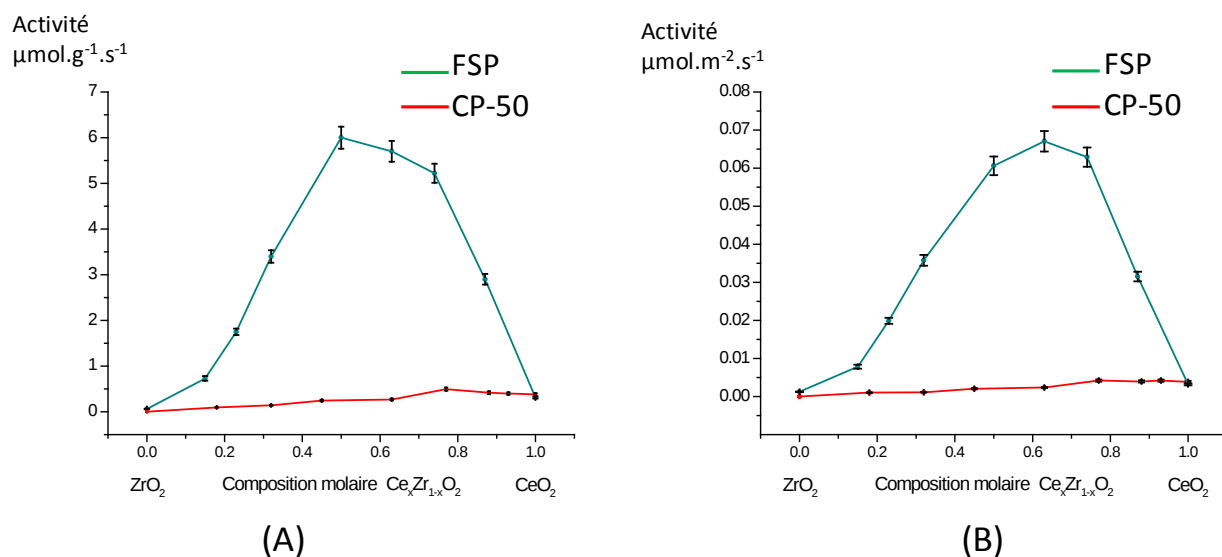


Figure 4-8: Activité catalytique en fonction de la composition molaire pour FSP, CP-50. (A) Activité par unité de masse ; (B) Activité par unité de surface. Conditions : 140°C, 4h, 120 bar, 12g MeOH, conversion inférieure à 0.5%.

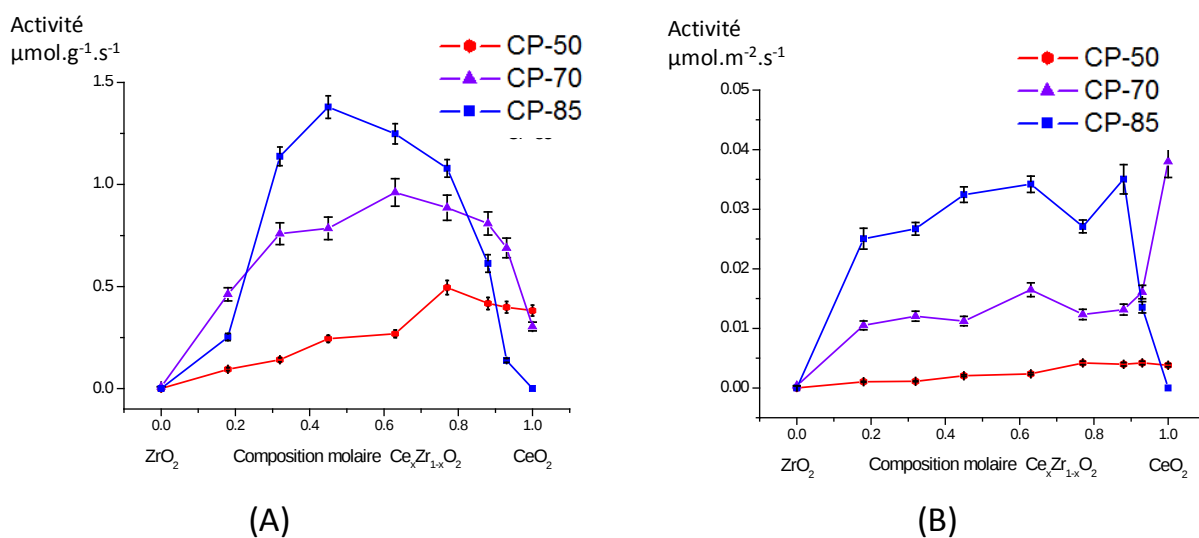


Figure 4-9 : Activité catalytique en fonction de la composition molaire pour CP-50, CP-70, CP-85 (Conditions : 140°C, 4h, 120 bar, 12g MeOH, conversion inférieure à 0.5%) (A) Activité par unité de masse ; (B) Activité par unité de surface

Sur la Figure 4-9(A) sont présentés les résultats d'activité catalytiques pour 3 séries d'échantillons coprécipités CP-50, CP-70 et CP-85 traitée thermiquement respectivement à 500°C, 700°C et 850°C. Pour des CZ de composition intermédiaire ($0.3 < x < 0.9$), l'activité augmente de façon importante avec la température de traitement thermique. L'échelle d'activité reste néanmoins un ordre de grandeur inférieure aux meilleurs FSP. L'activité des oxydes mixtes suit l'ordre CP- CP-85>CP-70>CP-50. Seule la cérine échappe à cette tendance. Ce phénomène sera expliqué dans la section suivante.

En Figure 4-9(B), l'activité est exprimée par unité de surface. La tendance globale observée par unité de masse est conservée par unité de surface : L'ordre de l'activité suit CP-85>CP-70>CP-50. Les différences d'activité entre série sont amplifiées (-50, -70, -85). Par contre l'effet de la composition apparait moins important pour les oxydes mixtes : l'activité de chaque série évolue peu pour $0.2 < x < 0.8$. Le paramètre prépondérant qui modifie l'activité par unité de surface semble être la température de traitement thermique plutôt que la composition chimique.

4.2.3 Etat de l'art

Nous comparons l'activité de nos catalyseurs à l'état de l'art. Nous reportons 4 références A B C D, issues de la littérature et préparées par des méthodes différentes dans le tableau ci dessous.

Tableau 4-4 : Inventaire des CZ utilisées pour la synthèse du DMC

Méthode de synthèse	Valeur de x ou l'activité est maximale $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$	Structure cristalline	Conditions de la réaction	Ref. dans la Figure 4-10	Ref.
Sol-gel -oxalate, précurseur nitrate	0.8	nc	140°C, 1h, 65 bar, autoclave	A	[17]
Sol-gel acide citrique, précurseur nitrate	0.5	c	100°C, 24h, 200bar, autoclave	B	[18]
Calcination d'hydroxydes	0.3	t	110°C, 60 bar, autoclave	C	[18]
Sol gel nitrate	0.6	c	170°C, 3h, autoclave	D	[19]

nc : non communiqué

La Figure 4-10 (i), qui reporte l'activité des catalyseurs B,C,D (Tableau 4-4) affiche des activités de $0.1 \mu\text{mol.g}^{-1}.\text{s}^{-1}$ en moyenne. Ces valeurs sont très faibles, comparées à celle reportées en Figure 4-10 (ii). Il y a plus d'un ordre de grandeur sur l'échelle entre les Figure 4-10 (i) et (ii). Les catalyseurs FSP restent beaucoup plus actifs que le meilleur des catalyseurs de la littérature (série A Tableau 4-4). Ils sont en moyenne entre 5 et 10 fois plus actifs que ceux exposés dans l'état de l'art, même si les conditions de mesure de l'activité sont différentes.

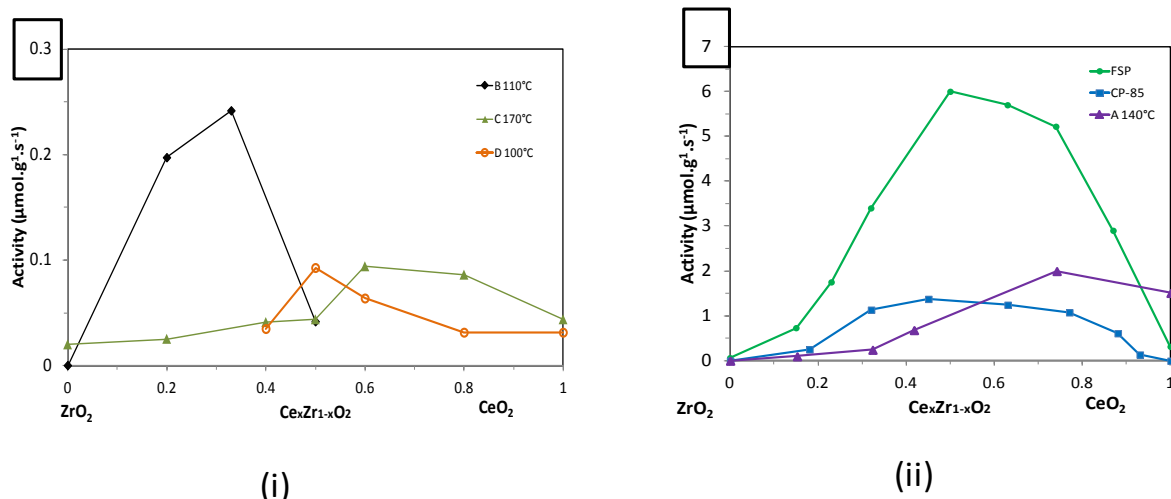


Figure 4-10 : Activité catalytique de CZ en fonction de la composition. Les séries A B C D de la littérature sont détaillées en Tableau 4-4 (i) série B C D ; (ii) série A et CP-85, FSP de ce travail

Toutes les séries ont une courbe de l'activité catalytique vs la composition en cloche. Pour les échantillons coprécipités, la composition de l'optimum se déplace avec la température de traitement thermique de $x = 0.77$ (CP-50) vers $x = 0.45$ (CP-85). Pour la série FSP cet optimum est fixé à $x = 0.5$. L'existence d'une composition x de CZ pour laquelle les performances catalytique sont maximales, toutes conditions expérimentales étant fixées, est également observable pour sur les série de catalyseurs de la littérature utilisées dans la synthèse du DMC et du DEC.

Les catalyseurs FSP sont beaucoup plus actifs que les CP (un ordre de grandeur) et sont meilleurs que tous les catalyseurs reportés dans l'état de l'art, à notre connaissance.

L'activité atteint les valeurs les plus élevées pour des compositions x intermédiaires comprises entre 0.3 et 0.9, ceci quelque soit la méthode de synthèse.

La température de traitement thermique est le paramètre le plus sensible sur l'activité.

Nous effectuons les mêmes observations sur l'activité catalytique par unité de surface de catalyseur. En première approche, la surface spécifique n'est pas un paramètre déterminant pour l'activité catalytique.

4.3 Etude structurale et texturale

Nous avons effectué une analyse DRX avant (catalyseurs frais) et après réaction (80h à 140°C sous agitation) sur CP-50 et FSP et n'avons pas identifié de modification structurale importante liée à un frittage durant la réaction. Le FSP a une taille de cristallite avant et après réaction identique. Le CP-50 voit sa taille de cristallite passer de 3.9 à 4.5 nm après réaction.

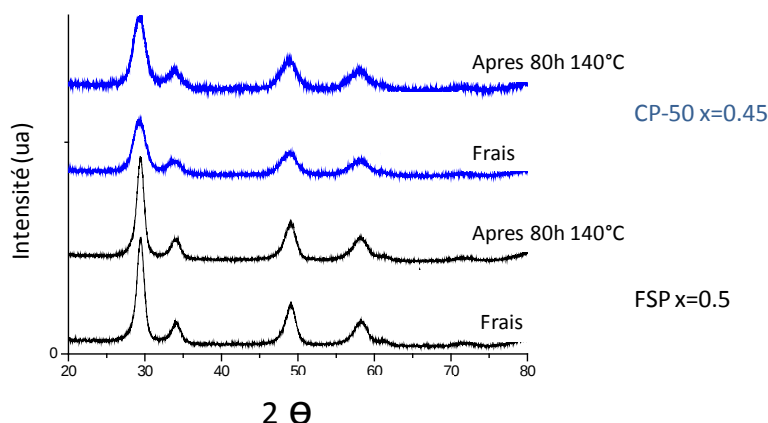


Figure 4-11 : Diffractogramme de CP-50 et FSP avant et après réaction

Dans la suite de l'étude, toutes les caractérisations présentées ci-dessous ont été réalisées sur des catalyseurs frais avant réaction.

De nombreuses caractérisations utilisées telles que le DRIFT, les isothermes d'adsorption, la spectroscopie de photoélectrons X, ou les TPD sont des techniques in ou ex-situ. Aucune caractérisation n'a été effectuée operando dans nos conditions de réaction, i.e. sous agitation à 100 bar et 140°C. Nous sommes conscients que l'état de surface des solides caractérisés par des techniques à pression atmosphériques, température ambiante, ou en phase gaz ne représente pas la surface du catalyseur en réaction. C'est pourquoi les résultats sont essentiellement discutés de façon comparative et semi quantitative.

4.3.1 Microscopie à transmission

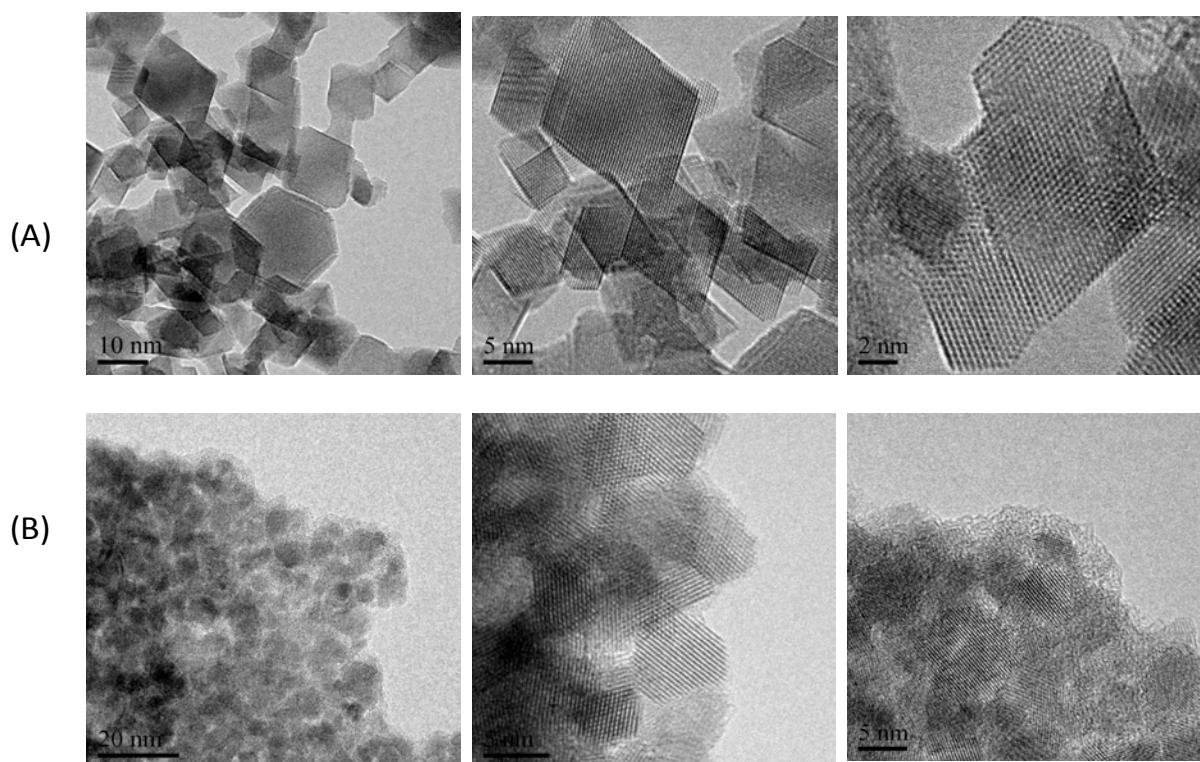


Figure 4-12 : Clichés de microscopie en transmission électronique (A) FSP $x=0.5$; (B) CP-50 $x=0.45$

La Figure 4-12 (A) montre que la CZ préparée par pyrolyse de flamme est constituée de particules facettées avec des **plans cristallins indépendants, plats et lisses** de forme régulière, bien découpés et non agglomérés par des ponts de frittage. Aucune zone amorphe n'est observée. La forme prédominante des particules semble être des polyèdres entiers ou tronqués comme déjà observé dans [20][21] [23] sur des cérines préparées par pyrolyse de flamme. Les particules présentent des tailles entre 5 et 10 nm.

L'oxyde CP offre au contraire une structure cristalline très différente en Figure 4-12 (B), avec une surface rugueuse et irrégulière constituée de **petites cristallites fortement agglomérées**, dans une gangue de zones mal cristallisées.

La série FSP présente des oxyde cristallins constitués de polyèdres sans défauts et sans zone amorphes, non agglomérés, sans pont de frittage, proches de nanocristaux.

La série CP-50 présente des zones cristallisées organisées de façon anarchique et agglomérées. L'augmentation de la température de traitement thermique donne des matériaux mieux cristallisés, mais les ponts entre particules subsistent.

4.3.2 Diffraction aux rayons X

4.3.2.1 Structure cristalline – solutions solides

Les diffractogrammes obtenus pour la série CP-50 sont présentées en Figure 4-13, en partant de la cérine pure ($x=1$) jusqu'à la zircone ($x=0$).

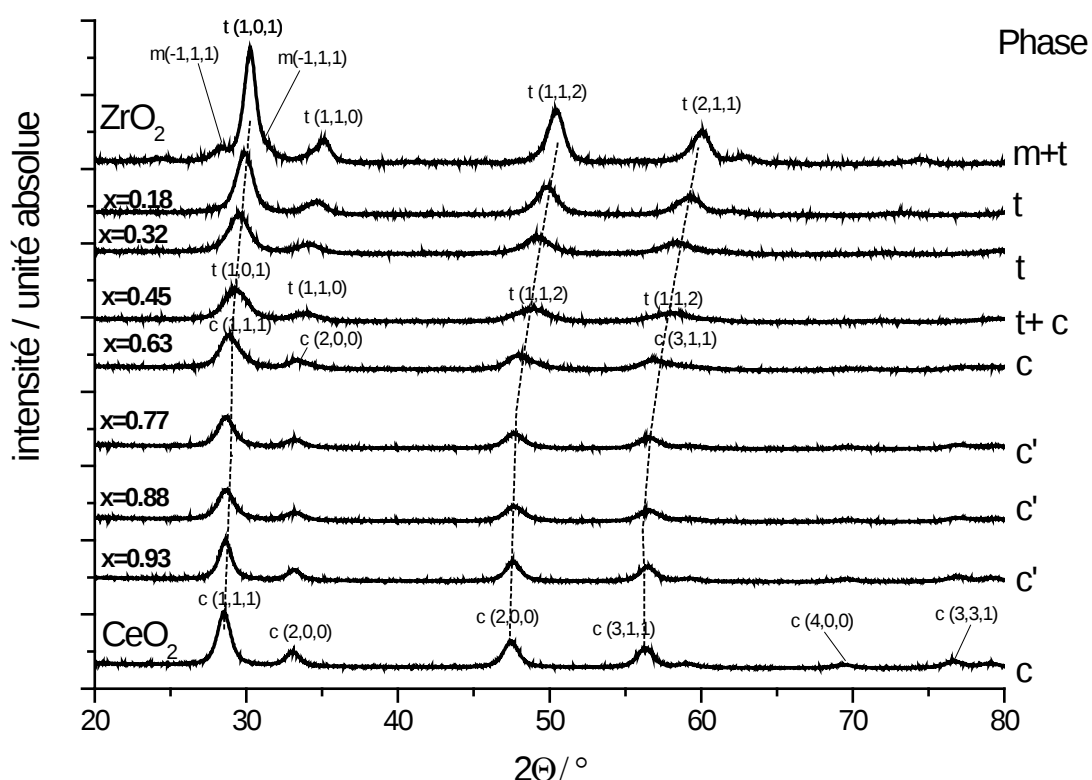


Figure 4-13 : Diffractogrammes de la série CP-50. Annotation des phases : c : cubique, c' : pseudo-cubique, t : tétragonal, m : monoclinique). Les traits en pointillés montrent le déplacement des principaux pics de la structure cubique de la cérine (bas) vers la structure tétragonale de la zircone (haut).

La largeur des pics sur toute la série CP-50 indique des tailles de cristallites très petites. CeO_2 présente un diffractogramme typique d'une structure cubique fluorite (groupe $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$) avec des pics à $2\theta = 28.7, 33.3, 47.8, 56.8, 70.2$ et 77 , correspondant aux plans (111), (200) (220) (311), (400), (331). ZrO_2 présente une phase de type tétragonal (groupe $\text{P}2_1/\text{c}$) avec des pics à $2\theta = 30.1, 35.1, 50.2, 60.1$ associés aux plans (101), (110), (112) (211), mais également des pics 2θ

=28.2, 31.4 correspondant aux plans (-111) et (111) indiquent également la présence d'une phase monoclinique.

Les oxydes mixtes ($0 < x < 1$) présentent un unique modèle de diffractogramme dont les pics évoluent vers des valeurs de 2θ plus élevées au fur et à mesure que la quantité de zirconium augmente. Cette évolution atteste l'incorporation de ZrO_2 dans le réseau de la cérine CeO_2 , sans qu'il n'apparaisse de ségrégation de phase. Pour des valeurs de $x > 0.6$, les oxydes mixtes sont indexés dans un modèle pseudo-cubique noté c' , qui regroupe des phases de type cubique ou tétragonal ($p42/nmc$) métastable t'' . En effet, la technique de DRX ne permet pas de distinguer une structure tétragonale t'' d'une phase cubique c , car le facteur de tétragonalité c/a de t'' est aussi égal à 1. La phase t'' est considérée comme tétragonale à cause du déplacement des anions O^{2-} , non visible par DRX, alors que les cations Ce^{4+} et Zr^{4+} sont organisés dans une structure cubique caractérisée aux DRX. Pour des valeurs de $x < 0.4$, les CZ présentent une phase de type tétragonal. La transition cubique-tétragonale est identifiable entre $0.45 < x < 0.6$. Les indexations cubiques $c(111)$, $c(220)$, $c(220)$ $c(311)$ se superposent respectivement aux indexations tétragonales $t(101)$, $t(110)$, $t(112)$ et $t(211)$ sur les diffractogrammes à $x=0.45$ et $x=0.63$.

En conclusion, les diffractogrammes confirment la préparation par coprécipitation et traitement thermique à 500°C d'une série de solutions solides, avec l'absence de ségrégation de phases.

L'analyse des diffractogrammes des séries CP-70, CP-85 et FSP a été réalisée de la même façon, aussi nous ferons des observations plus succinctes.

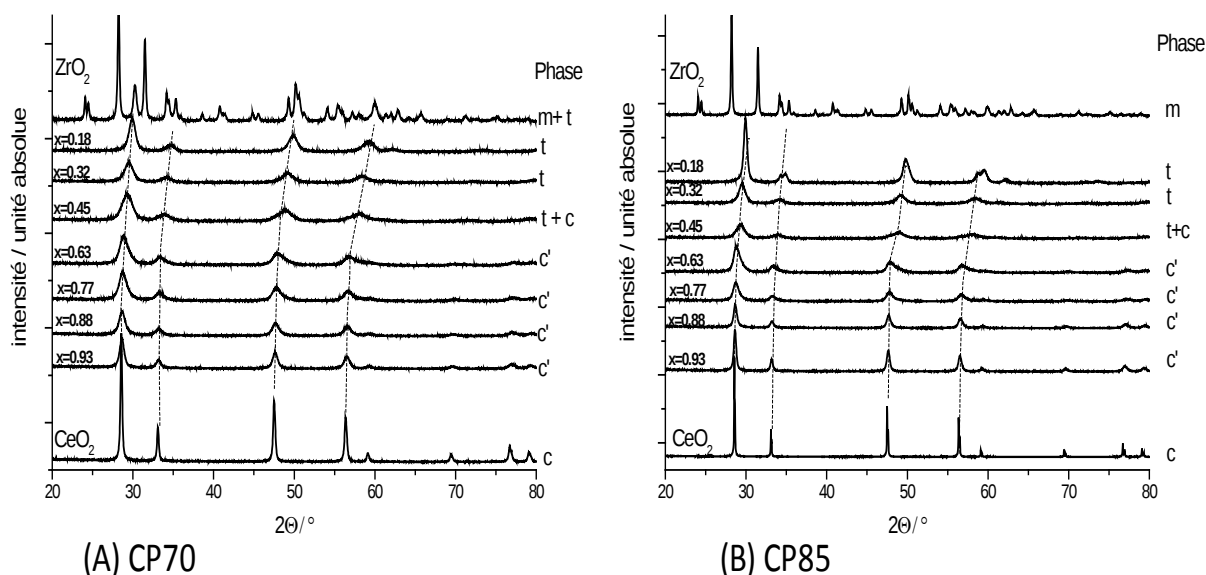


Figure 4-14 : Diffractogrammes (A) CP-70 ; (B) : série CP-85. Annotation des phases c : cubique, c' : pseudo cubique, t : tétragonale, m : monoclinique).

Les diffractogrammes de la série CP-70 présentent la même évolution que la série CP-50 pour les oxydes mixtes qui sont des solutions solides pour $0.18 < x < 0.93$. La cérine présente des pics plus étroits qui montrent que la taille moyenne des cristallites a augmenté avec le traitement thermique (frittage). Le diffractogramme de la zircone offre le même comportement, avec toujours la présence des 2 phases monoclinique et tétragonale.

Les oxydes mixtes de la série CP-85 sont également des solutions solides. La transition d'une structure cubique vers tétragonale a lieu entre $x = 0.6$ et 0.4 . La zircone présente une structure monophasique monoclinique.

Les diffractogrammes de la série FSP présentés en Figure 4-15 ci dessous démontrent que l'on a obtenu également ici une série d'oxydes mixte de type solution solide. Les solutions solide ont une structure cubique pour $0.5 < x < 1$. La transition cubique vers tétragonale est mise en évidence sur le diffractogramme à $x=0.5$ où les deux indexations se superposent. La distorsion tétragonale apparait nettement en dessous de $x=0.5$. La zircone présente 2 phases : monoclinique et tétragonale.

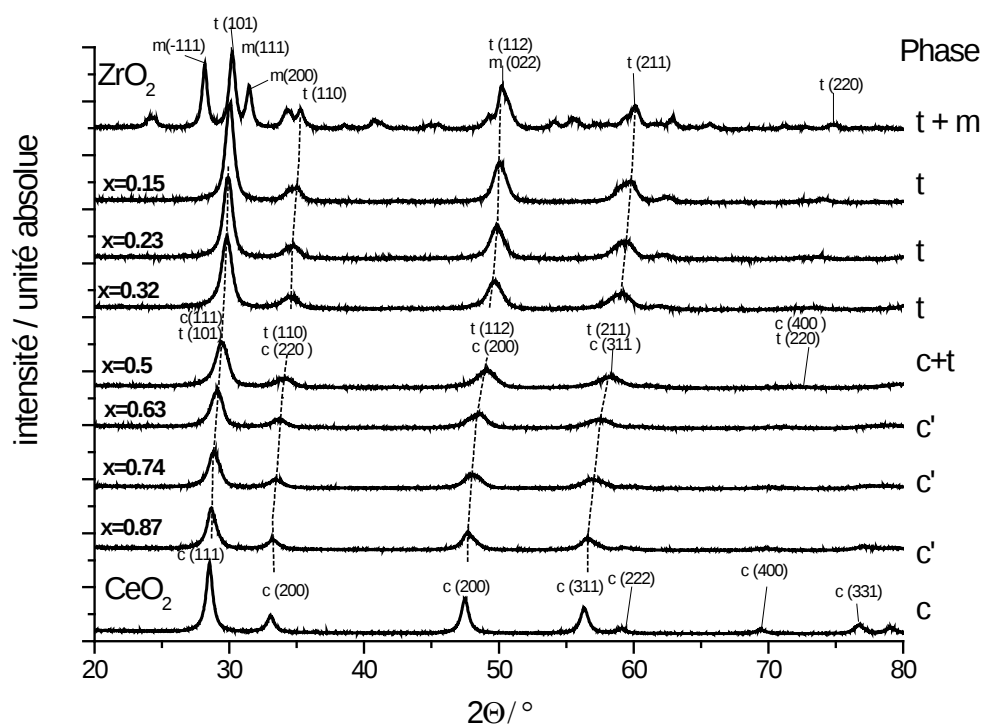


Figure 4-15: Diffractogrammes série FSP. Annotation des phases c : cubique, c' : pseudo cubique, t : tétragonale, m : monoclinique

4.3.2.2 Tailles de cristallites par la méthode de Scherrer

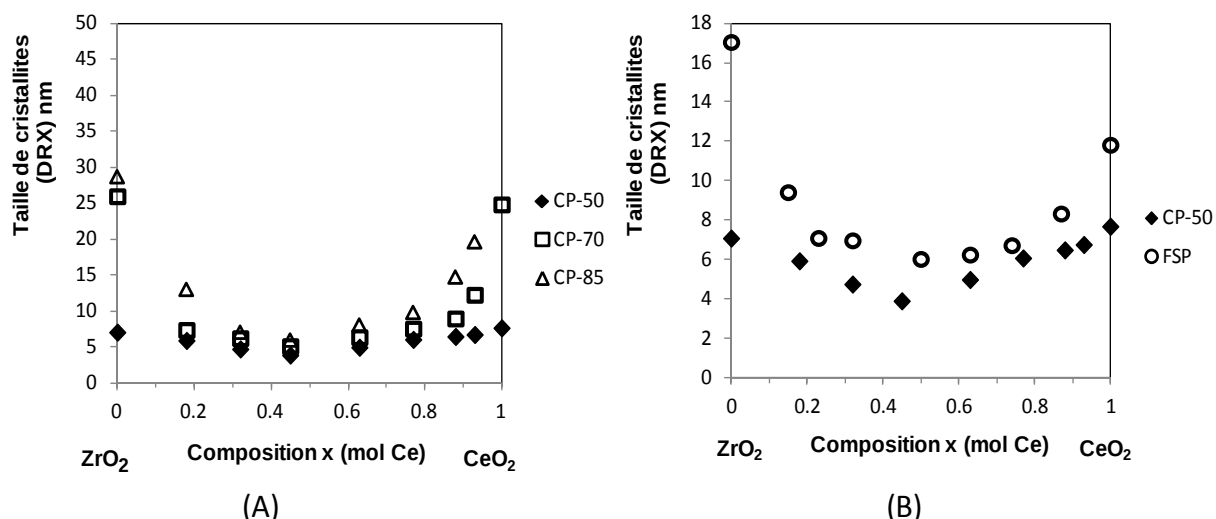


Figure 4-16 : Taille de cristallites en fonction de la composition molaire en cérium (A) CP-50, CP-70, CP-85. (B) CP-50 et FSP

Les tailles de cristallites ont été calculées par la méthode de Debye-Scherrer (Chapitre 2). La Figure 4-16 (A) montre l'évolution de la taille des cristallites en fonction de la température de traitement thermique pour les catalyseurs coprécipités. Tous les solides de la série CP-50 ont des tailles de cristallites homogènes variant entre 4 et 9 nm.

Le frittage des oxydes purs cérique et zircone est bien visible sur les axes ($x=0$; $x=1$) lorsque l'on passe d'une température de traitement thermique de 500 à 700 puis 850°C. Les cristallites de la cérique atteignent 100nm lors d'un traitement thermique à 850°C.

A l'inverse, l'incorporation de Zr à l'oxyde de cérium limite le frittage : très peu de variations de taille sont observées entre $0.2 < x < 0.8$ pour des températures de 500 à 850°C. L'agglomération de cristallites est favorable au frittage lors d'un traitement thermique à haute température ($> 1000^\circ\text{C}$), qui crée des ponts entre particules et affaisse la porosité. Cet effet est toutefois atténué par la composition chimique dans le cas des CZ. En effet l'insertion de Zr dans la structure de la cérique retarde le frittage, comme observé pour l'échantillon CP $x=0.45$. De plus il a été montré que pour chaque composition x de CZ il existe une taille de cristallite critique en dessous de laquelle le frittage est retardé ou n'apparaît pas. Pour la composition $x=0.5$, la taille critique est de 15nm [13].

La série préparée par FSP a des tailles de cristallites similaires à la série CP-50 (Figure 4-16 (B)). Il y a toutefois un peu plus de dispersion dans les tailles qui varient de 5nm pour $x=0.5$ à 17nm pour ZrO_2 . La température de la flamme ne provoque donc pas de frittage du catalyseur.

Les séries CZ étudiées sont donc des nanomatériaux avec des tailles de cristallites inférieures à 10nm en moyenne. La largeur des pics due aux petites cristallites est une contrainte analytique qui ne permet pas dans tous les cas l'identification de certaines phases par DRX.

4.3.2.3 Paramètres de maille

L'ajustement de paramètre de maille est réalisable par une approche simple en utilisant la fonction du logiciel EVA (Bruker) : un seul paramètre c est à ajuster pour la structure cubique. Ce calcul a été réalisé pour des compositions variant entre $0.6 < x < 1$ uniquement pour les phases cubiques. Cette approche n'est pas utilisée sur des structures tétragonales en dessous de $x=0.6$ car l'ajustement de 2 paramètres de maille (a, c) par cette approche de premier degré n'est pas appropriée.

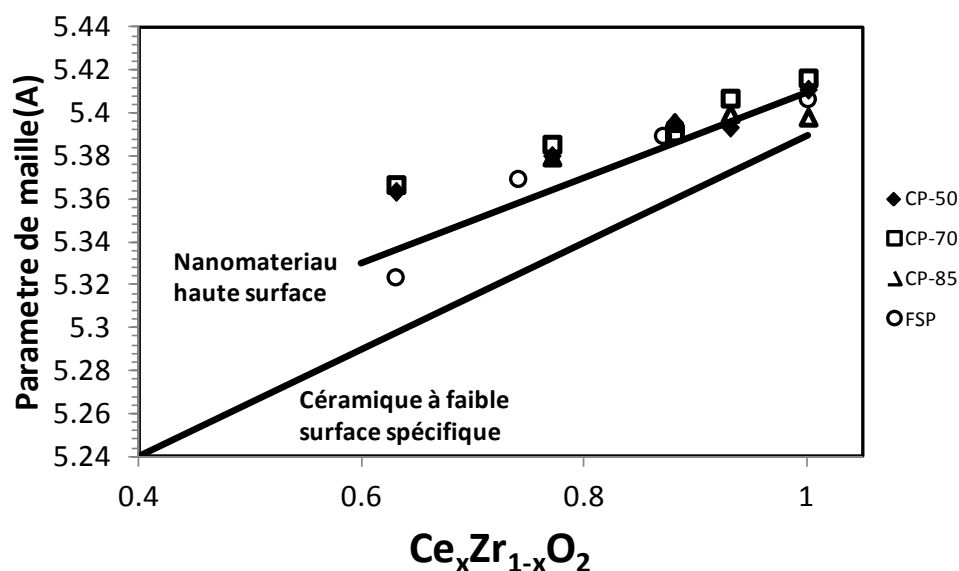


Figure 4-17 : Paramètre de maille cubique calculé par ajustement des diffractogrammes. Les droites représentent le comportement de Vegard pour 2 types de CZ différentes à haute et faible surface spécifique de la littérature d'après des données adaptées de [13]

La Figure 4-17 montre la décroissance du paramètre de maille vs $1-x$ pour les 4 séries. L'insertion de Zr^{4+} (rayon ionique 0.084nm) dans la maille de CeO_2 (rayon ionique Ce^{4+} 0.097nm) provoque une contraction de la maille. La relation linéaire entre les paramètres de maille et la composition x (loi de Vegard) atteste de la formation de solutions solides. Nous avons reporté les comportements typiques de paramètres de maille de CZ à haute et faible surface spécifique. Les CZ à haute surface spécifique sont des nanomatériaux alors que les CZ à faible surface spécifique ont des tailles grain de l'ordre de μm et sont utilisés dans les céramiques. Les 4 séries

étudiées ici présentent une tendance proche des nanomatériaux à haute surface spécifique développés pour des applications catalytiques déjà reportés dans la littérature.

4.3.2.4 Approche quantitative du degré de cristallinité

La cristallinité d'un échantillon peut être évaluée *approximativement* par un calcul sur le diffractogramme : l'utilisateur définit une ligne de base. Le pourcentage de cristallinité correspond au rapport de l'air des pics (aire réduite) par l'aire globale. Nous avons effectué cette estimation sur les 36 diffractogrammes. La cristallinité obtenue varie de 77% à 85%. Ce résultat ne met pas en évidence de différence majeure dans la cristallinité des échantillons étudiés.

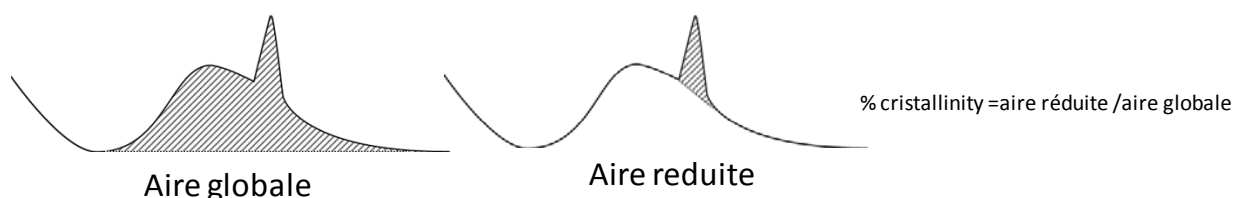


Figure 4-18 : Méthode de calcul de la cristallinité adaptée du logiciel Eva Diffrac (Bruker)

4.3.2.5 Affinement de Rietveld à isocomposition $x=0.45-0.5$

Les diffractogrammes des CZ de composition $x=0.45$ (CP) et $x=0.5$ (FSP), qui sont les catalyseurs les plus actifs, ont été affinés par la méthode de Rietveld via le logiciel FullProf. Cette simulation a été réalisée par le service DRX d'Ircelyon. Pour démarrer l'affinement il est nécessaire de connaître le groupe d'espace et la valeur approchée des paramètres de maille. Les résultats donnent un affinement de la structure et l'analyse quantitative du mélange des phases.

L'affinement menée sur les échantillons coprécipités montre la présence d'au moins deux phases (Figure 4-19) : une phase majoritaire de type tétragonal P42/nmc (137) proche de $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ et une phase minoritaire de type cubique Fm-3m (225) proche de $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$ caractérisée par un épaulement à $2\theta = 56$ et 78° .

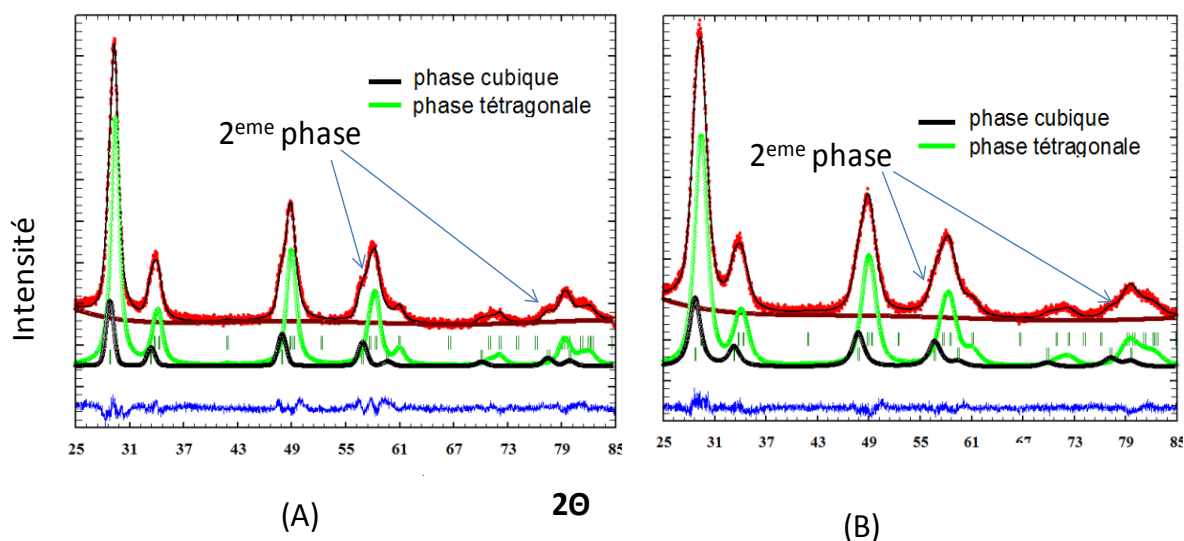


Figure 4-19 : Affinement de Rietveld sur CZ (A) CP-50 x=0.45 (B) CP-85 x=0.45

Les tailles de cristallites obtenues pour chacune des phases cubique et tétragonale sont en accord avec les tailles de cristallites qui ont été évaluées par la méthode de Scherrer sur les séries CP-50, -70 et -85. La phase tétragonale est majoritaire. La température de traitement thermique fait évoluer très légèrement la proportion de phase tétragonale de 78 à 85%. Les tailles de cristallites sont petites ce qui rend l'affinement difficile en raison de l'élargissement des raies à la base.

Tableau 4-5 : Paramètres des phases cubique et tétragonale sur CP à x=0.45

Température de traitement thermique (°C)	Paramètre de la phase cubique (Fm-3m)		Paramètre de la phase Tétragonale (P42/nmc)			Taille cristallites apparente (nm) par Rietveld		% masse phase tétra.	Taille apparente par Scherrer (nm)
	a (Å)	V (Å ³)	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)	cubique	tétragonal		
500	5,386	156	3,696	5,318	73	4	4	78	4
700	5,382	156	3,703	5,318	73	6	5	83	6
850	5,372	155	3,706	5,314	73	8	6	85	7
V : volume de la maille ; En pseudo-cubique a est évalué par : $a_{moyenne} = (2(\sqrt{2}a)+c)/3$									

L'affinement de Rietveld sur FSP $x=0.5$ n'a pas pu être réalisé de façon satisfaisante. L'affinement réalisé sur une seule phase tétragonale (P42/nmc) n'est pas correct, même si la présence de la raie (1 0 2) confirme la phase tétragonale. De la même façon, l'affinement réalisé sur une seule phase cubique (Fm-3m) n'est pas satisfaisant.

La petite taille des cristallites (5-7nm) pose problème à l'affinement. L'utilisation de ce modèle sur des nanomatériaux (typiquement <15nm) est controversée. L'hypothèse d'un réseau cristallin infini comparé à une maille élémentaire n'est plus respectée. Le diffractogramme prend en compte dans ce cas les contraintes d'une maille de surface qui représente déjà 25% du volume pour une particule de 12nm, conduisant à un paramètre de maille *apparent* erroné [13].

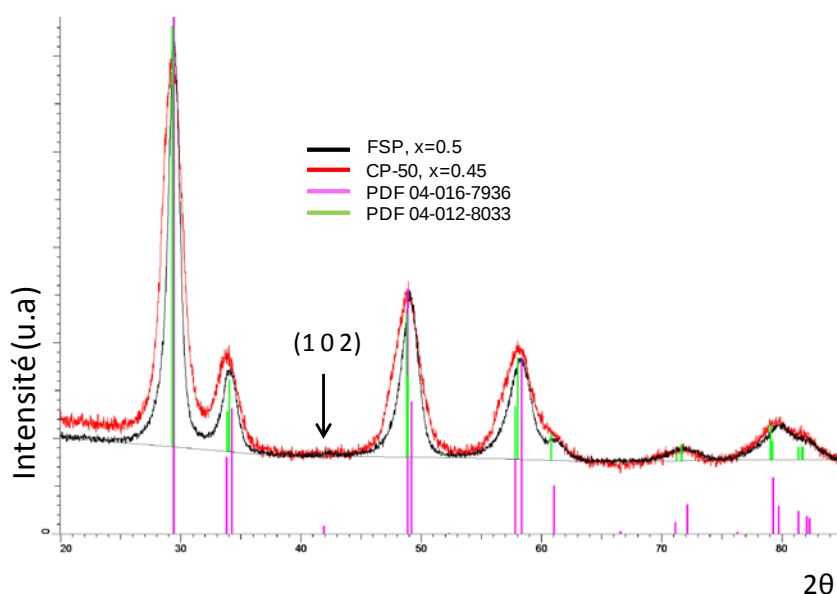


Figure 4-20 : Comparaison des diffractogrammes FSP $x=0.5$ et CP-50 $x=0.45$

Les 4 séries sont des solutions solides. Les tailles de cristallites des oxydes mixtes sont inférieures à 15 nm. Les phases observées sont tétragonales pour $x < 0.5$ et pseudo-cubique pour $x > 0.5$. Il n'y a pas de différence structurale importante entre les 4 séries observable par DRX.

Ces tailles de cristallites ne permettent pas d'avoir des informations précises sur la structure cristalline par un affinement de Rietveld.

4.3.3 Spectroscopie Raman

4.3.3.1 Informations structurales

-Notions spécifiques aux CZ

Le signal obtenu en spectrométrie Raman est dominé par la vibration des oxygènes du réseau cristallin, ce qui permet d'obtenir des informations sur les liaisons M-O et les défauts cristallins. Ce signal est sensible à toute forme de désordre induite par la taille des grains ou les traitements thermiques dans le sous-réseau des oxygènes [24]. La symétrie cristalline détermine l'activité des modes Raman. Les modes sont classés selon leur respect des éléments de symétrie (A_1 : mode totalement symétrique,) et leur multiplicité (E : mode doublement dégénéré, F : mode triplement dégénéré).

La structure cubique fluorite de la cérine (groupe d'espace Fm-3m) présente un seul mode F_{2g} actif en Raman matérialisé par une seule bande à 465cm^{-1} , attribué au mode d'élongation symétrique de l'unité CeO_8 . La zircone tétragonale présente 6 modes actifs dus aux symétries $A_{1g}+3E_g+2B_{1g}$ (groupe d'espace P42/nmc). La zircone monoclinique présente 18 modes actifs en Raman ($9A_{1g}+9B_{1g}$).

Tableau 4-6 : Attribution des bandes sur les spectres Raman des CZ

Oxyde	Attribution de la bande	Fréquence (cm^{-1})
ZrO_2	Phase tétragonale [25]	140, 248, 312, 460, 600, 625
	Phase monoclinique [25]	Doublet 188-190, 539-559 Simple : 333, 384, 476, 502, 616
CeO_2	Structure cubique	464
CZ	défauts cristallins (oxygènes)	610-650
	Bandes Tétragonale + cubique superposées [26]	460-470
	Bande caractéristique de l'apparition de t'' ($\#x=0.6$) [26]	307-310
	Autres bandes confirmant la phase tétragonale ($x<0.5$)	148, 265

La spectroscopie Raman est essentiellement une technique de cœur sur des particules de taille $<10\text{nm}$: les informations obtenues sur les défauts d'oxygène résultent de la contribution des défauts de surface et de cœur [27].

-Raman sur série FSP

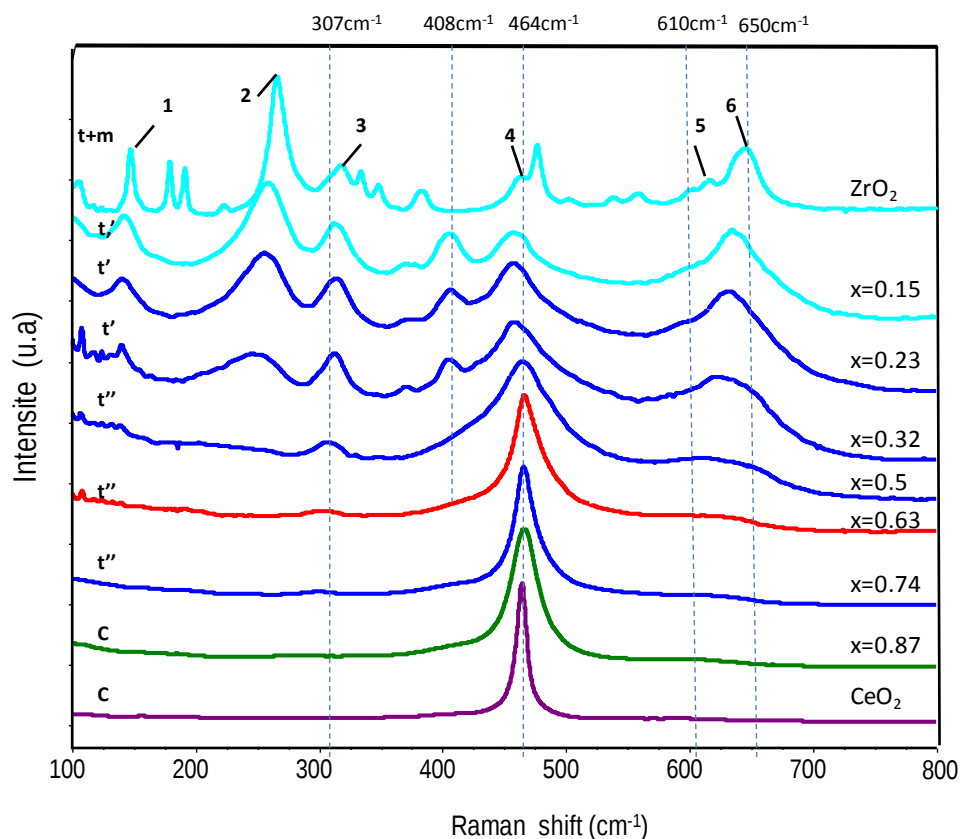


Figure 4-21 : Spectres Raman de la série FSP en fonction de x

La Zircone FSP (Figure 4-21) présente les bandes caractéristiques de la phase tétragonale classiquement numérotées de 1 à 6. Dans le cas des solutions solides CZ, la position de ces 6 pics attribués au mode tétragonale varie avec la teneur en zirconium et avec la taille des particules. Les 11 autres pics présents sur le spectre ZrO_2 sont caractéristiques de la phase zircone monoclinique. Ces observations correspondent aux phases caractérisées par DRX.

La cérine présente un seul pic centré à 464 cm^{-1} [28] caractéristique du mode Raman F_{2g} [29]. Lorsque la teneur en Ce diminue, l'apparition d'un faible pic à 307 cm^{-1} (pic n° 3) indique le déplacement des oxygène de leur position dans une structure fluorite idéale, et indique l'apparition d'une phase métastable tétragonale t'' , qui est visible ici à $x = 0.74$. Il est fréquent d'observer également une bande large et moins proéminente vers $580\text{--}620\text{ cm}^{-1}$. Cette bande est liée au mode optique longitudinal non dégénéré de la cérine, et n'est pas visible dans le cas d'une structure fluorite parfaite. Elle est attribuée aux défauts et aux déplacements des oxygènes dans la cérine, qui déforment la symétrie de la phase cubique et ne respectent plus les règles de sélection de l'espace cubique [30][31]. Ici nous observons majoritairement la bande centrée vers 600 cm^{-1} , ce qui correspond aux lacunes d'oxygène intrinsèques [32][33] créées par la présence de Ce^{3+} .

Le déplacement du pic F_{2g} de 464 cm^{-1} vers de plus hautes fréquences avec la concentration en zirconium indique une contraction de la maille cristalline due à l'insertion du Zr^{4+} plus petit dans la maille de CeO_2 : les vibration sont plus courtes dans une maille contractée [27].

Pour des compositions intermédiaires ($0.6 < x < 0.23$), les pics 5 et 6 sont souvent confondus, tandis que le pic 4 tétragonal se superpose au pic de la cérine cubique (464 cm^{-1}). A $x < 0.5$, les deux pics 1 et 2 caractéristiques de la phase tétragonale (t, t') à 131 et 247 cm^{-1} sont visibles. La répartition des phase c, t'', t', t observée en fonction de la composition est en accord avec d'autres observations [26].

Au-delà de $x=0.5$, cette bande caractéristique des défauts est recouverte par la bande associée à la phase tétragonale, (pic n°6). Quand la teneur en Zr augmente, cette bande qui s'élargit vers de plus haute fréquences (650 cm^{-1}) est caractéristique de la distorsion tétragonale des CZ lors de l'insertion des ions Zr^{4+} dans le réseau cubique de la cérine, et des défauts cristallins associés.

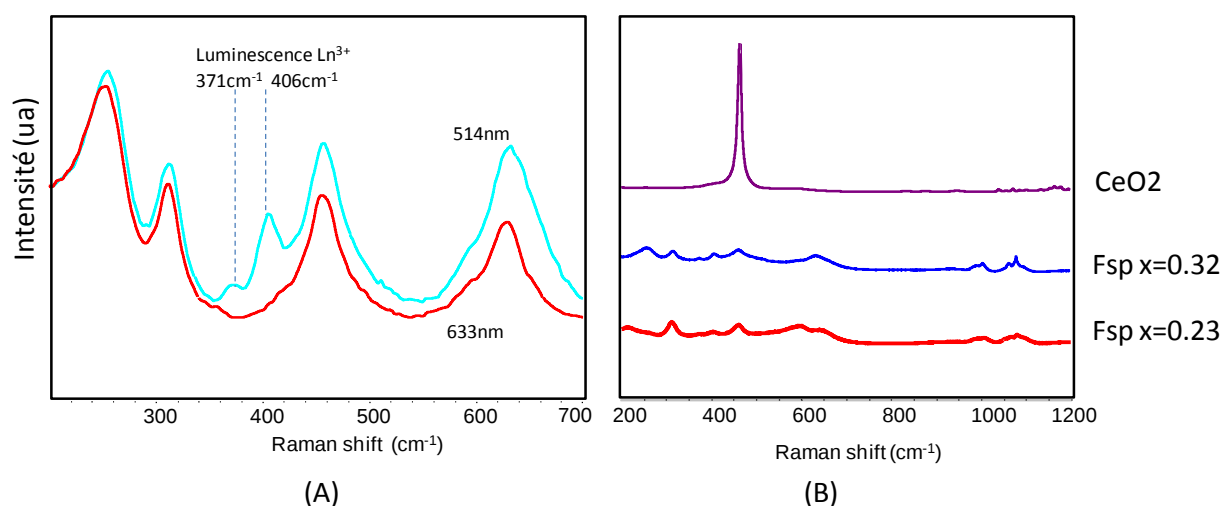


Figure 4-22 : Spectres Raman (A) à 514nm et 633 nm de FSP x=0.23 ; (B) à 514nm pour 3 compositions

La présence des pics nettement visibles à 406 cm^{-1} et 373 cm^{-1} pour $x=0.32, 0.23$ et 0.15 peut être attribuée à la luminescence d'impuretés lanthanides de degré d'oxydation 3+ (Ln^{3+}) [34]. Afin de vérifier cette hypothèse, la longueur d'onde excitatrice a été changée de 514 à 633nm. Les pics à 371 cm^{-1} et 406 cm^{-1} disparaissent en utilisant une excitation à 633nm, (Figure 4-22 (A)) ce qui confirme notre hypothèse. De plus la fluorescence présente également des bandes caractéristiques dans la région au-delà de 1000 cm^{-1} qui sont discernables en Figure 4-22 (B). Le spectre de luminescence de ces impuretés présentes à l'échelle du ppm, se superpose au signal Raman avec une contribution très forte dans la région des vibrations M-O ($400-500\text{ cm}^{-1}$). L'émission de ces lanthanides est dépendante de la longueur d'onde excitatrice, et révèle des

Ln^{3+} substitués à des cations Ce^{4+} , Zr^{4+} dans des sites déformés (défauts, contraintes cristallines), où les règles de symétrie ne sont plus respectées. Ces impuretés peuvent être utilisées comme sonde spectroscopique pour caractériser les inhomogénéités du matériau à l'échelle nanoscopique, en en insérant volontairement dans la CZ. Il est reporté dans [35][36] que l'utilisation de l'euporium permet notamment de caractériser finement la configuration des atomes environnant l' Eu^{3+} substitué à un cation. Dans le cas présent, ces terres rares devaient être présentes à l'état de trace dans les précurseurs de zirconium et de cérium utilisés lors de la pyrolyse de flamme.

-Raman sur série CP-85

Nous nous baserons sur les informations décrites plus haut pour interpréter la série de spectre Raman réalisée sur la série CP-85 présentée en Figure 4-23.

La cérine présente une structure fluorite. La zircone présente le spectre d'une phase monoclinique pure. Les phases cristallines ont été attribuées en se basant sur les bandes référencées dans le

Tableau 4-6 et sur les DRX.

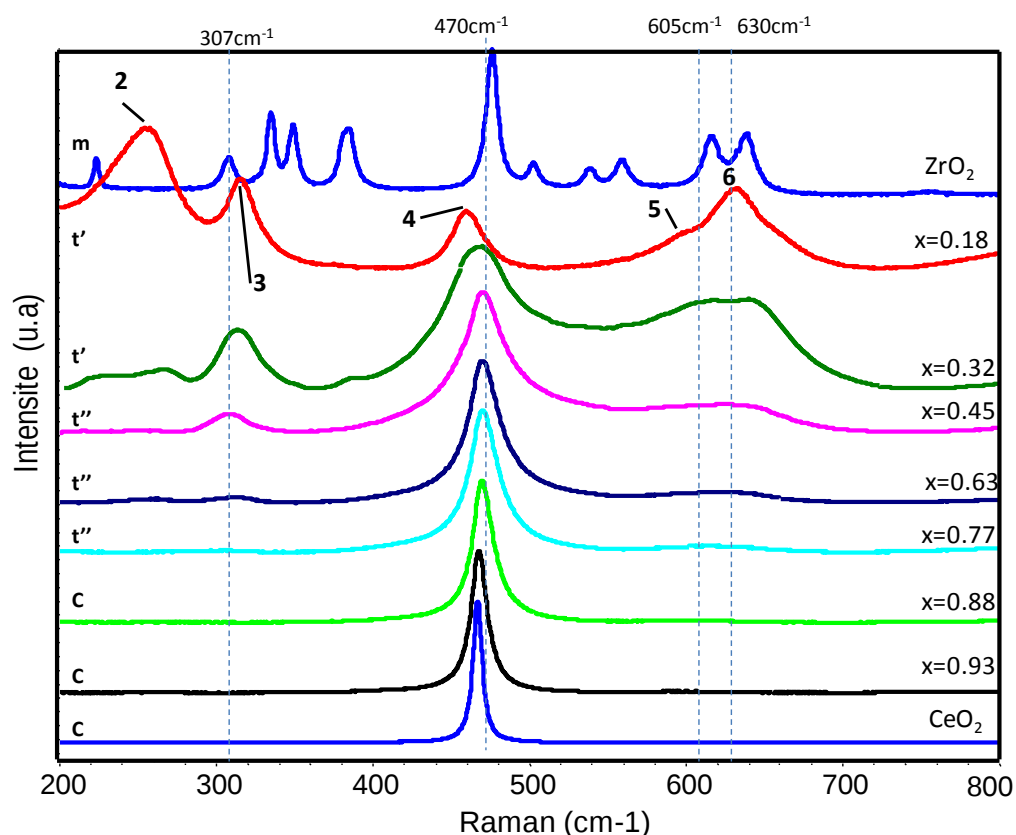


Figure 4-23: Spectres Raman de la série CP-85 fonction de la fraction molaire x en Ce

Le déplacement du pic principal F_{2g} de la cérine (fluorite) vers de plus hautes fréquences est associé à un raccourcissement des liaisons M-O et à une contraction de la maille dans une structure pseudo- cubique. Lorsque la phase devient tétragonale (pic 4), la fréquence chute à nouveau vers des valeurs plus faibles.

Nous n'observons pas de fluorescence de Ln^{3+} sur cette série vers 406cm^{-1} . Nous avons vérifié également l'absence de pics entre 1000 et 2000cm^{-1} . Ceci ne signifie pas pour autant que les CP-85 présentent moins de dissymétrie et de défauts sur les sites cationiques que les FSP. Il est possible que ces catalyseurs ne présentent pas d'impuretés à base de terre rare, et que, en l'absence de ces sondes spectroscopiques, les sites dissymétriques et les défauts ne soient pas visibles.

-Comparaison des séries

Série Coprécipitée à isocomposition $x=0.45$

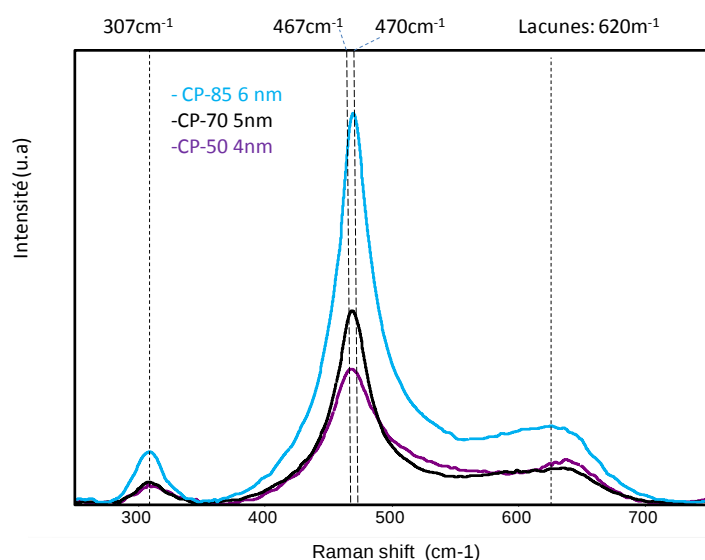


Figure 4-24 : Spectres Raman de CP-50, 70 et 85

Les spectres de CP $x=0.45$ sont représentés en Figure 4-24 à la même échelle. L'intensité du pic F_{2g} augmente avec la température ce qui témoigne d'une meilleure cristallisation. Le pic F_{2g} se déplace légèrement vers de plus hautes fréquence avec la température de traitement thermique. Le rapport de l'intensité de la bande vers 620cm^{-1} (lacunes) par l'intensité $I_{F_{2g}}$ est un indicateur du taux de lacunes d'oxygène [37]. Ce rapport $I_{620}/I_{F_{2g}}$ passe de 0.29 pour CP-50 à 0.11 pour CP-85. La température de traitement thermique améliore l'insertion de Zr_{4+} dans le réseau cristallin, ce qui a pour effet de contracter la maille et de déplacer le pic vers de plus hautes fréquences. En même temps le traitement thermique à plus haute température supprime les contraintes et défauts d'oxygène dans la CZ [38].

Comparaison des série CP-85 et FSP

Pour une composition fixée x , nous comparons l'allure des spectres CP-85 (rouge) et FSP (bleu) en Figure 4-25. Ces spectres ont été normalisés pour faciliter la comparaison, car les CZ préparés par FSP présentant un signal 10 fois Raman plus faible que les CZ coprécipités. Ceci peut être expliqué par la densité *apparente* de l'échantillon qui est de 0.1g.cm^{-3} pour un FSP contre 1g.cm^{-3} pour un CP. Les FSP sont en effet plus pulvérulents que les CP. Les tailles de cristallites obtenues sur les DRX ont également été reportées sur chaque graphe avec la composition x afin de justifier la comparaison des spectres Raman à taille de cristallite et composition équivalente.

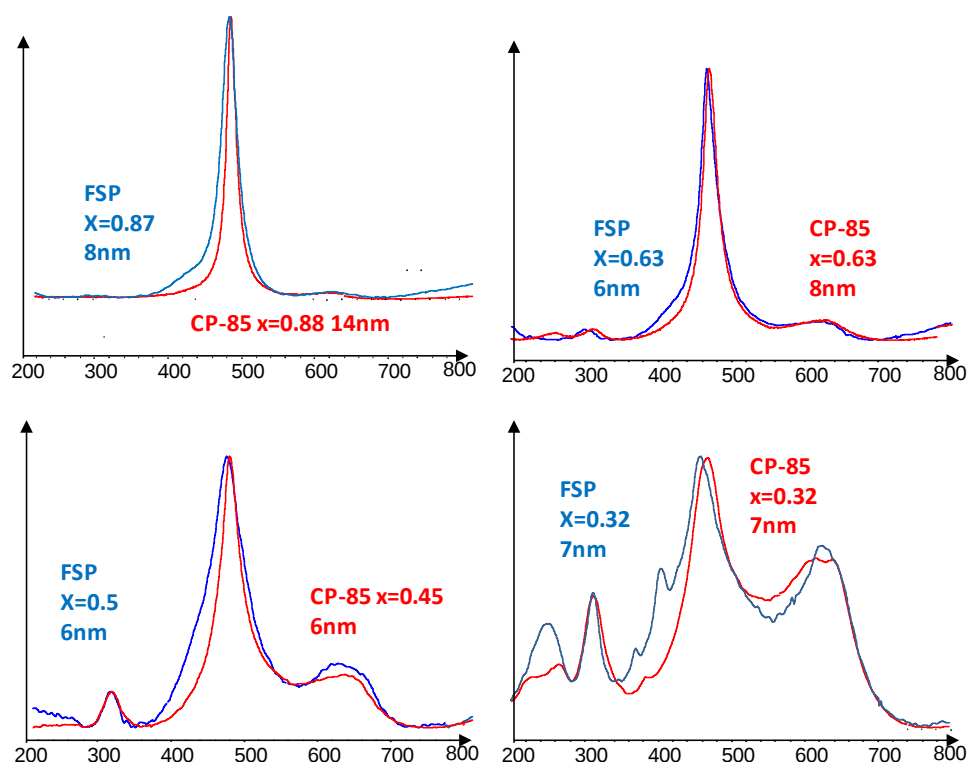


Figure 4-25 : Spectres Raman pour la série CP-85 et FSP à composition identique et aille de cristallite similaire (x : fraction molaire cérium).

Pour $x \geq 0.5$, le pic vers 465cm^{-1} présente une dissymétrie à gauche avec un épaulement important aux fréquences $380\text{--}430\text{cm}^{-1}$, que l'on ne retrouve pas sur les spectres CP-85.

Pour $x = 0.32$ (phase tétragonale), nous observons nettement une différence matérialisé par les deux pic à 373cm^{-1} et 405cm^{-1} que nous associons aux impuretés Ln^{3+} .

De plus le pic F_{2g} présente toujours une fréquence plus faible pour les FSP (■) que pour les CP-85 (○), à composition chimique identique et taille de cristallite équivalente (Figure 4-26).

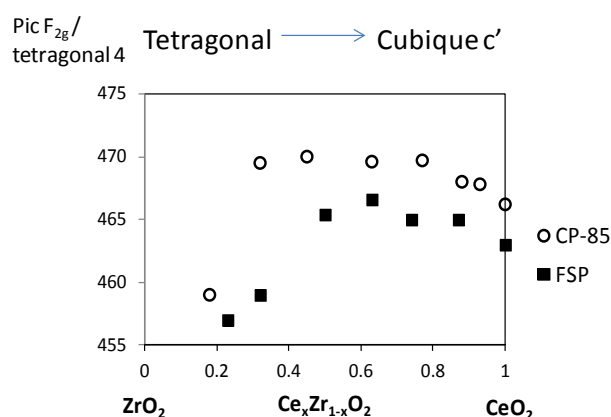


Figure 4-26 : Fréquence du pic F_{2g} ($x > 0.5$) / tétragonal ($x < 0.5$) en fonction de la composition

Quand la taille des particules devient faible (quelques nm), les contraintes cristallines inhomogènes et l'effet de confinement des phonons sont responsables du caractère asymétrique et de l'élargissement des bandes Raman. Dans [39], les auteurs ont étudié l'influence de ces paramètres sur des nanoparticules de cériine en observant l'élargissement et le déplacement du pic à 464cm^{-1} vers des valeurs plus faibles. Les auteurs ont modélisés la déformation du pic vers de plus faibles fréquences, et estiment que l'on peut l'expliquer par un relâchement de la maille associé à de faibles tailles de particules qui confinent les phonons.

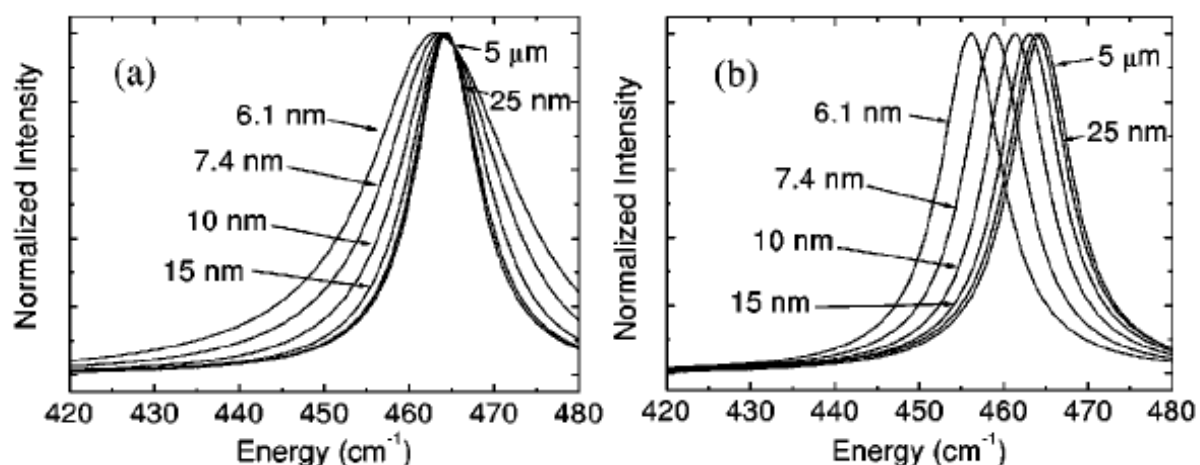


Figure 4-27 : Modélisation de la déformation et de l'asymétrie du pic F_{2g} sur nanoparticules de cériine en prenant en compte (a) le confinement des phonons (b) la contrainte moyenne dans la maille d'après [39]

Nous proposons donc que les catalyseurs FSP présentent, pour une composition donnée, un réseau cristallin plus relâché, avec moins de contraintes dans la maille que pour les catalyseurs CP-85.

4.3.3.2 Cartographie

La spectrométrie Raman permet de réaliser une cartographie de l'échantillon pour évaluer l'hétérogénéité du solide à l'échelle du μm dans nos conditions d'analyse. La platine motorisée permet de déplacer la zone en x et en y à analyser sous le microscope et d'acquérir des spectres en différents points. L'accumulation de nombreux spectres donne une information qualitative sur l'homogénéité de l'échantillon.

Nous avons effectué une cartographie sur 5 compositions x différentes sur FSP et sur CP-85, qui montrent que les échantillons sont tous homogènes à l'échelle du μm , indépendamment de leur composition et de leur méthode de synthèse.

Un exemple illustre cette cartographie pour deux catalyseurs de composition identique $x=0.63$. L'intensité représente le rapport de I_{2g} normalisé par le bruit de fond.

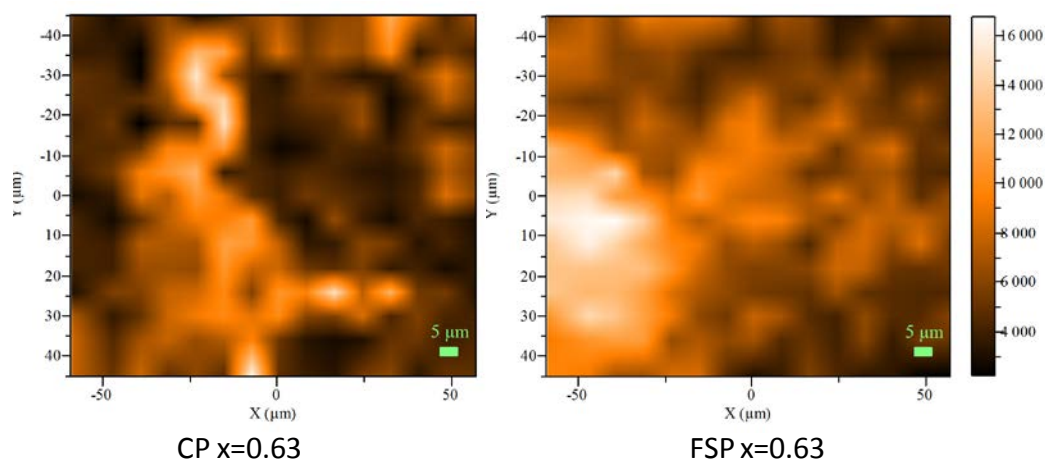


Figure 4-28 : Cartographie Raman de CP-85 et FSP pour $x=0.63$

La cartographie montre que toutes les CZ sont homogènes à l'échelle du micron.

Les informations données par la spectroscopie Raman sur les liaisons M-O concernent à la fois la surface et le cœur. Les CP-85 et les FSP cristallisent dans les mêmes phases pour une composition donnée.

Il existe une différence de structure sur les liaisons M-O entre FSP et CP, mise en évidence par le Raman. Les FSP présente un relâchement de la maille à isocomposition comparé au CP-85.

L'augmentation la température de traitement thermique sur les CP favorise une meilleure homogénéité, et réduit le taux de lacunes.

La taille des cristallites rend complexe les interprétations, en raison de l'effet de confinement des phonons, de la largeur des pics dues aux faibles tailles de particules, et de la luminescence d'impuretés lanthanides sur les FSP. Ces observations englobent le cœur et la surface.

4.3.4 Structure poreuse

4.3.4.1 Surface spécifique

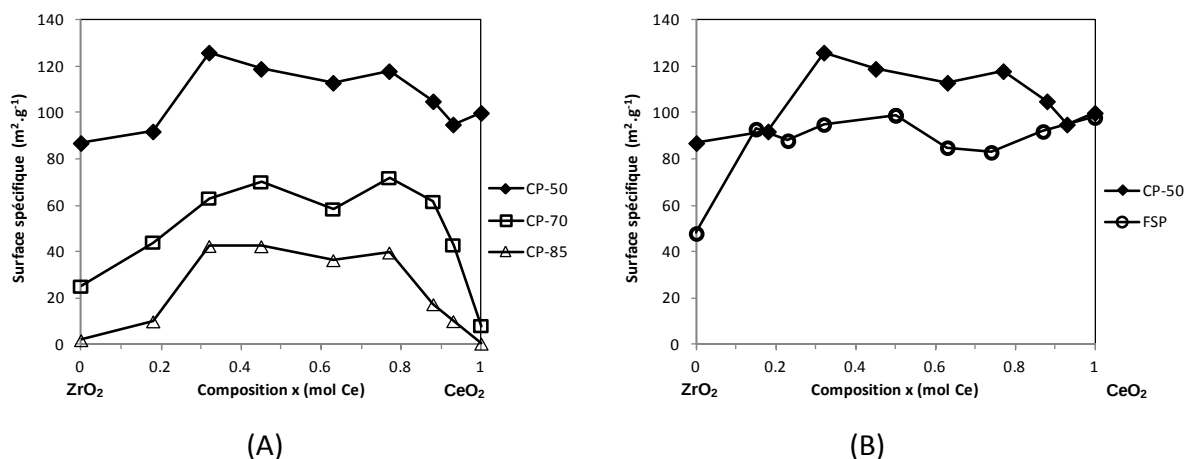


Figure 4-29 : Surfaces spécifiques des CZ (A) Série CP-50 CP-70 CP-85 (B) Série CP-50, FSP

La Figure 4-29 (A) compare les surfaces spécifiques des séries CP-50, 70, 85. La série CP-50 présente des surfaces spécifiques élevées dans une large gamme de composition. L'augmentation de la température de traitement thermique provoque une chute de surface pour des compositions x proches des oxydes purs ($x < 0.2$ ou $x > 0.8$). Les surface spécifiques des CP-70 et CP-85 de composition médiane ($0.3 < x < 0.8$) sont plus stables lorsque l'on augmente la

température de traitement thermique. La Figure 4-29 (B) compare les surfaces spécifiques des séries CP-50 et FSP. Les catalyseurs préparés par pyrolyse de flamme possèdent tous des surfaces spécifiques élevées ($80\text{-}100\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) qui ne varient que très peu avec la composition x .

4.3.4.2 Mésoporosité

La Figure 4-30 compare les isothermes d'adsorption et de désorption en N_2 à 77K de FSP $x=0.5$ et CP-50 $x=0.45$. Selon les normes IUPAC, l'échantillon FSP présente une isotherme de type IV avec une légère hystérèse. L'échantillon coprécipité présente également une isotherme de type IV avec une hystérèse plus marquée à partir de 0.4kPa.

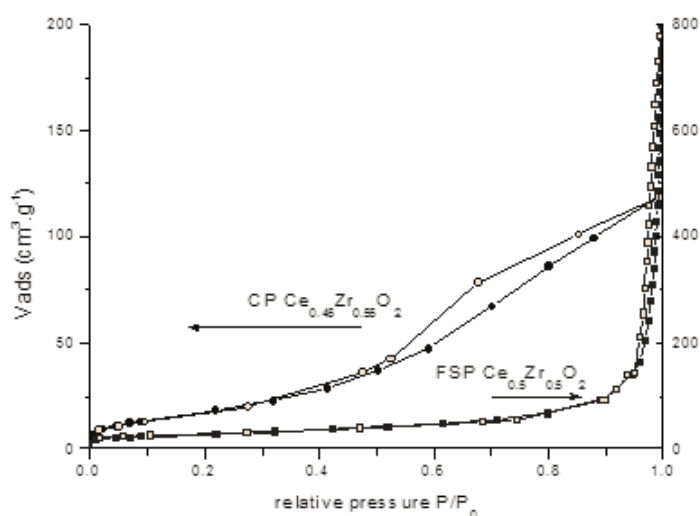


Figure 4-30 : Isothermes d'adsorption (N_2) pour CP-50 $x=0.45$ (●) et FSP $x=0.5$ (■)

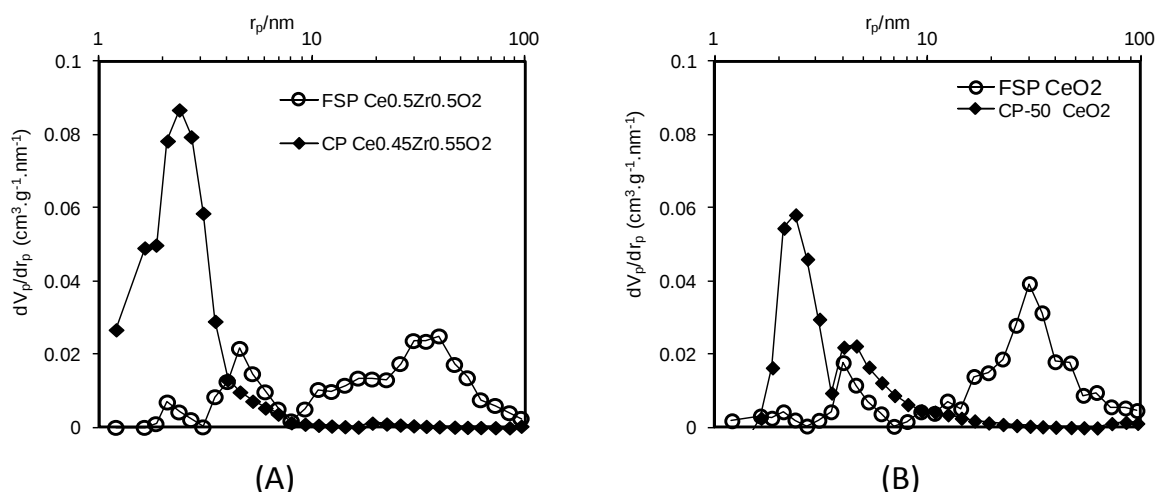


Figure 4-31 : Distribution de taille de pore comparant la série CP-50 et FSP (A) $\text{CZ}_{0.5}$ (B) CeO_2

Les distributions de taille de pore en volume ont été calculées par la méthode BJH (logiciel BelMaster, BelJapan) sur la branche de désorption et sont présentée en Figure 4-31. En Figure 4-31(A), l'échantillon CP-50 contient majoritairement des mésopores de 4 à 10nm en diamètre. Par contre la contribution au volume poreux de l'échantillon FSP est principalement due à des mésopores de diamètre 20-100nm. Le petit pic à 2nm n'a pas de signification particulière (instabilité du ménisque). Les pics centrés sur le diamètre 6nm pour FSP sont attribués aux ponts entre particules. La Figure 4-31 (B) confirme que les oxydes purs (cérine) FSP et CP-50 possèdent une morphologie identique à celle de l'oxyde mixte de la même série.

Tableau 4-7 : Volume poreux et rayon moyen de pore évalué par méthode BJH

Composition	Méthode de synthèse	Volume poreux (cm ³ .g ⁻¹)	r _p (nm) par méthode BJH	Surface spécifique BET (m ² .g ⁻¹)
CeO ₂	FSP	1.19	30	98
CZ x=0.5	FSP	1.08	38	99
CeO ₂	CP-50	0.27	2.5	100
CZ x=0.45	CP-50	0.20	2.4	119
CZ x=0.45	CP-70	0.19	2.8	70
CZ x=0.45	CP-85	0.15	5.3	42.5

Les CP et les FSP présentent des surfaces BET similaires, mais leur structure poreuse est très différentes (Tableau 4-7). Le volume poreux calculé par BJH des FSP est 3 à 4 fois supérieur à celui des CP-50. Les FSP ont une structure nanocristalline, avec des particules de forme octaédrique observées en TEM, ce qui conduit à des empilements moins compacts. Le volume poreux des FSP est dû à l'espace vide entre les particules.

Nous considérerons que l'ensemble des catalyseurs de chaque série préparé par une méthode (FSP, CP-50, CP-85) possède la même structure poreuse.

4.3.4.3 Tailles de cristallites calculées à partir de la surface spécifique

Nous comparons les diamètres des tailles de cristallites calculés par la méthode de Scherrer noté D_{DRX} avec le diamètre de particule équivalent évalué à partir de la surface BET noté D_{BET} . Le diamètre équivalent dérivé de la surface spécifique est évalué en utilisant la formule

$$(Eq. 4-1) D_{BET} = \frac{6000}{\rho * S_{BET}}$$

où ρ est la masse volumique du matériau (g.cm⁻³) et S la surface spécifique (m².g⁻¹) calculée par la méthode BET. L'hypothèse posée par cette formule est que les particules sont sphériques, denses et monodisperse. La masse volumique de la solution solide est obtenue à partir des

masses volumiques de la cérine cubique (7.1 g.cm^{-3}) et de la zircone tétragonale (6.1 g.cm^{-3}) pondérée de la composition massique.

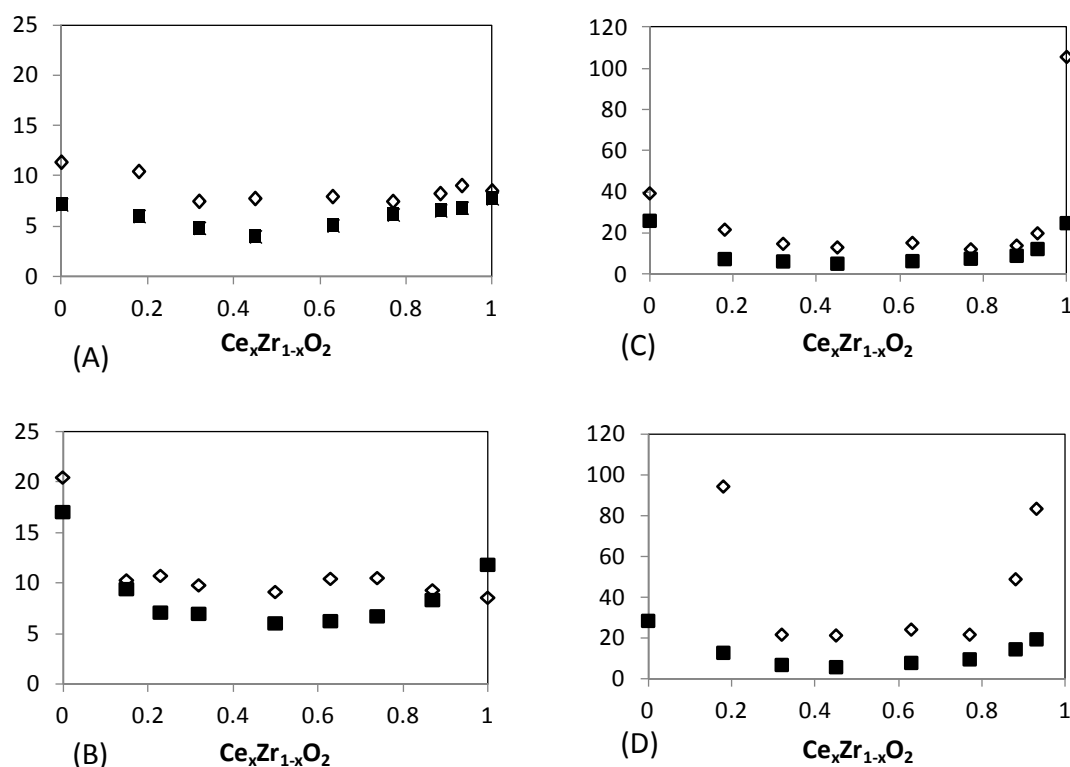


Figure 4-32 : Comparaison de D_{DRX} (■) et D_{BET} (◇) pour (A) CP-50 ; (B) FSP ; (C) CP-70 ; (D) CP-85 en fonction de la fraction en cérium x

Pour les quatre séries, le diamètre équivalent D_{BET} du même ordre de grandeur que D_{DRX} . Nous pouvons calculer la moyenne du rapport $D_{\text{BET}}/D_{\text{DRX}}$ pour chaque série (Tableau 4-8) en prenant en compte uniquement les solutions solides.

Tableau 4-8 : Moyenne arithmétique du rapport $D_{\text{BET}(i)}/D_{\text{DRX}(i)}$

Série	FSP	CP-50	CP-70	CP-85
$D_{\text{BET}}/D_{\text{DRX}}$ moyen sur CZ	1.4	1.5	2	4

Le frittage des série CP-70 et CP-85 augmente le rapport $D_{\text{BET}}/D_{\text{DRX}}$ car les particules se sont davantage agglomérées avec la température. L'écart est plus important dans le cas des oxydes purs frittés (série CP-70 et CP-85).

D_{BET} est probablement surestimé du fait de l'agglomération de particules entre elles : dans ce cas, la taille apparente moyenne de particules est plus élevée car elle prend en compte l'agglomération de plusieurs cristallites. D_{DRX} est évalué par la méthode de Scherrer, dans laquelle la forme des cristallites est supposée sphérique. Le facteur de forme peut donc expliquer également l'écart entre D_{BET} et D_{DRX} : nous avons observé en microscopie que les particules ne sont pas parfaitement sphériques.

4.3.5 Etude par spectroscopie de photoélectrons (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons X permet de déterminer les concentrations relatives des différents éléments chimiques présents dans les premières couches d'un matériau. Elle renseigne également sur l'état d'oxydation de ces éléments. La surface analysée par XPS est de $300 \times 700 \mu\text{m}$ sur une profondeur entre 2 et 5 nm. La taille des cristallites des CZ est estimée entre 4 et 10 nm. Nous pouvons considérer que sur nos échantillons le volume sondé par XPS est plus représentatif d'une composition de cœur. Ainsi seulement des phénomènes majeurs de ségrégation de surface peuvent être mis en évidence sur ces nanomatériaux [40]. Nous n'utilisons donc pas le terme de « composition de surface » pour décrire les mesures effectuées par XPS.

Les différentes énergies de liaisons ont été mesurées en prenant comme référence interne le pic C_{1s} du carbone à 284,6 eV.

Le rapport Ce/Zr est déterminé à partir des raies Ce_{3d} et Zr_{3p} , par intégration des aires des pics Ce_{3d} et Zr_{3d} , après soustraction du bruit de fond de Shirley. Les compositions des CZ sont résumées dans le Tableau 4-9 avec les énergies relevées.

Tableau 4-9 : Composition mesurée par XPS des catalyseurs $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ (% atomique)

Composition Echantillon (cœur)	Série	Zr $3d_{5/2}$ énergie ev	Ce $3d_{5/2}$ énergie ev	Zr % atomes	Ce % atomes	C % atomes	O % atomes	Ce/Zr (XPS)	Taille de cristallites DRX (nm)
$\text{Ce}_{0.23}\text{Zr}_{0.77}\text{O}_2$	FSP	181.9	882.5	26.6	13.3	-	60.1	0.5	7.1
$\text{Ce}_{0.32}\text{Zr}_{0.68}\text{O}_2$	FSP	181.9	882.5	23	14.4	-	62.6	0.63	7
$\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$	FSP	181.8	882	11.4	15.0	20.9	52.7	1.31	6
$\text{Ce}_{0.74}\text{Zr}_{0.26}\text{O}_2$	FSP	181.9	882.1	4.1	24.1	19.2	52.6	5.94	6.7
$\text{Ce}_{0.87}\text{Zr}_{0.13}\text{O}_2$	FSP	181.8	882.1	7.3	46.5	-	46.2	6.36	8.3
CeO_2	FSP	-		-	38.78	-	61.22	-	11
$\text{Ce}_{0.32}\text{Zr}_{0.68}\text{O}_2$	CP-85	181.9	882.3	11.8	5.6	43	39.6	0.47	4.8
$\text{Ce}_{0.45}\text{Zr}_{0.55}\text{O}_2$	CP-85	181.8	882	12.2	9.8	28.5	49.5	0.8	4
$\text{Ce}_{0.77}\text{Zr}_{0.23}\text{O}_2$	CP-85	181.9	882.5	6.5	21.6	19.4	52.5	3.31	6.1
$\text{Ce}_{0.45}\text{Zr}_{0.55}\text{O}_2$	CP-50	181.9	881.5	11.3	8.9	29.3	50.5	0.79	6

Les valeurs d'énergie relevées pour Ce_{3d} et Zr_{3d} sont conformes à ce qui est exposé dans [41]. Nous n'observons pas de variation significative des énergies avec la composition ou la méthode de préparation.

Le Tableau 4-9 montre les CZ préparées par coprécipitation sont plus nombreuses à contenir du carbone en % atomique (entre 20 et 40%) que les CZ préparés par pyrolyse de flamme. A notre connaissance, dans la littérature, les analyses XPS de matériaux préparés par pyrolyse de flamme (CeO_2 , SiO_2 , V_2O_5) ne font pas non plus mention de contamination au carbone. Nous n'avons pas trouvé d'information sur la caractérisation XPS de CZ préparées par FSP.

La Figure 4-33 est un diagramme de parité de la fraction molaire de cérium x_{XPS} mesurée par XPS en fonction de la fraction molaire de cérium x_{bulk} mesurée par ICP dénommée ici x_{bulk} .

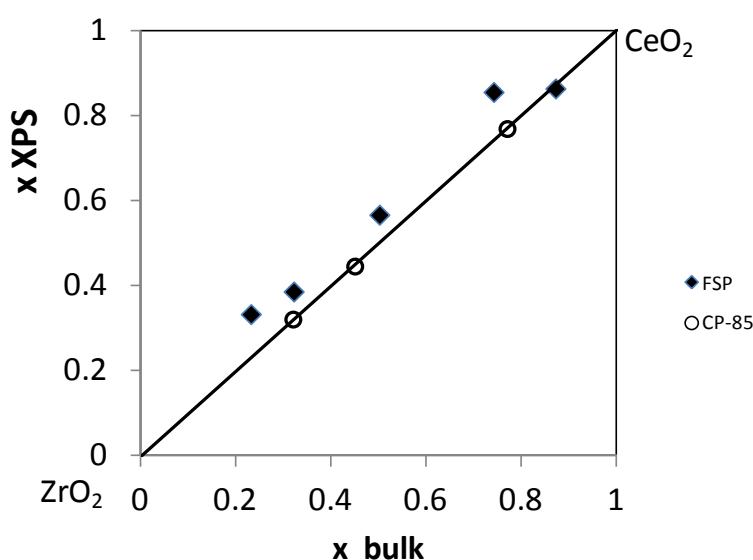


Figure 4-33 : Diagramme de parité : fraction molaire x cérium mesurée en XPS vs x_{bulk} mesurée par ICP

Malgré l'incertitude liée au carbone présent, les échantillons coprécipités calcinés à 850°C offrent *tous* une composition x_{XPS} et x_{bulk} similaire (Figure 4-33 ○). Le CP $x=0.45$ affiche la même composition calcinée à 500 ou 850°C. Une température de traitement thermique plus élevée ne semble donc pas modifier la composition du catalyseur. Des compositions de cœur et de surface similaires ont déjà été reportées pour des CZ à haute surface spécifique [42] [43]. Les échantillons FSP (Figure 4-33 ◆) présentent également une parité x_{XPS} vs x_{bulk} correcte.

L'échelle nanométrique des CZ fait que statistiquement l'analyse XPS sonde un volume d'oxyde proche du cœur. Ainsi toute ségrégation observée sur un nanomatériau est majeure.

Les analyses XPS montrent que les CZ CP-50, -85 ont une composition Ce/Zr identique lors des caractérisations par XPS ou des mesures ICP. Ces échantillons contiennent également tous 20% à 40% de carbone atomique mesuré lors de l'analyse XPS.

Les échantillons FSP ont également une composition mesurée par ICP et XPS identique. Quelques-uns présentent également du carbone (20% atomique).

4.4 Caractérisation de la surface

4.4.1 Caractérisation des hydroxyls

4.4.1.1 Isothermes d'adsorption d'H₂O

Les isothermes d'eau ont été réalisées par volumétrie à 20°C sur le Belsorp Max. Au préalable une désorption sous vide à 250°C est réalisée durant 6h.

La Figure 4-34 présente la quantité d'eau adsorbée par g de matériau sec en fonction du rapport P/P_0 . P_0 correspond à la pression de vapeur saturante de l'eau à 20°C (2.3 kPa)

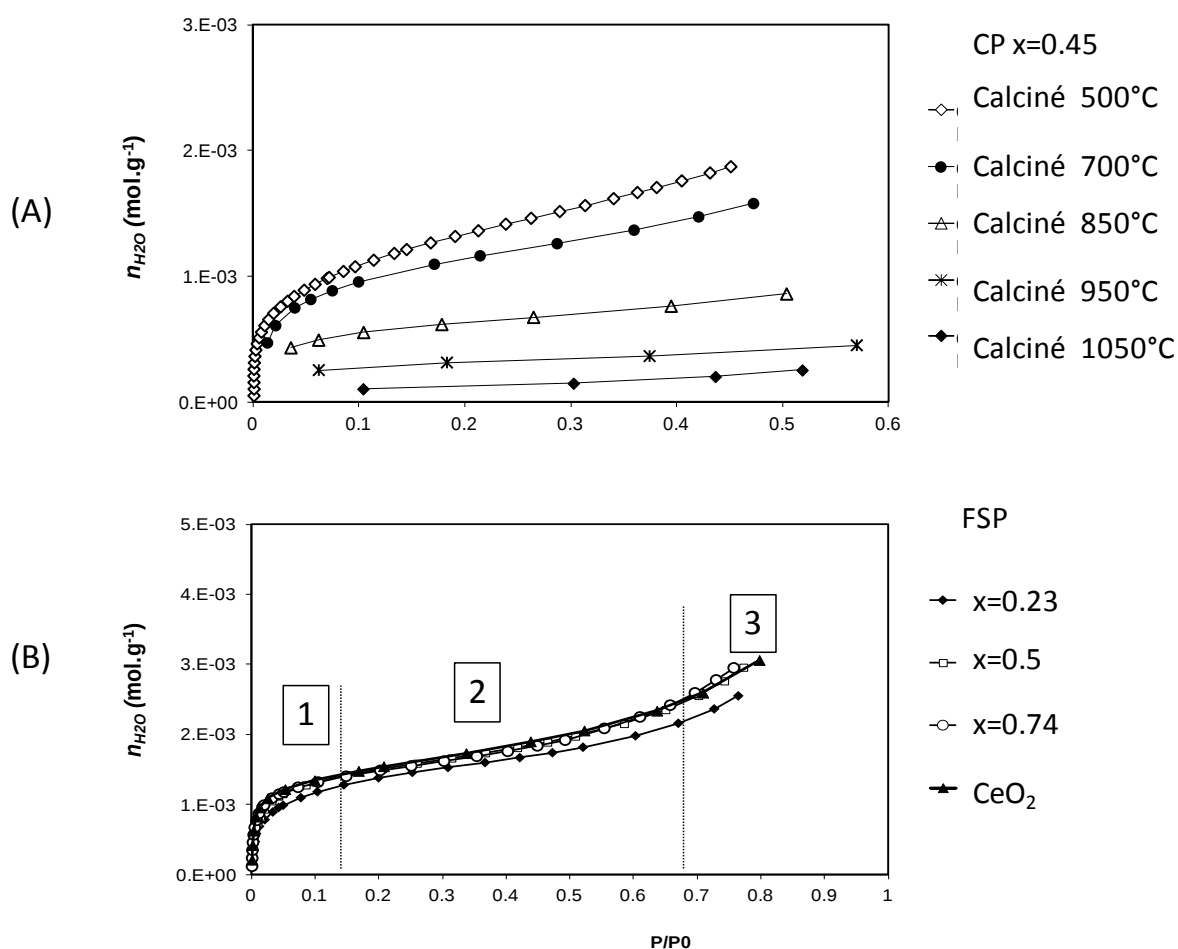


Figure 4-34 : Isothermes d'adsorption H₂O à 25°C. (A) CP $Ce_{0.45}Z_{0.45}O_2$ calciné à 500, 750, 850, 950 et 1050°C (B) FSP de différentes compositions

Les isothermes d'eau peuvent être décomposées en 3 zones (Figure 4-34 (B)) : sur la zone 1 se forme une monocouche d'eau fortement adsorbée à la surface du solide. La zone 2 est linéaire,

et correspond à l'adsorption multicouches des molécules d'eau sur la monocouche initiale qui recouvre totalement la surface. La zone 3 correspond à la condensation capillaire [44].

Sur la Figure 4-34 (B) sont reportées les isothermes de la série FSP avec différentes composition CZ. Ces isothermes sont exactement identiques et présentent le même profil, indépendamment de la composition. L'hydrophilie des CZ FSP est donc indépendante de la composition.

La quantité d'eau adsorbée sur CP $x=0.45$ (Figure 4-34 (A)) décroît lorsque la température de traitement thermique augmente. La décroissance de surface spécifique de $119 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ pour un traitement thermique à 500°C à $5 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ pour un traitement thermique à 1050°C explique cette diminution

4.4.1.2 Désorption en température programmée d'H₂O

Le dispositif expérimental est décrit dans le chapitre 2.

Comme observé dans [45] et modélisé par DFT [46], la quantité absolue d'eau désorbée au cours de la TPD dépend fortement de la pression partielle utilisée lors de l'étape d'adsorption. Les résultats obtenus par TPD H₂O seront donc discutés de façon qualitative en comparant les échantillons.

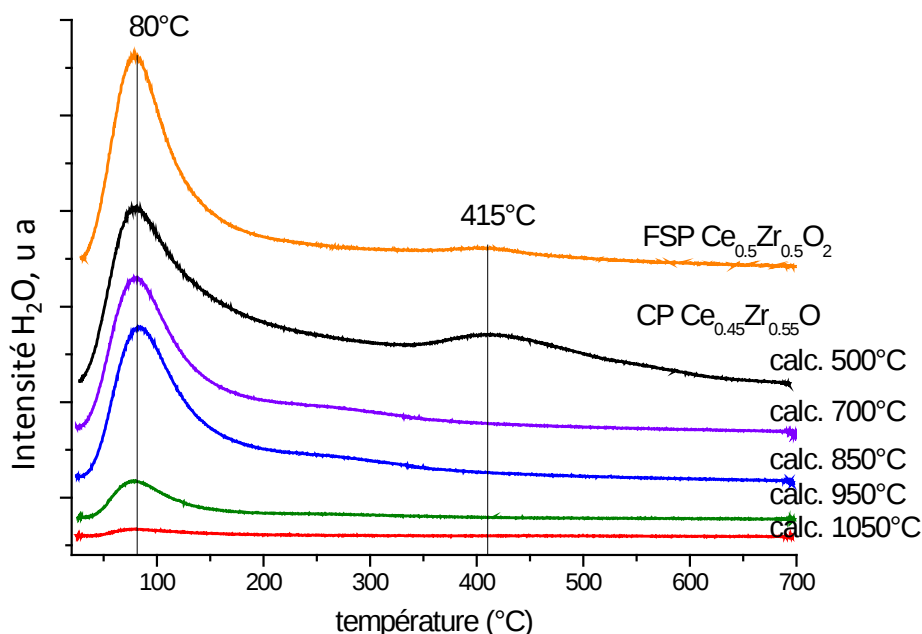


Figure 4-35 : Désorption en température programmée d'H₂O. : Intensité en fonction de la température. Un décalage de ligne de base est appliqué aux courbes.

Les profils de TPD obtenus sur les CZ sont reporté en Figure 4-35. Un premier pic majoritaire et symétrique est obtenu à 80°C sur les 5 échantillons. Un deuxième pic est observable à 415 °C pour CP-50 $x=0.45$ et sur FSP $x=0.5$. Ce pic disparaît lorsque l'on augmente la température de traitement thermique sur le CP. Les profils de TPD de ces 2 échantillons ne présentent pas de différence majeure qui indiqueraient des espèces adsorbées différentes. Le pic à 80°C semble être proportionnel à la surface spécifique de l'échantillon. Il chute avec la surface spécifique et a pratiquement disparu pour le catalyseur CP calciné à 1050°C.

Ces mesures ne permettent pas de mettre en évidence une hydrophobicité plus marquée de certains catalyseurs CZ. La quantité d'eau stockée est proportionnelle à la surface spécifique du catalyseur, mais aucun ne présente une affinité plus importante avec l'eau.

4.4.1.3 Densité d'hydroxyls

L'adsorption de l'eau sur les CZ est dissociative. Nous évaluons la densité d'OH à partir des mesures des isothermes présentées ci-dessus.

Densité d'hydroxyls à partir de 2 isothermes :

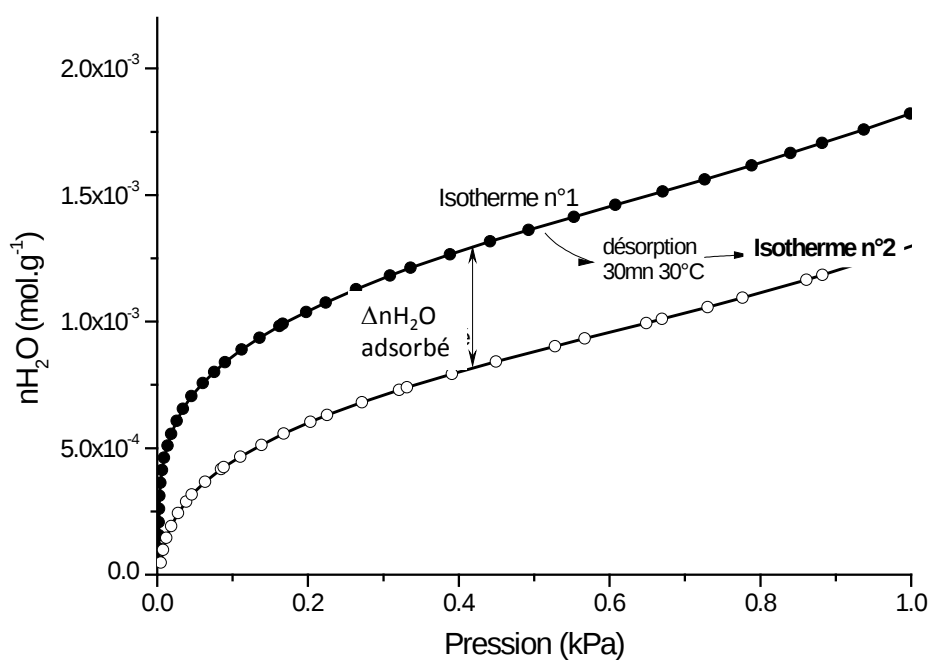


Figure 4-36 : Deux isothermes d'adsorption consécutives sur CP-50 $x=0.45$ avec une désorption à 30°C sous vide primaire entre les deux isothermes

Nous avons utilisé la méthode proposée dans [47] pour mesurer la densité d'hydroxyls de silices poreuses à partir des isothermes d'eau. Après désorption une première isotherme est réalisée,

suivie d'une désorption sous vide primaire à 30°C pendant 30mn avant de réaliser la deuxième isotherme. La différence des deux isothermes Δn_{H_2O} correspond à l'eau qui est la plus fortement liée et qui est restée adsorbée après la première isotherme. La Figure 4-36 illustre le principe du calcul et montre que la différence entre l'isothermes n° 1 et n°2 est constante dès que $P > 0.1\text{kPa}$. Ceci s'observe pour tous les échantillons calcinés entre 500°C et 1050°C.

Tableau 4-10 : Densité des hydroxyls mesurée par différence d'isothermes d'eau

Composition	Méthode et Température traitement thermique	Surface spécifique ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	Densité OH (différences des isothermes) $\text{OH}.\text{nm}^{-2}$
$\text{Ce}_{0.87}\text{Zr}_{0.13}\text{O}_2$	FSP	92	4
$\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$	FSP	99	4.9
$\text{Ce}_{0.23}\text{Zr}_{0.77}\text{O}_2$	FSP	88	3.5
$\text{Ce}_{0.45}\text{Zr}_{0.55}\text{O}_2$	CP-500°C	119	4.5
$\text{Ce}_{0.45}\text{Zr}_{0.55}\text{O}_2$	CP-700°C	70	4.2
$\text{Ce}_{0.45}\text{Zr}_{0.55}\text{O}_2$	CP-850°C	42.5	3.9
$\text{Ce}_{0.45}\text{Zr}_{0.55}\text{O}_2$	CP-950°C	19	2.9
$\text{Ce}_{0.45}\text{Zr}_{0.55}\text{O}_2$	CP-1050°C	5	4.3

En examinant les densités de façon relative, on observe qu'à $x=0.5$ les densités d'OH pour un CP ou un FSP sont similaires. Les 3 FSP ont des densités similaires également, indépendamment de la composition. Les valeurs observées sont du même ordre de grandeur que les rares valeurs reportées dans la littérature, 10 $\text{OH}.\text{nm}^{-2}$ dans [48].

La quantification directe des densités d'hydroxyls n'est pas évidente car il faut se placer à des très faibles pressions partielles d'eau (zone 1 de l'isotherme, monocouche) pour ne pas atteindre un recouvrement multicouche. De plus le caractère hautement réductible de la cérine peut fausser les mesures d'adsorption d'eau : une désorption préalable trop poussée en température ou en vide peut réduire le catalyseur et fausser les mesures de la quantité d'eau adsorbée car les premières molécules seront utilisées pour réoxyder la surface du catalyseur [49].

4.4.1.4 Structure des hydroxyls de surface de la cérine et de la zircone

La cérine est un oxyde facilement réductible, et tout traitement rédox affecte de façon significative la nature des groupements hydroxyls de surface. De nombreuses études ont été réalisées sur l'interaction entre l'eau et la cérine [50][51][52]. La nature de l'interaction diffère

notablement selon le type de surface (111), (100) et l'état réduit ou oxydé de la cérine. Les conditions dans lesquelles l'interaction $\text{H}_2\text{O}-\text{CeO}_2$ est mesurée ou modélisée (pression partielle d'eau, température) jouent également un rôle.

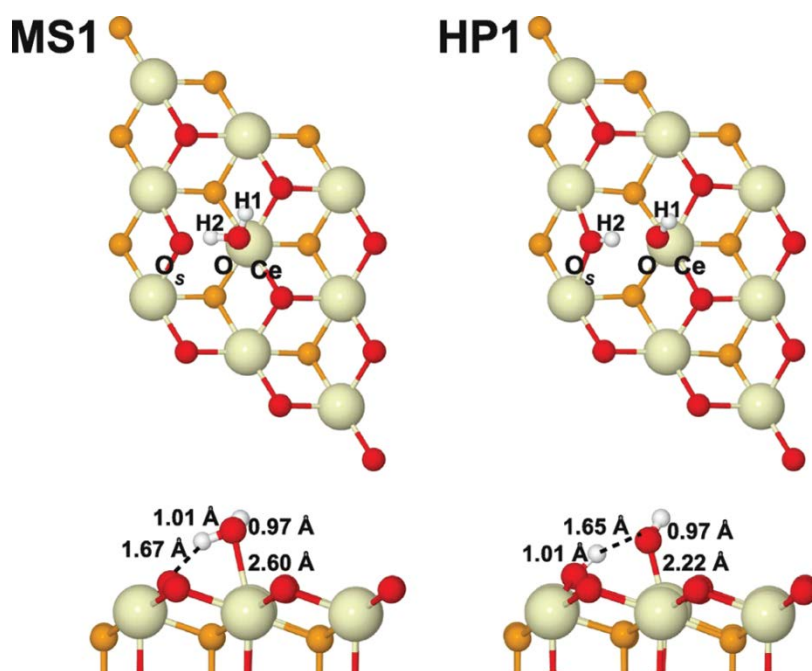


Figure 4-37 : Vue de dessus et de coté de l'adsorption d' H_2O sur un plan (111) de CeO_2 . Code couleurs : Rouge, jaune pale et blancs correspondent aux atomes O, Ce, H respectivement. Les O de sous-surface sont représentés en orange. Ligne en pointillé : liaison hydrogène. Configuration MS : eau moléculaire. Configuration HP : paire d'hydroxyles. D'après [52]

La Figure 4-37 montre un exemple l'adsorption d'eau modélisée par DFT sur un plan (1 1 1) de cérine d'après [52]. Les deux formes d'interaction stable thermodynamiquement sont présentées. En configuration MS1 l'eau s'adsorbe de façon moléculaire sur un cation Ce^{4+} . L'un des deux hydrogènes forme une liaison avec un oxygène de surface O_s . Dans la configuration HP1 (hydroxyl pair) la molécule d'eau forme deux paires d'hydroxyles avec la cérine. Un hydroxyl est lié au cation de surface Ce^{4+} tandis que l'autre hydroxyl est formé par la liaison d'un oxygène de surface O_s avec un proton. Il est suggéré que dans cette configuration s'accompagne d'une réduction Ce^{4+} vers Ce^{3+} . D'autres études DFT proposent des interactions différentes.

La Figure 4-38 présente les différents types d'hydroxyles caractérisés par spectrométrie infrarouge sur la cérine et sur la zircone [53].

Les hydroxyls de la zircone sont différents s'il s'agit d'une phase monoclinique ou d'une phase tétragonale car la coordination des oxygènes est différente. Nous exposons ici les hydroxyls caractérisés pour des zircons tétragonaux, qui est la phase présente majoritairement dans les CZ étudiées. Si l'hydroxyle de type I est bien caractérisé sur la zircone, des données contradictoires existent sur les fréquences qui caractérisent les type II et III.

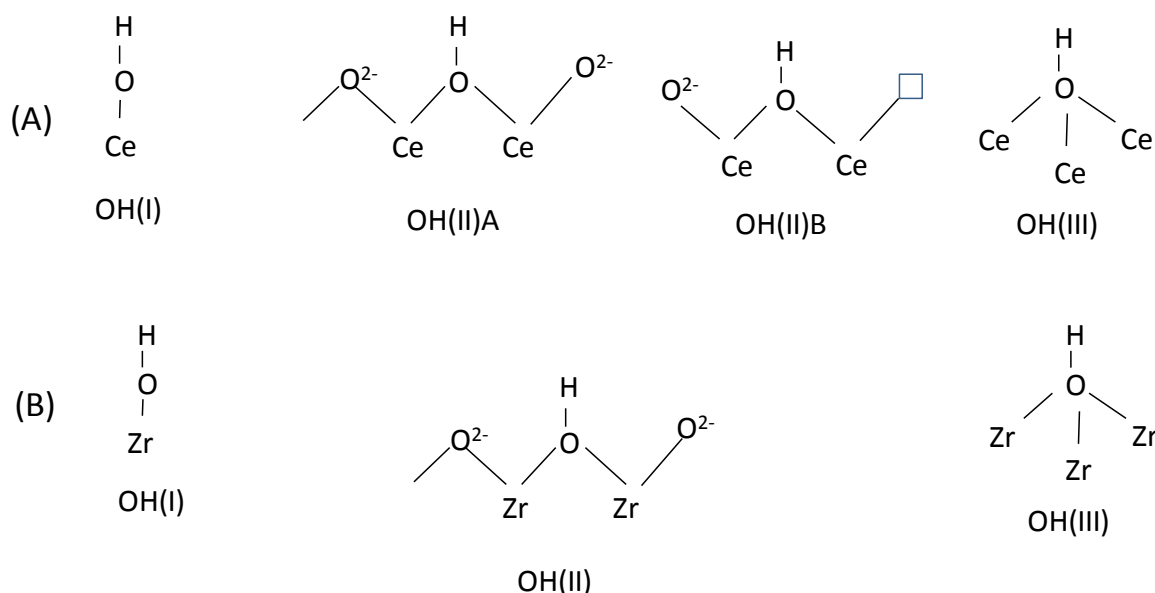


Figure 4-38 : Types d'hydroxyls sur CeO_2 et ZrO_2 . (□ représente une lacune) d'après [53]

Tableau 4-11 : Fréquences de vibration des espèces hydroxyls sur CeO_2 et ZrO_2 tétragonale

Type d'hydroxyl	Bande associée en infra rouge	Température de disparition sous vide	Observations	Références
OH(I)-Ce	3710	473	Faible stabilité	[54]
OH(II)-Ce A	3660-3650	573	Stable, seul type d'OH reporté sur les faibles surfaces spécifiques	[55]
OH(II)-Ce B	3650-3634	773	Stable, crée par lacune O_2	[56]
OH(III)-Ce	3600-3585	473	Faible acidité. Faible intensité.	[53]
OH(I)-Zr	3765-3740	773	Pas d'acidité. Faible intensité.	[57]
OH(II)-Zr	3660 ?		Peu de distinction entre II et III	[58]
OH(III)-Zr	3660 ?	1073	Faible acidité. Rarement observé.	[59]

4.4.1.5 Caractérisation des hydroxyls par TPD en DRIFT

Les oxydes ont d'abord été prétraités in-situ dans une cellule DRIFT sous air synthétique à 250°C avant d'être refroidis à 100°C. Les spectres sont ensuite enregistrés lors d'une TPD sous Ar

de 100 à 500°C (10°C.min⁻¹). Les températures de disparition ou de transformation des espèces hydroxyls combinée au Tableau 4-11 permettent d'attribuer les bandes en Figure 4-39.

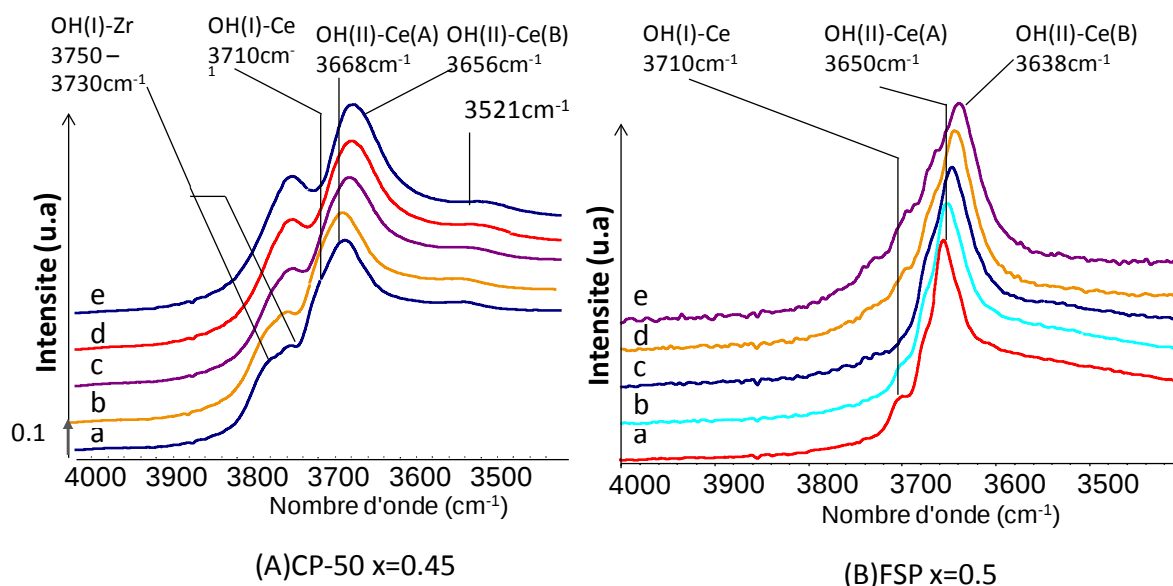


Figure 4-39 : DRIFTS des hydroxyls en fonction de la température sous inerte (a) 100°C ; (b) 200°C ; (c) 300°C ; (d) 400°C ; (e) 500°C.

La CZ CP-50 possède les deux types d'hydroxyle I sur Ce et Zr à 100°C. Les OH(I)-Zr sont stables et ne disparaissent pas avec la température. Les OH(I)-Ce sont difficilement observables car partiellement recouverts par la bande OH(I)-Zr. Lorsque l'on augmente la température sous inerte on assiste à une restructuration de la surface avec réduction partielle et production d'eau. La bande des OH(II)-Ce (A) se déplace vers des fréquences plus faibles, indiquant une évolution vers des espèces OH(II)-Ce(B) caractérisées par des lacunes. La bande à 3521cm⁻¹ peut être attribuée à des hydroxycarbonates résiduels.

Les spectres de la CZ FSP sont différents. On n'observe pas d'hydroxyls lié au zirconium. Les OH(I)-Ce sont bien identifiés par la bande à 3710cm⁻¹. Ils disparaissent à 300°C. Les OH(II)-Ce sont plus stables et restent présents à 500°C, mais le déplacement de la bande indique une probable restructuration vers des OH(II)-Ce (B).

Le nombre d'hydroxyls mesurée est proportionnel à la surface spécifique pour tous les catalyseurs.

Les analyses DRIFT montrent une différence dans la nature des hydroxyls entre FSP et CP-50, à isocomposition. Sur la CZ FSP x=0.5, nous nous n'observons que des OH(I) et (II) sur Ce, alors que la CZ CP-50 possède à la fois des hydroxyls de type I coordonnées sur Ce ou sur Zr et des OH(II)-Ce.

4.4.2 Caractérisation des sites acides

4.4.2.1 Nature des sites acides : adsorption de pyridine suivie par infrarouge

La pyridine C_5H_5N est l'une des molécules sondes les plus largement utilisées pour caractériser l'acidité de surface des solides. La spectroscopie infra rouge permet de suivre le déplacement des modes de vibration de la pyridine, très sensibles à l'interaction avec des sites acides de Brønsted ou de Lewis [55] [60]. Nous évaluons par cette méthode l'influence de la composition x et de la méthode de synthèse (CP, FSP) sur quelques échantillons.

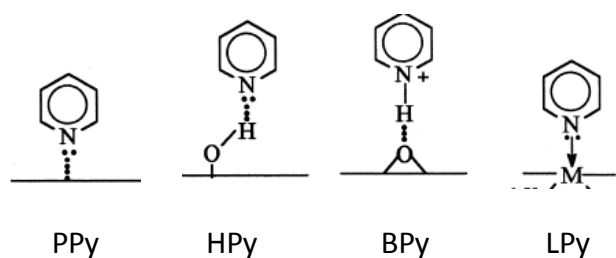


Figure 4-40: Mode d'adsorption de la pyridine à la surface d'un oxyde adapté de [61]

Les spectres infrarouge transmission obtenus après évacuation de la pyridine à 150°C sont présentés en Figure 4-41 dans le domaine de vibration de ν_{CCN} 1650-1400 cm^{-1} . La pyridine physisorbée (P-Py) est ainsi éliminée par le vide et la température de 423K de même que la pyridine liée à un proton (H-Py) [61]. Les fréquences caractéristiques de la pyridine chimisorbée sur des sites acides de Lewis (L-Py) sont nettement observées pour tous les catalyseurs (ν_{8a} , ν_{19b}) est sont résumées dans le Tableau 4-12. Par contre, les fréquences caractéristiques de l'ion pyridinium formées par la réaction de la pyridine avec les sites acide de Brønsted sont absentes [62].

Les fréquences ν_{8a} sont caractéristiques de la nature, de la force des sites acides de Lewis. Nous observons ν_{8a} à 1597 cm^{-1} sur la cérine FSP après évacuation de la pyridine à 150°C, comme reporté dans [63]. Les valeurs reportées pour ZrO_2 sont habituellement observées vers 1604-1605 cm^{-1} [60]. Ceci indique la présence de plusieurs sites acides de Lewis ayant différentes forces. La fréquence principale caractéristique de L-Py passe de 1597 cm^{-1} à 1600 cm^{-1} de façon monotone, indiquant une légère augmentation de l'acidité de Lewis. Nous observons également sur la série FSP l'apparition d'un deuxième site acide de Lewis plus fort vers 1606 cm^{-1} quand la concentration en ZrO_2 augmente ($x=0.23$). Ces observations sont cohérentes avec le travail de Daturi [64].

A isocomposition, la présence de deux sites acides est observable sur la série CP à $x=0.45$ avec l'épaule à 1606 cm^{-1} , alors que sur FSP à $x=0.5$, un seul site est repérable (Figure 4-41 (B)). L'épaule est présent sur les 2 coprécipités CP-50 et CP-85.

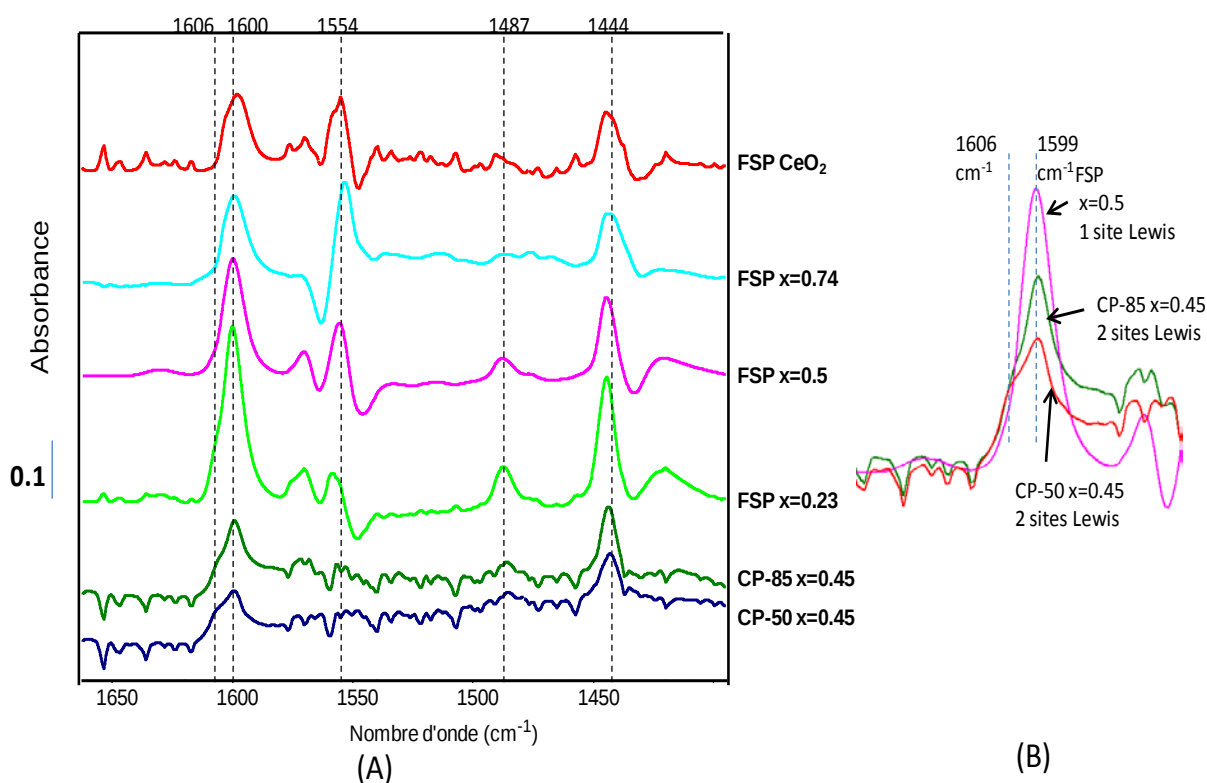


Figure 4-41 : Spectres infra rouge des CZ obtenus après évacuation de la pyridine à 150°C (A) Vs composition et méthode CP et FSP (B) détail sur les sites acides de Lewis à 1600cm^{-1} à isocomposition

Tableau 4-12 : Attribution des fréquences de vibration de la pyridine liquide et adsorbée

Fréquence de vibration de la Pyridine liquide	Notation Adoptée de [65]	Fréquence des espèces adsorbées correspondantes à 423K	Attribution	Observé sur Figure 4-41 à	Ref.
1439	γ_{19b}	1444-1449	Site acide Lewis	1444	[62]
1482	γ_{19a}	1490	Site acide Lewis	1487	[62]
1570	γ_{8b}	1578	Site acide Lewis	Masqué	[62]
1580	γ_{8a}	1590-1630	Site acide de Lewis	1597, 1606	[62] [60]
H-Pym	γ_{8a} , γ_{19b}	1640, 1544	Pyridinium	Non	[61]

Les nombre d'onde de variant γ_{8a} de 1600 (Ce^{4+}) à 1606 cm^{-1} (Zr^{4+}) montrent que la force de l'acidité de Lewis suit l'ordre $\text{CeO}_2 < \text{CZ} < \text{ZrO}_2$ sur la série FSP.

4.4.2.2 Quantification des sites : TPD de NH_3

La TPD de NH_3 permet de caractériser la quantité de sites acide et leur force sur les oxydes [62][66].

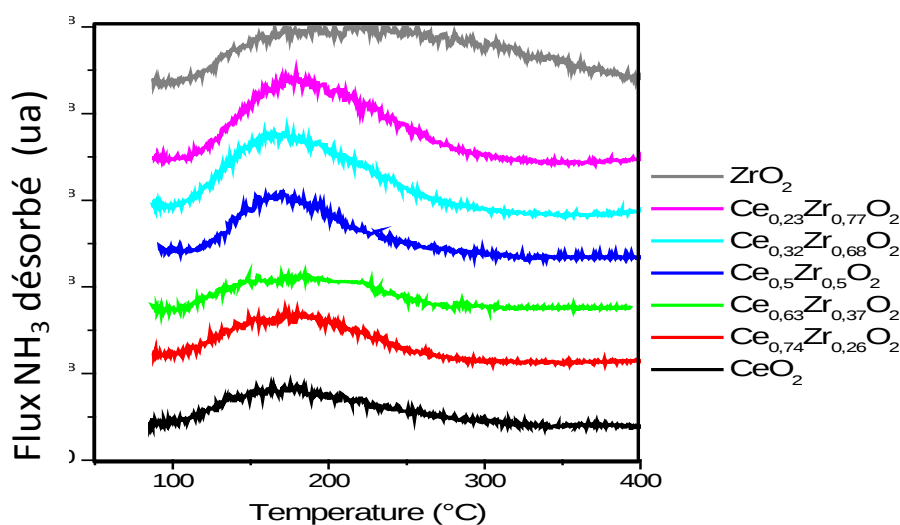


Figure 4-42 : TPD de NH_3 sur la série FSP en fonction de la composition x

La Figure 4-42 (A) montre les TPD de NH_3 obtenues sur la série FSP. Un seul pic est observé centré à 175°C. Aucun pic n'est présent au-delà de 400°C, ce qui serait caractéristique de sites acides forts. La cérine présente une acidité faible et peu marquée par ce pic. Le profil TPD de la zircone peut être compliqué par le fait que 2 phases tétragonale et monoclinique coexistent et que l'acidité de ces 2 phases peut être différente de par la structure cristalline.

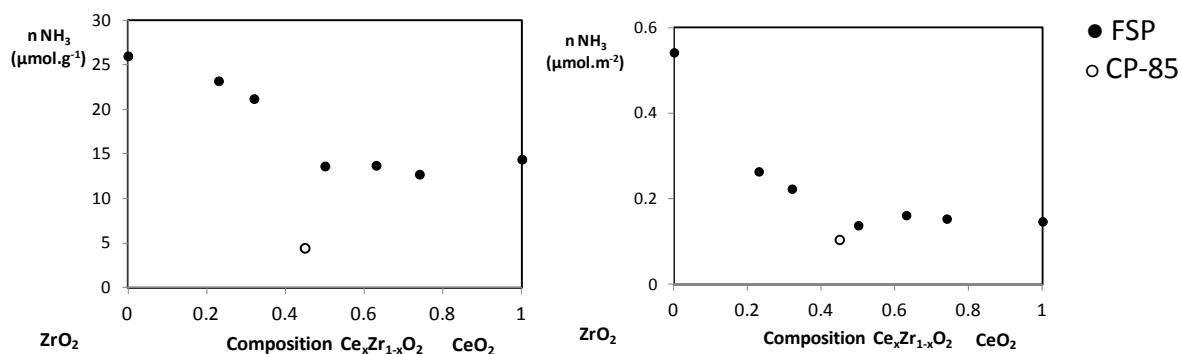


Figure 4-43 : Quantité totale de sites acides sondée par NH_3 (A) par unité de masse (B) par unité de surface

La quantité totale de sites acides a été calculée en intégrant le flux molaire de NH_3 désorbé par TPD en fonction du temps. Le nombre total de site acides est assimilé à la quantité totale de NH_3 adsorbé et est présentée en Figure 4-43 par unité de masse et par unité de surface. La quantité totale de sites acides augmente avec la quantité de zirconium présente dans la solution solide tant que $x < 0.5$: l'insertion du ZrO_2 fait augmenter l'acidité de façon significative. La différence est plus marquée lorsque l'on évalue la densité de sites acide par unité de surface. Du côté des solutions solides riches en zirconium, tous les catalyseurs avec une composition supérieure à $x = 0.5$, présentent une acidité totale constante.

La densité de sites acides sur CP-85 à $x = 0.45$ (○) est proche de la densité de FSP à $x = 0.5$ (●).

L'adsorption de pyridine montre que tous les catalyseurs possèdent essentiellement des sites acides de Lewis. L'acidité de Lewis diminue avec la quantité de cérium. Un épaulement présent sur FSP et non sur CP montre qu'il existe une différence dans la nature des sites de Lewis entre FSP et CP. A iso composition le FSP $x = 0.5$ affiche un seul site de Lewis alors que les CP-50 CP-85 $x = 0.45$ présentent deux sites de Lewis légèrement différents attribués à Zr^{4+} et Ce^{4+} .

La densité de site acide totale sondée par NH_3 augmente significativement du côté des CZ riche en zirconium ($x < 0.5$).

4.4.3 Caractérisation des sites basiques

Le CO_2 est un réactif dans la synthèse du DMC, et il peut également être utilisé comme molécule sonde pour caractériser les sites basiques (groupes hydroxyls, ou anions O^{2-}).

4.4.3.1 TPD de CO₂

Les profils de désorption du CO₂ présentés en Figure 4-44 montrent la présence de sites basiques de forces différentes, variant avec la composition molaire x. Ces profils peuvent être séparés en 3 zones présentées dans le Tableau 4-13

Tableau 4-13 : Sites basiques sondés par le CO₂ sur les CZ

Zone de température (°C)	Force d'adsorption	Origine	Type d'espèces de surface
30-250 (1)	Faible	groupe OH ⁻	OH- hydrogénocarbonates
250-500 (2)	Moyenne	groupe $M^{x+} \dots -O^{2-}$ (site basique de Lewis)	Carbonates pontés et bidentés
500-700 (3)	Forte	O ²⁻ , lacunes	Carbonate fortement liés ou Polydenté ou carbonates de cœur

Les TPD de CO₂ sont présentées pour FSP et CP-85 x=0.45 sont présentées ci-dessous.

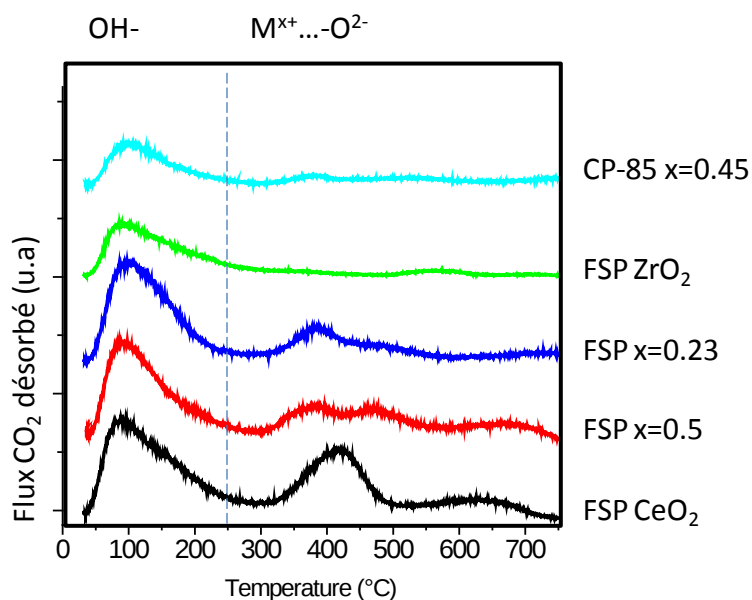


Figure 4-44 : TPD CO₂ sur la série FSP en fonction de la composition x, et CP-85 x=0.45

La zircone pure ne présente pas de sites forts ou intermédiaires. La cérine présente quelques sites acides forts, dans les mêmes proportions que les autres CZ, et surtout présente un grand nombre de sites de force intermédiaire. La présence de sites de force intermédiaires caractérisée par le CO₂ désorbé entre 250 et 500°C est également observée pour les CZ FSP.

En intégrant les courbes de la Figure 4-44, on peut calculer le nombre total de molécule de CO₂ adsorbées ainsi que le nombre de sites de force intermédiaire associé au pic vers 350-400°C (Figure 4-45). La valeur moyenne des sites sondée par CO₂ n'évolue pas beaucoup en fonction de la composition pour la série FSP.

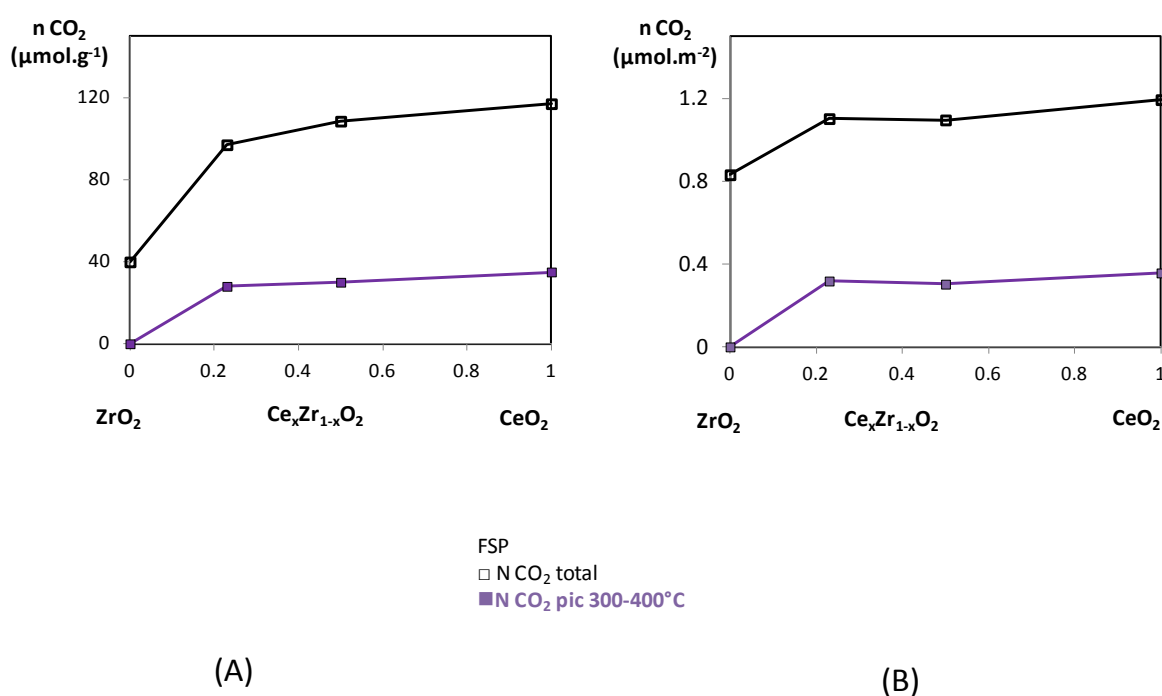


Figure 4-45 : Quantité de site basiques sondées par le CO₂ (A) par unité de masse ; (B) par unité de surface. Symbole vides : Quantité totale ; Symboles vides : Sites sondés par le CO₂ de force intermédiaire correspondant au pic entre 300 et 400°C, associé aux site de Lewis

Des travaux récents sur la cérine montrent qu'en fonction de la structure (octaèdre, cubes, bâton) et des plans cristallins (111), (100), (110), les états de coordination des cations de surface Ce⁴⁺ et des anions O²⁻ sont différents [67][68]. Ainsi les propriétés acido-basique de surface peuvent être affectées de façon importante par la structure et les traitements réducteurs, et notamment les sites de type de Lewis.

La TPD de CO₂ n'est pas une technique d'analyse assez sélective sur les CZ pour mesurer précisément les densités des différents sites basiques. Elle nous permet juste d'observer des

tendances en fonction de la composition ou de la méthode de synthèse, qui sont en accord avec les principaux résultats déjà observés. Sur ces méthodes, le temps de purge entre l'adsorption et la désorption a un impact important sur la quantité de CO_2 faiblement liée qui peut être éliminée en partie sous balayage inerte. Le prétraitement avant l'adsorption (température et choix d'un gaz inerte ou d' O_2) peut quant à lui modifier la coordination des paires acide-base de Lewis en réduisant la surface des CZ.

La TPD de CO_2 est plus adaptée à la caractérisation de CZ dont la surface a été chimiquement modifiée par exemple par l'ajout d'un métal de transition ou de sulfates [69]. Les résultats obtenus sont dans ces exemples beaucoup plus contrastés et différenciés.

4.4.3.2 Isothermes de CO_2

Des isothermes d'adsorption du CO_2 par volumétrie statique à 20°C ont été réalisées sur l'instrument Belsorp max. Au préalable la CZ est désorbée à 250°C sous vide pendant 4h.

Les isothermes mesurées sur la série FSP sont toutes identique indifféremment de la composition, sauf pour ZrO_2 qui adsorbe moins de CO_2 . Ces résultats rejoignent ceux obtenus par TPD ou l'on n'observe pas de différences sur la quantité totale de CO_2 désorbée, sauf pour la ZrO_2 .

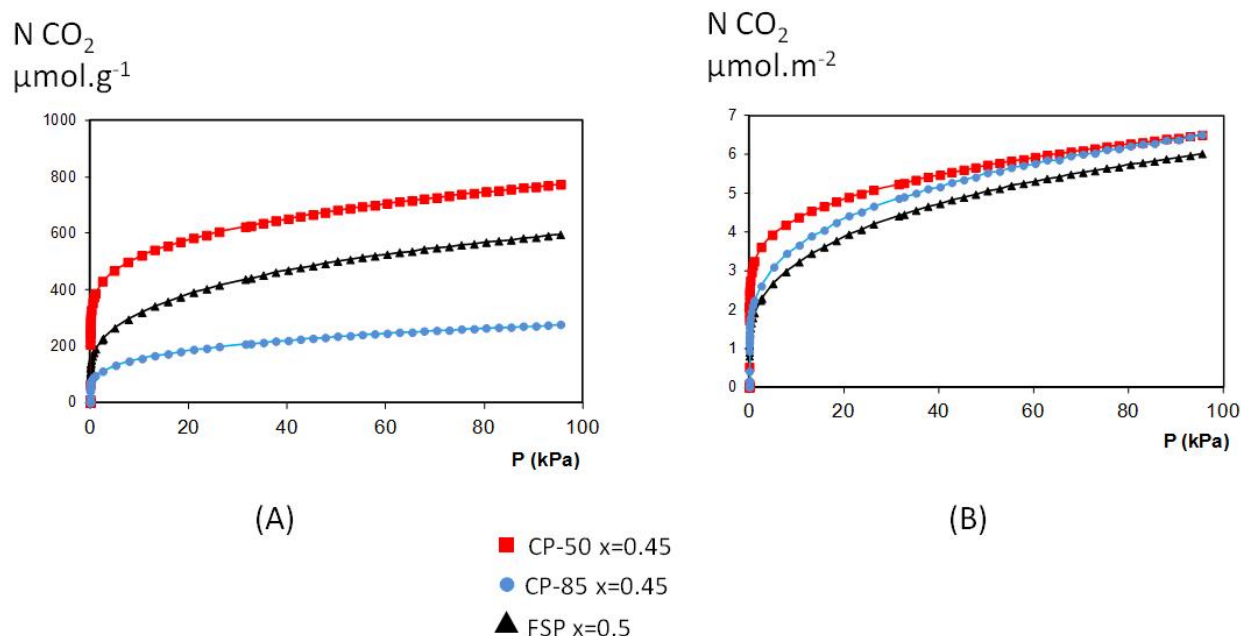


Figure 4-46 : Isothermes d'adsorption du CO_2 à isocomposition à 20°C à 100 kPa (A) par unité de masse (B) par unité de surface

Par contre à isocomposition les catalyseurs FSP $x=0.5$ et CP-50, CP-85 $x=0.45$ présentent des différences. Etant donné que leur structure poreuse et leur surface spécifique sont différentes, nous présentons les isothermes en $\mu\text{mol.g}^{-1}$ et $\mu\text{mol.m}^{-2}$. La Figure 4-46 montre que les quantités adsorbées à 100 kPa (mol.g^{-1}) sont différentes. La texture et la surface spécifique les CZ expliquent ce résultat : ramenée par unité de surface à 100 kPa la quantité de CO_2 en $\mu\text{mol.m}^{-2}$ est proche pour les trois catalyseurs. Les ordres de grandeurs observés à 100 kPa sont proches des valeurs rapportées dans la littérature : dans [27] les auteurs rapportent une densité de CO_2 de $4.5 \mu\text{mol.m}^{-2}$ mesurée par isotherme à 1 bar sur une CZ 4% $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ mésoporeuse de surface $150\text{m}^2.\text{g}^{-1}$. La densité à 1 bar de $6.5 \mu\text{mol CO}_2.\text{m}^{-2}$ que nous obtenons est bien inférieure au recouvrement monocouche. Celui-ci a été évalué à $8.3 \mu\text{mol.m}^{-2}$ sur un film de cérine (1 0 0) oxydée et à $12.6 \mu\text{mol.m}^{-2}$ sur la même surface réduite [70].

Nous examinons la zone de pression inférieure à 1 kPa pour laquelle ce sont les premières molécules de CO_2 qui s'adsorbent.

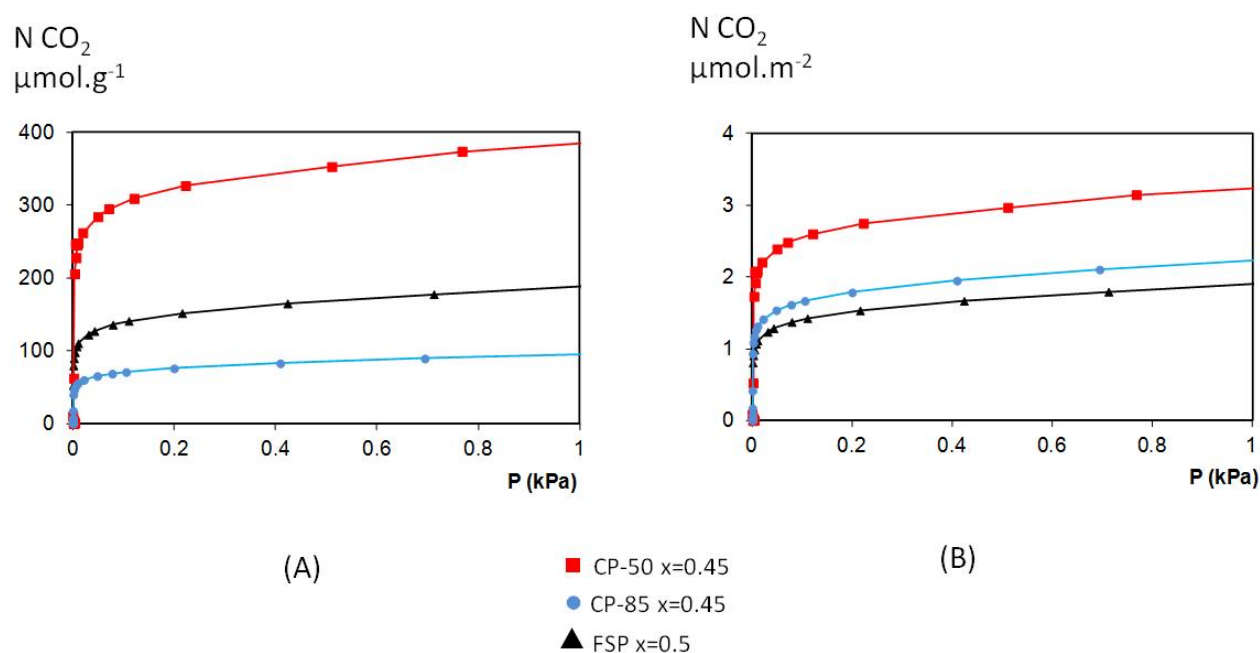


Figure 4-47 : Isothermes d'adsorption du CO_2 à isocomposition à 20°C à (zoom de Figure 4-46.)

La densité de CO_2 suit l'ordre $\text{FSP} < \text{CP-85} < \text{CP-50}$. Il y a un facteur 2 d'écart entre le CP-50 et le FSP-50.

Des paramètres comme la stabilité de la surface, l'état réduit ou oxydé, le type de carbonate donnent lieu à des interprétations très différentes sur la configuration du CO₂ adsorbé sur la cérine. Une tendance générale rapporte que les carbonates les plus stables et les plus fortement adsorbés se situent sur les lacunes d'oxygène [71][72], tandis que l'adsorption de carbonaté bidenté et tridenté requiert un site anionique et un site cationique [70].

Le traitement à haute température des CZ supprime les défauts d'oxygène. Ceci s'applique également à la méthode par pyrolyse de flamme [73], qui produit des catalyseurs à haute surface spécifique résistant au frittage, mais dont certaines propriétés les rapprochent davantage des céramiques frittées pour application SOFC. Stark démontre dans [74] que les CZ préparées par pyrolyse de flamme possèdent moins de défauts cristallins que les CZ coprécipitées. Il met en évidence une OSC plus élevée sur des CP que sur des FSP à composition et surface spécifique identiques et explique cette différence par le fait que la méthode FSP produit des matériaux hautement cristallins avec peu de défauts (cf Microscopie à transmission) , identiques à des CZ frittées à haute température.

La densité de CO₂ adsorbée suit l'ordre FSP<CP-85<CP-50 inversement proportionnel à l'activité

4.4.4 Adsorption du méthanol

L'adsorption du méthanol sur nos catalyseurs présente un double intérêt : c'est un réactif dans la synthèse du DMC, et également une sonde qui compense les coordinations insaturées des cations de surface et peut être utilisée pour étudier l'arrangement local des cations. L'adsorption du méthanol suivie par spectroscopie permet ainsi d'obtenir des informations sur la composition de la surface.

4.4.4.1 Adsorption du méthanol sur les CZ suivie par DRIFT

L'adsorption du méthanol sur les cérine-zircone a fait l'objet d'étude infrarouge en transmission [64][54][75]. Il a été montré que cette adsorption à température ambiante peut être associative ou dissociative sur la cérine. La dissociation nécessite une paire de site acide/base de Lewis, c'est-à-dire un cation et un anion.

Des études avec du méthanol marqué $\text{CH}_3\text{O}^{18}\text{H}$ ont montré que seul les espèces CH_3O^{18} sont formées lors de la dissociation, qui se produit donc par la rupture de la liaison O-H du méthanol [76].

Les espèces méthoxides homologues aux espèces hydroxyls présentées plus haut sont identifiées en Figure 4-48.

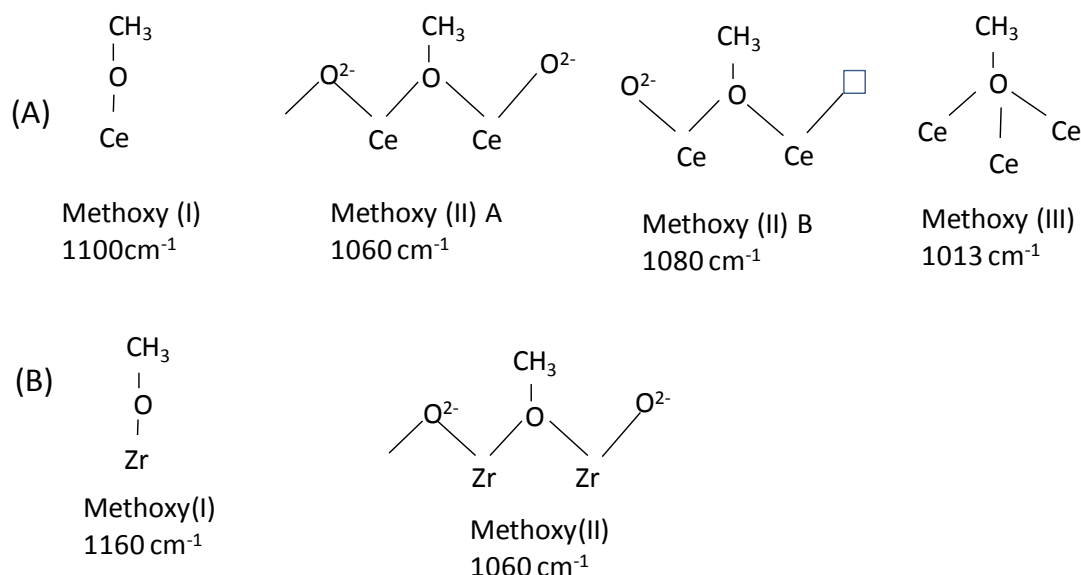


Figure 4-48 : Espèces méthoxides adsorbées (A) sur Ce et (B) sur Zr et fréquences infrarouges associées d'après [64][54][75]

Les techniques utilisées dans cette étude ne permettent pas d'avoir accès à une mesure quantitative d'espèces méthoxides différenciées en fonction de leur nature (I ou II) et du cation auquel elles sont liées.

La formation de ces espèces méthoxides dépend de l'état de la surface de l'oxyde (réduit ou oxyde) et de la coordinence des cations. La formation des différentes espèces méthoxide sur la cérine par ajout de MeOH est présenté en Figure 4-49.

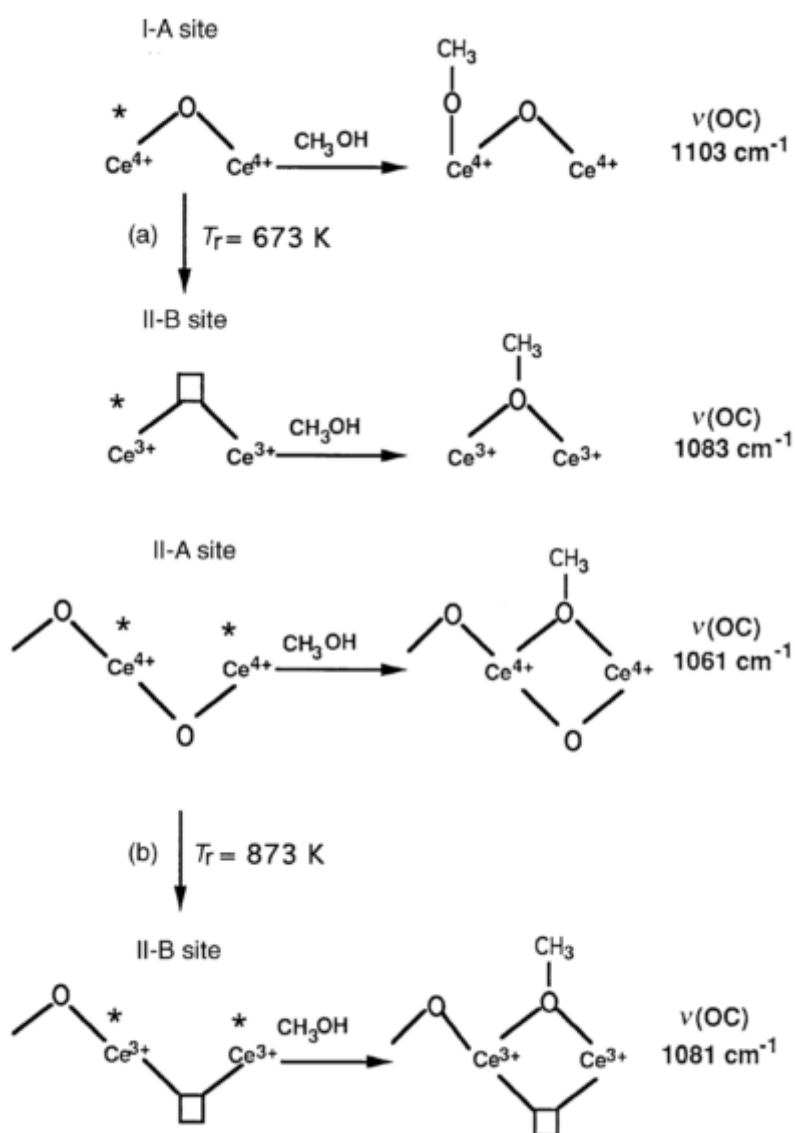


Figure 4-49 : Transformation des sites de la cérine avec la réduction (★) cation de surface de coordinence insaturé ; □ lacune d'oxygène d'après [53]

L'adsorption de MeOH à 100°C a été observée par infra rouge en utilisant une cellule DRIFT. La concentration en MeOH dans le flux est de 5% mol. Les spectres sont pris à l'état stationnaire avec une résolution de 2cm⁻¹.

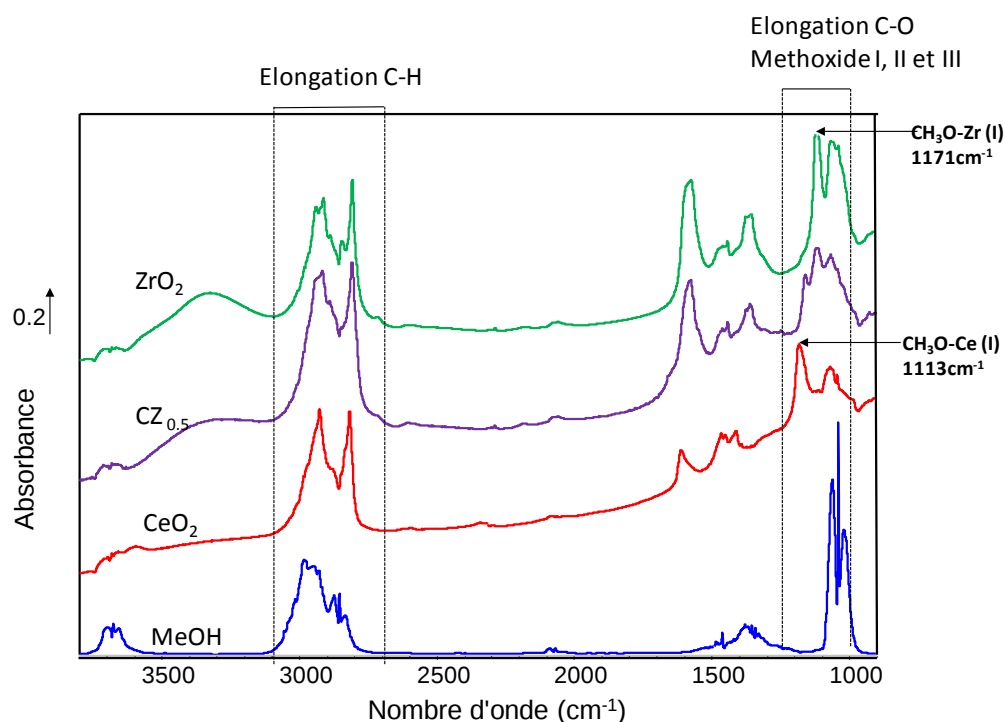


Figure 4-50 : DRIFTS de CeO₂, CZ_{0.5} et ZrO₂ FSP à 100°C sous 5% vol MeOH, et spectre du méthanol gazeux

La Figure 4-50 montre que le spectre en phase gaz du MeOH provoque une interférence dans les zones d'élongation des C-H et des C-O. La contribution gazeuse du méthanol, bien que minime, est présente sur les spectres des FSP CeO₂, ZrO₂, et CZ_{0.5} à 100°C. Le mode opératoire de la cellule DRIFT sous flux fait qu'il est complexe de soustraire précisément le signal de la phase gaz.

Nous exploitons donc la région entre 1100 et 1200 cm⁻¹, dépourvue d'interférence qui contient les bandes relatives aux méthoxides (I). Les espèces méthoxides I adsorbées sur Ce (1113 cm⁻¹ sur CeO₂) ou Zr (1171cm⁻¹ sur ZrO₂) sont bien identifiables. Le spectre de l'oxyde mixte CZ_{0.5} intermédiaire présente les deux espèces CH₃O-Ce(I) à 1111 cm⁻¹ et CH₃O-Zr(I) à 1153 cm⁻¹.

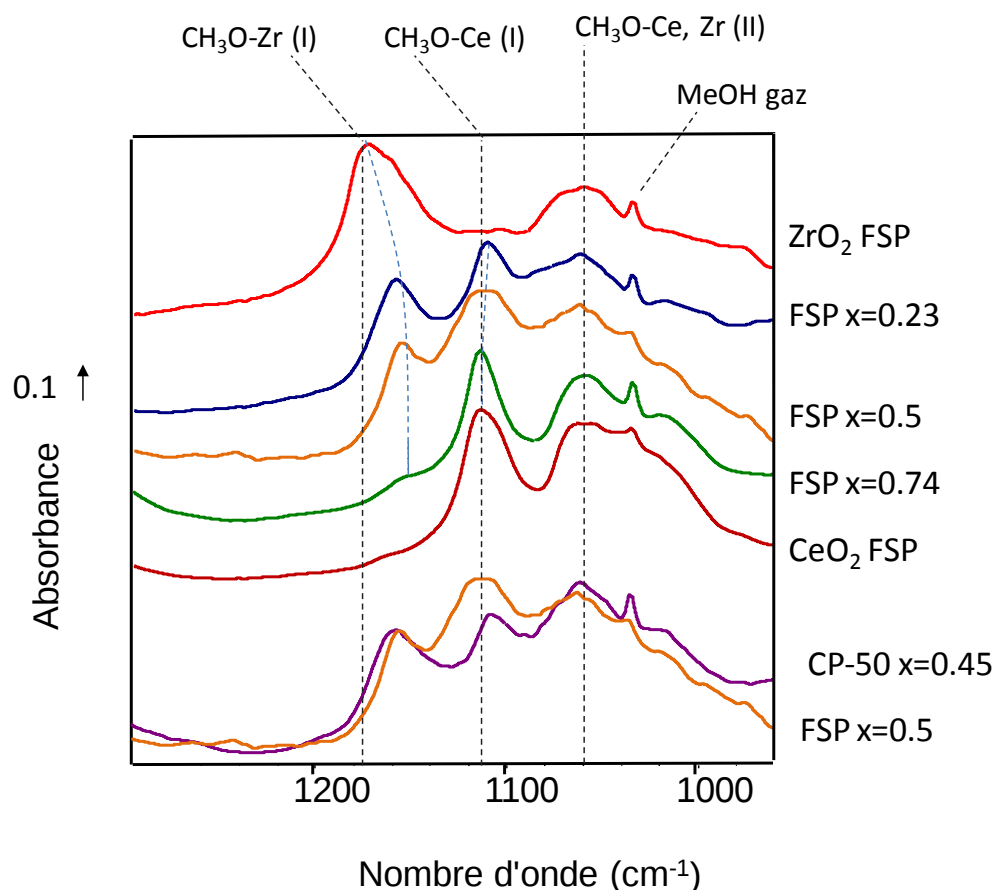


Figure 4-51 : DRIFTS de CZ sous MeOH à 100°C

La Figure 4-51 (A) montre l'évolution des espèces méthoxides I en fonction de la composition x sur la série FSP. Contrairement à l'infrarouge en transmission sous vide, le DRIFT ne permet pas de faire des mesures quantitatives sur les espèces de surface. Cependant le coefficient d'extinction molaire de $\text{CH}_3\text{O-Ce (I)}$ et $\text{CH}_3\text{O-Zr(I)}$ a été mesuré comme étant le même ($\epsilon=6.9 \text{ mol}^{-1}$), ce qui permet de comparer de façon semi quantitative les quantités de méthoxides I présentes, matérialisés par les bandes à vers 1150cm^{-1} sur Zr^{4+} et 1100cm^{-1} sur Ce^{4+} .

A isocomposition, la bande des $\text{CH}_3\text{O(I)}$ sur Ce est beaucoup plus importante sur la CZ FSP que sur la CZ CP-50, alors que la bande des $\text{CH}_3\text{O(I)}$ sur Zr est équivalente. **On peut supposer que la densité cationique de sites Ce^{4+} sondée par le méthanol est plus importante sur le FSP.**

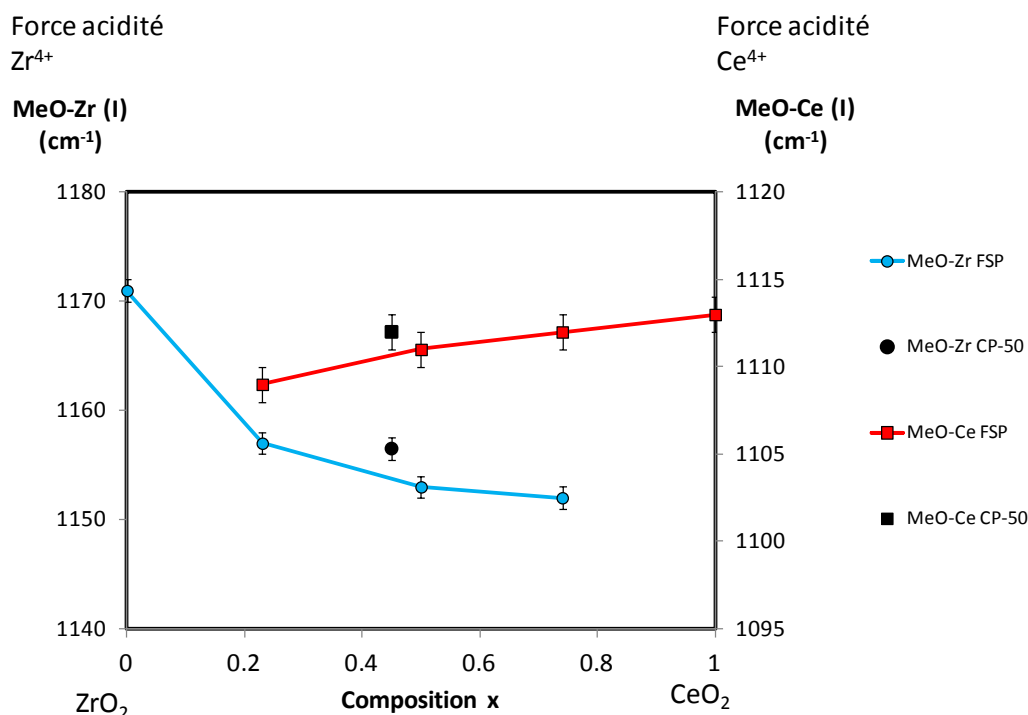


Figure 4-52 : Evolution de la fréquence des bandes associées aux méthoxides de types I (■) MeO-Ce et (●) CH₃O-Zr

En Figure 4-52 nous portons la fréquence des espèces méthoxides (I) MeO liées aux cations Ce⁴⁺ et Zr⁴⁺ en fonction de la fraction de cérium x. Ces fréquences ont été relevées sur les spectres présentés en Figure 4-51. La fréquence est considérée comme un indicateur de l'acidité du cation. Une décroissance de la fréquence indique une diminution de l'acidité de Lewis. Nos résultats DRIFT confirment les observations de [77]. L'acidité de Lewis de Zr⁴⁺ dans un oxyde mixte CZ est respectivement plus faible que celle de l'oxyde pure ZrO₂, à cause de la présence de cation Ce⁴⁺ voisins. Inversement l'acidité de Ce⁴⁺ dans un oxyde mixte est inférieure à l'acidité de Ce⁴⁺ dans la cérine pure. Ces propriétés ne font que la densité totale de sites de Lewis de force acide intermédiaire entre Ce⁴⁺ et Zr⁴⁺ est maximale à une composition proche de x=0.5.

4.4.4.2 Isothermes d'adsorption du méthanol

Similairement à ce qui a été réalisé pour le CO₂, nous avons mesuré l'adsorption du méthanol à 20°C sur les CZ par volumétrie. Au préalable la CZ est désorbée à 250°C sous vide pendant 4h. Le MeOH est délivré par un réservoir maintenu à 40°C.

Les isothermes mesurées vont jusqu'à 12 kPa qui est la pression de vapeur saturante du méthanol à 20°C. Nous considérons uniquement la première partie de l'isotherme comme significative (adsorption monocouche) pour P<0.1kPa pour mesurer quantitativement la quantité d'espèces méthoxides adsorbées à la surface des CZ.

En effet, dans la zone de pression étudiée, le recouvrement de la surface par le méthanol est proche de la monocouche. Les valeurs de la littérature compilée par Binet et al. donne une surface de 0.22 nm^2 (déviations 0.045 nm^2) pour une molécule de méthanol adsorbée [53]. Le FSP présente une valeur de $800 \mu\text{mol.g}^{-1}$ à 1 kPa (Figure 4-53 A), et nous retrouvons par le calcul une surface de $105 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ (valeur réelle $99 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) compatible avec l'hypothèse de la monocouche

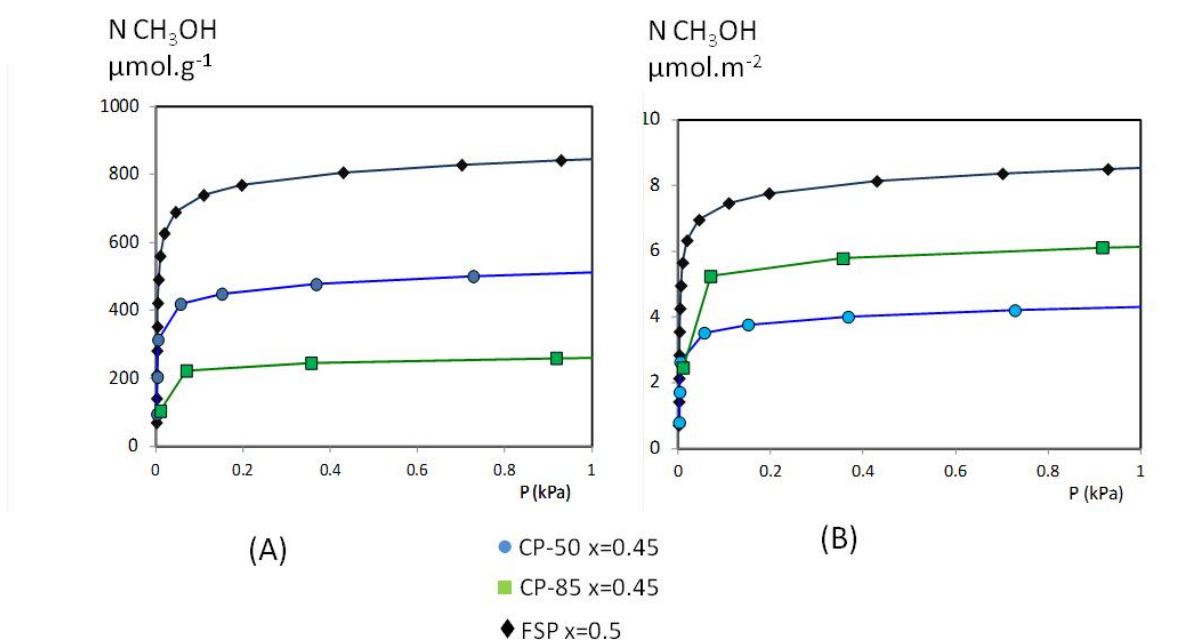


Figure 4-53 : Isothermes d'adsorption du MeOH à 20 °C à isocomposition (A) par unité de masse (B) par unité de surface (CP : $x=0.45$; FSP : $x=0.5$)

A isocomposition, nous observons des différences marquées. Le FSP est le catalyseur qui adsorbe le plus de méthanol par unité de masse.

Les résultats sont également présentés en mol.m^{-2} car ces catalyseurs possèdent des surfaces spécifiques et des structures poreuses différentes. Le FSP possède une densité de méthoxides bien supérieure aux autres catalyseurs. Contrairement aux résultats obtenus avec l'adsorption d'eau qui est proportionnelle à la surface spécifique, **nous relevons ici une véritable différence sur l'affinité MeOH-CZ en fonction de la méthode de préparation, à composition fixée**. La densité des méthoxides $\text{CP-50} < \text{CP-85} < \text{FSP}$ suit l'ordre de l'activité catalytique

Cette densité de $4 \mu\text{mol.g}^{-1}$ (CP-50) à $8 \mu\text{mol.g}^{-1}$ (FSP) est comparable à ce qui a été mesuré par adsorption infra rouge sous vide dans [8][54]. Les auteurs rapportent une densité de méthoxides pour une CZ à $100 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ de composition $x=0.5$. Le même ordre de grandeur est proposé dans une étude d'adsorption [78] réalisée sur une surface de cérine (1 1 1) où la densité de méthoxides est de $6 \mu\text{mol.m}^{-2}$ sur la surface oxydée surface et de $11 \mu\text{mol.m}^{-2}$ sur la surface réduite. Les différentes études réalisées sur ces surfaces de cérine modèles donnent des résultats contradictoires qui ne permettent pas de proposer un consensus [79][80][81]. Ceci démontre

que le méthanol a une réactivité très différente selon la stabilité du plan cristallin et de l'état réduit ou oxydé de la surface, et que l'interprétation des résultats reste complexe.

La densité de cérium de surface usuellement calculée sur des surfaces modèles est de 7.9, 6.8 et 4.8nm^{-2} sur respectivement $\text{CeO}_2(1\ 1\ 1)$, $(1\ 0\ 0)$ $(1\ 1\ 0)$ [78]. Ces différences sont à relier à des réactivités de méthanol très diverses selon le plan.

A isocomposition, les isothermes d'adsorption de MeOH en dessous d'une monocouche suggèrent que la quantité de méthoxides adsorbée par m^2 suit l'ordre $\text{FSP} > \text{CP-85} > \text{CP-50}$.

A isocomposition, nous observons davantage l'espèce MeO(I)-Ce sur FSP que sur CP-50 en DRIFT, ce qui est cohérent avec l'observation d'hydroxyls de type I uniquement sur Ce sur FSP.

Les mesures DRIFT d'adsorption du méthanol montrent de façon quantitative que la quantité de cations de surface de coordinance insaturée Ce^{4+} sondée par le méthanol est supérieure sur le FSP au CP.

En tant que molécule sonde le méthanol donne d'importantes informations sur les différences de coordinance de surface des cations. Mais ceci illustre également la grande sensibilité du MeOH à la structure de la surface en tant que réactif dans la synthèse du DMC.

4.5 Discussion : corrélation structure – activité

Nous allons relier l'activité aux informations obtenues par les caractérisations pour cibler quels sont les paramètres qui ont une action sur l'activité catalytique. La difficulté d'établir un lien structure –activité provient du fait que les propriétés structurales et morphologiques du catalyseur ne varient pas indépendamment les unes des autres.

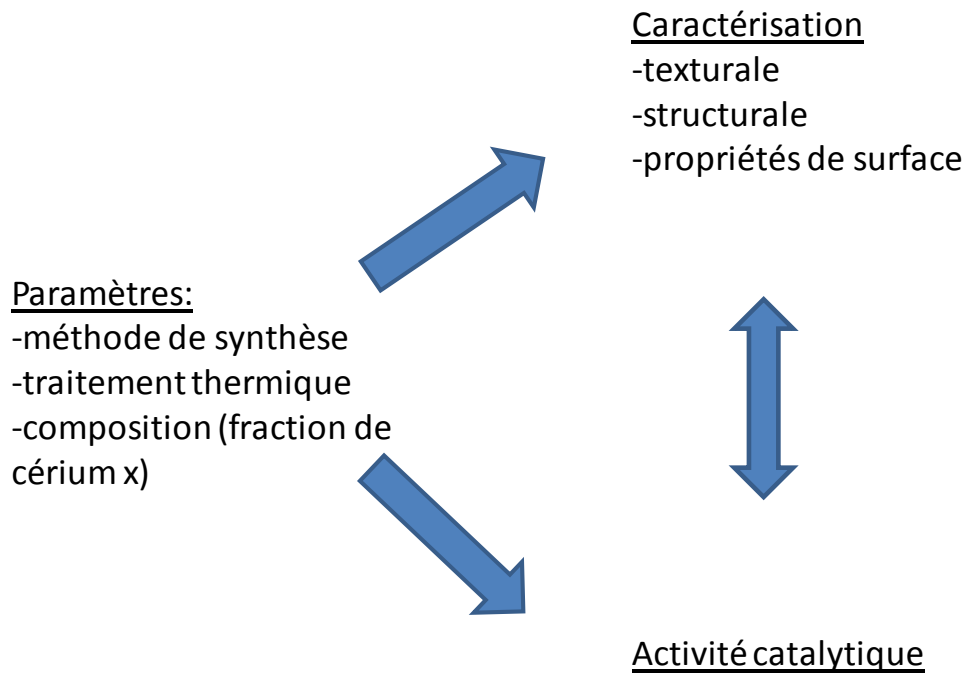


Figure 4-54 : lien structure –activité

4.5.1 Synthèse des résultats de caractérisation

Nous rappelons ici les principales conclusions des caractérisations sur les CZ.

Tableau 4-14: Conclusions majeures des caractérisations

Technique analytique	Sites, structure ou espèce caractérisés	Conclusion
MET	Plans cristallins et morphologie	Les FSP sont des octaèdres avec des surfaces lisses bien définies. Les plans cristallins sont indépendants et non connectés entre eux par des phases amorphes. Les CP présentent des cristallites aux formes moins bien définies, agglomérées et reliées par des ponts de frittage.
DRX	Phase, structure cristalline	Les CZ sont des solutions solides avec des tailles de cristallite comparables entre CP-50 et FSP, comprises entre 5 et 10nm. Les CP-70 et CP-85 présentent un frittage dû à la température de traitement thermique, qui est bien limité par la présence de zirconium qui stabilise thermiquement l'oxyde mixte. Le frittage intervient pour des compositions $x < 0.2$ ou $x > 0.9$
Isothermes N ₂	Porosité	La porosité des FSP provient de l'espace inter particulaire. Les CP sont des matériaux méso poreux agglomérés. CP-50 et FSP ont des surfaces spécifiques comparables.
XPS	Rapport Ce/Zr	Composition sondée par XPS identique à celle donnée par les analyses ICP pour tous les catalyseurs.
Spectroscopie RAMAN	Liaisons M-O, Défauts d'oxygène	Les FSP présentent des impuretés lanthanides Les plus faibles fréquences du pic fluorite des FSP sont dues à un relâchement de la maille par rapport aux CP-85 L'augmentation de la température de traitement thermique sur les CP favorise la cristallisation et l'homogénéité et supprime les défauts
Pyridine en spectrométrie infrarouge transmission	Site acides	Acidité de Lewis observée pour toutes les CZ. A isocomposition, le site de Lewis CP-50, -85 présente une structure plus hétérogène que le FSP.
DRIFT sous inerte	Nature des hydroxyls	-OH-Ce(II), OH-Zr(II) sur CP-50 -Uniquement OH-Ce(II) sur FSP
Adsorption de CH ₃ OH à 100°C en DRIFT	Natures des méthoxides: type I ou II, sur Ce ou sur Zr	Différence de coordinence marquée des cations entre FSP et CP A isocomposition, on observe davantage de MeO(II) –Ce sur FSP que sur CP-50
Isothermes MeOH à 0.1 kPa	Densité de méthoxides en dessous de la couche monomoléculaire	La densité de méthoxides en mol.m ⁻² suit l'ordre CP-50<CP-85<FSP à isocomposition (même ordre que l'activité)
Isothermes CO ₂ à 1 kPa	Densité de CO ₂ adsorbé en dessous de la couche monomoléculaire	La densité de CO ₂ adsorbée en mol .m ⁻² suit l'ordre CP-50>CP-85>FSP à isocomposition (inverse de l'activité)

4.5.2 Une activité proportionnelle à la surface spécifique ?

Pour des compositions fixées x (0.32, 0.5, 0.74) de CZ, l'activité par unité de surface a été représentée en fonction de la surface spécifique et de la composition sur la

Figure 4-55. Les températures de traitement thermique appliquées aux catalyseurs coprécipités ainsi que la méthode FSP permettent de faire varier la surface spécifique à teneur en cérium x fixée. L'activité n'est pas liée à des surfaces spécifiques élevées, les méthodes de synthèse (CP ou FSP) semblent avoir un effet plus déterminant, et la température de traitement thermique également dans le cas des catalyseurs préparés par CP.

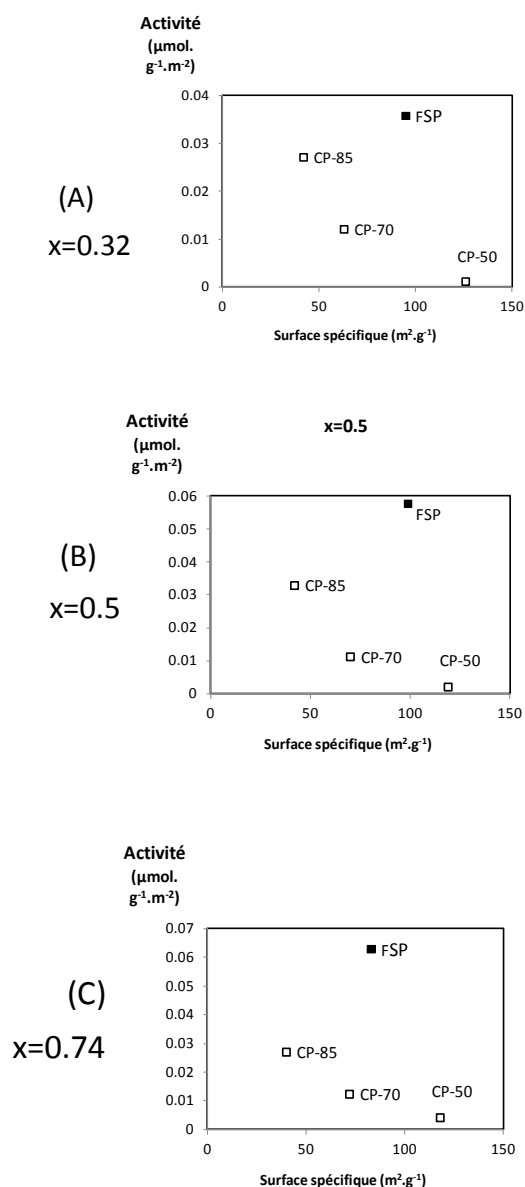


Figure 4-55 Activité en fonction de la surface spécifique à isocomposition x (0.32, 0.5 et 0.74) pour CP-50, 70, 85 et FSP.

Tomishige a également observé qu'il n'y avait pas de lien entre la surface spécifique et l'activité sur des zircons dont la surface varie entre 20 et 300 m².g⁻¹ [84]. Dans le cas d'un oxyde mixte Ce_{0.2}Zr_{0.8}O₂, il observe une augmentation de l'activité avec une chute de la surface spécifique obtenue par des traitements thermiques à différentes températures [85], similairement à ce que nous observons sur la Figure 4-55 à x=0.32. Par contre ce même auteur observe une liaison directe entre la surface spécifique et l'activité sur des cérites calcinées à 873K et au delà [86]. D'autres auteurs ont également étudié l'activité de Ce_{0.07}Zr_{0.97}O₂ pour produire du DEC sans en extraire de lien avec la surface spécifique modifiée par frittage [87].

La modification de la surface spécifique par frittage sur CP induit d'autres modifications structurales et morphologiques qui ont beaucoup plus d'impact sur l'activité que la surface spécifique, que nous allons examiner dans la section suivante. De même, à isocomposition, des méthodes de synthèse donnant des surfaces spécifiques équivalentes (CP, FSP) produisent des catalyseurs avec des activités très dispersées, probablement parce qu'au delà de la surface la structure est très différente.

La surface spécifique seule n'est donc pas un critère clé en ce qui concerne l'activité catalytique, à isocomposition.

4.5.3 Vers un compromis homogénéité-cristallinité sur la série CP

La température de traitement thermique a un impact sur les paramètres suivants, à isocomposition : taille de cristallite, surface spécifique, homogénéité de la solution solide, séparation des phases cristallines, plans cristallins.

L'activité en cloche vs la température de traitement thermique pour un catalyseur coprécipité de composition x=0.45 (Figure 4-56) s'explique par la compétition de ces paramètres structuraux et morphologiques favorables ou défavorables à l'activité, qui sont modifiés par la température de traitement thermique.

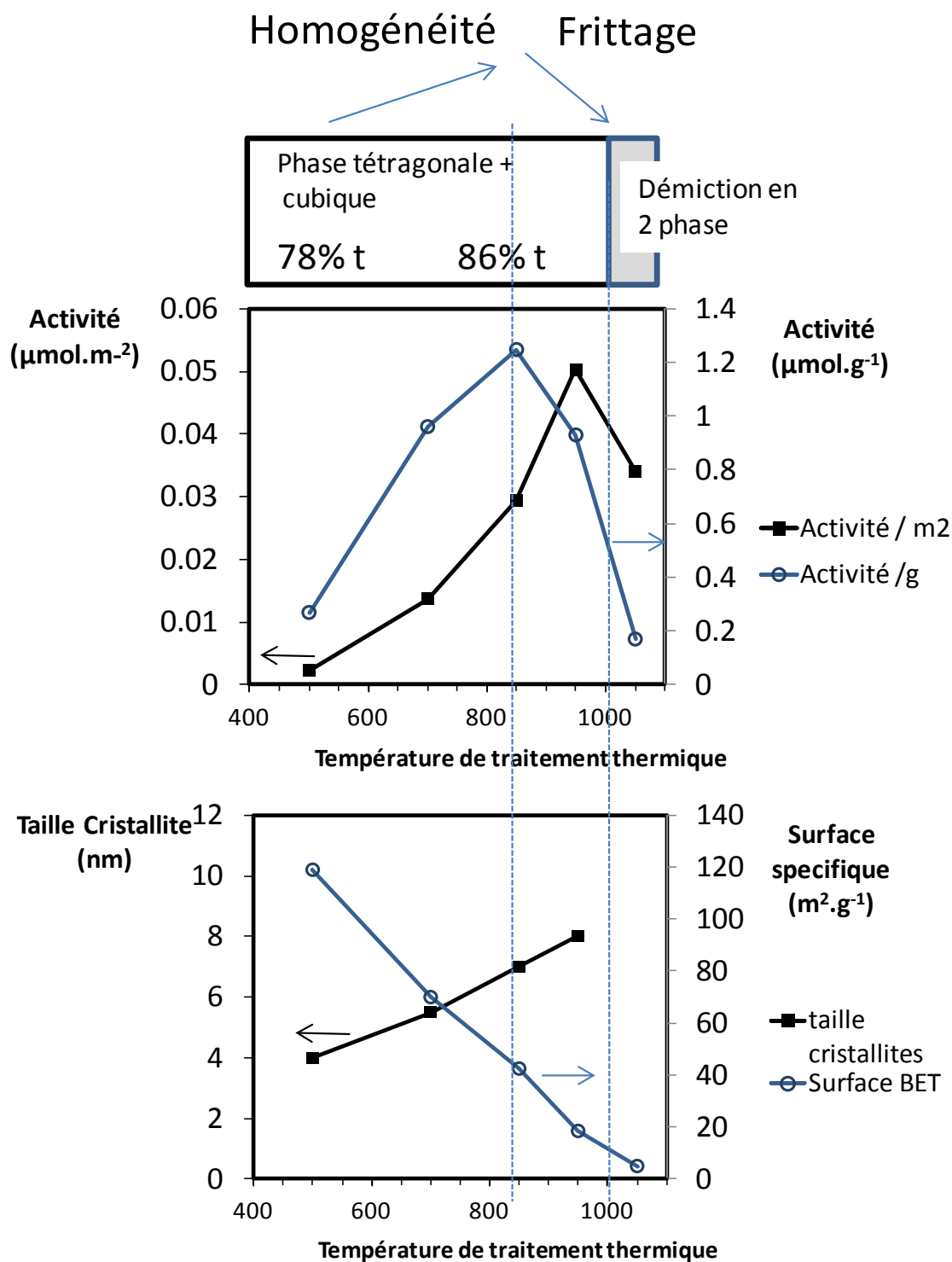


Figure 4-56 : Activité et structure cristalline (taille de cristallite, surface spécifique, phase) corrélées en fonction de la température de traitement thermique pour CP $x=0.45$

-Entre 500 et 850°C, la température de traitement thermique a un effet positif sur l'activité. La hausse de l'activité entre CP-50 et CP-85 peut être expliquée par une meilleure homogénéité de la solution solide à l'échelle nanométrique, due à une température de traitement thermique plus élevée qui favorise davantage l'insertion du zirconium dans la maille cristalline [88][89]. Le

déplacement du pic principal observé en spectroscopie Raman vers de plus hautes fréquences lorsque la température de traitement thermique augmente indique une contrainte plus importante de la maille (raccourcissement des liaisons M-O) résultant d'une meilleure insertion du zirconium dans la solution solide [90]. Ceci s'accompagne de la suppression des défauts dans la structure. La chute de surface spécifique et l'augmentation de la taille de cristallites de 4 à 7nm entre 500 et 850°C ne sont pas suffisantes pour dégrader l'activité : à cette composition intermédiaire, les effets du frittage sont retardés par l'insertion du zirconium dans la cérite [91] [92].

-Entre 850 et 950°C l'activité par unité de masse chute modérément : les effets du frittage commencent à dégrader l'activité. Néanmoins l'augmentation de taille de cristallite reste limitée à 8nm à 950°C.

-La faible activité du catalyseur calciné à 1050°C s'explique par une dégradation importante de l'homogénéité : démixtion en 2 phases l'une riche en cérium et l'autre riche en zirconium visible en DRX ainsi qu'une surface spécifique très faible (frittage) à 5m².g⁻¹. La taille de cristallites ne peut pas être évaluée par la méthode de Scherrer dans ce cas.

Pour une composition donnée de CZ coprécipitée, le pic d'activité est dû à un compromis entre l'homogénéité de la solution solide, la surface spécifique et la taille de cristallites.

La caractérisation de l'homogénéité d'une solution solide à l'échelle nanoscopique est difficile. Excepté le shift des pics en spectroscopie Raman vers de plus hautes fréquences, les autres techniques que nous avons utilisées (DRX, XPS) ne permettent pas d'identifier de différence à l'échelle nanométrique sur CP à x=0.45. Il peut exister des nanodomaines riches en cérium et en zirconium non caractérisables par les techniques classiques [13], qui forment un solide hétérogène à l'échelle nanoscopique. L'utilisation sondes spectroscopiques comme Eu³⁺ [36] ou bien le critère de frittage à 1000°C proposé par Kaspar [13] sont des pistes pour étudier ces nanodomaines.

4.5.4 Une corrélation entre l'acido-basicité totale et l'activité catalytique ?

En Figure 4-57 sont représentés la densité de NH₃ et de CO₂ désorbée par TPD en fonction de la composition x, ainsi que l'activité par unité de surface pour la série des catalyseurs FSP.

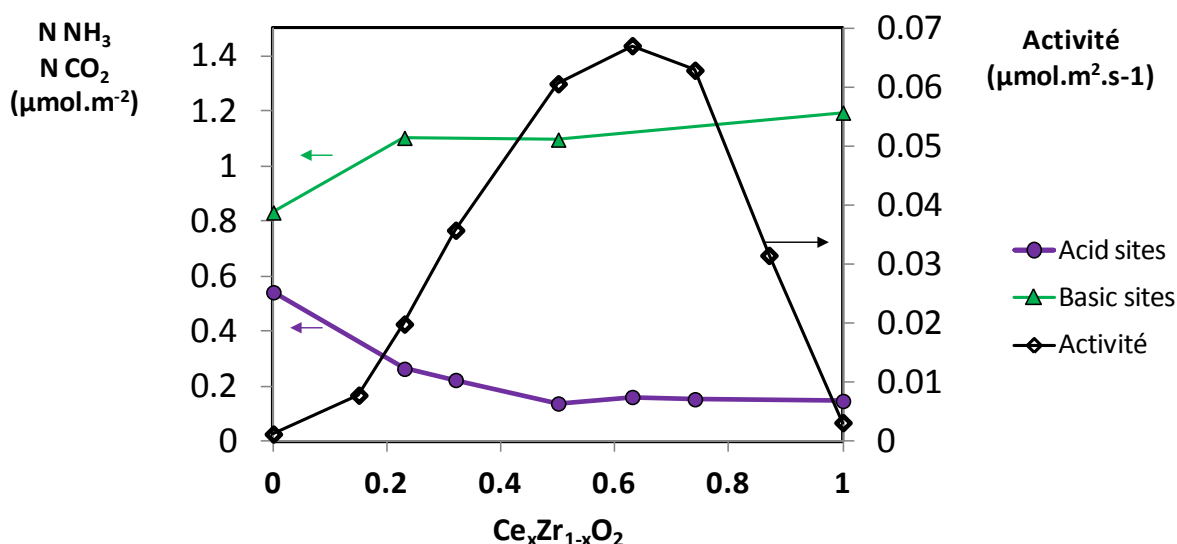


Figure 4-57 : Activité, acidité et basicité totale de la série FSP par unité de surface (acidité sondée par TPD-NH₃, basicité sondée par TPD-CO₂)

Nous n'observons pas de corrélation directe le nombre total de site acides et basiques mesurés par TPD-NH₃ et TPD-CO₂ et l'activité catalytique.

L'acidité et la basicité totale varient seulement pour des teneurs en zirconium élevées ($x < 0.3$), où l'activité catalytique est également faible.

Pour $0.4 < x < 0.8$, l'activité atteint les valeurs les plus élevées, ce qui peut être corrélé aux deux paliers pour la quantité totale de sites acides ou basiques. Mais pour $x > 0.8$ l'activité chute alors que la proportion de sites reste la même à partir de $x = 0.3$.

Ce résultat peut sembler contradictoire avec des références de la littérature qui établissent une relation directe entre l'acido basicité de catalyseur à base de cérium et l'activité de production du DMC ou du DEC [93], [94] [95].

Nous l'expliquons par le fait que ces techniques ne sondent pas l'acidité et la basicité de nos CZ de façon sélective. Dans notre cas les écarts observés entre catalyseurs sont faibles. Cette caractérisation n'est pas assez fine pour permettre de caractériser et différencier les sites sur les solutions solides de CZ. D'autres auteurs ont réalisé des caractérisations de l'acidité et de la basicité sur des CZ pour d'autres réactions par TPD [96] ou calorimétrie [97] [98] avec des molécules sondes NH₃ et CO₂. Les variations de densité de sites acides ou basiques mesurées en fonction de la composition sont inférieures à 20% pour une gamme de composition $0 < x < 1$. Cet écart n'est pas suffisamment important pour être significatif. Par exemple, la Figure 4-58 présente les chaleurs différentielles du NH₃ et du CO₂ sur des CZ mesurées par microcalorimétrie d'adsorption [97]. Nous ne distinguons pas de variation en fonction de la composition du catalyseur.

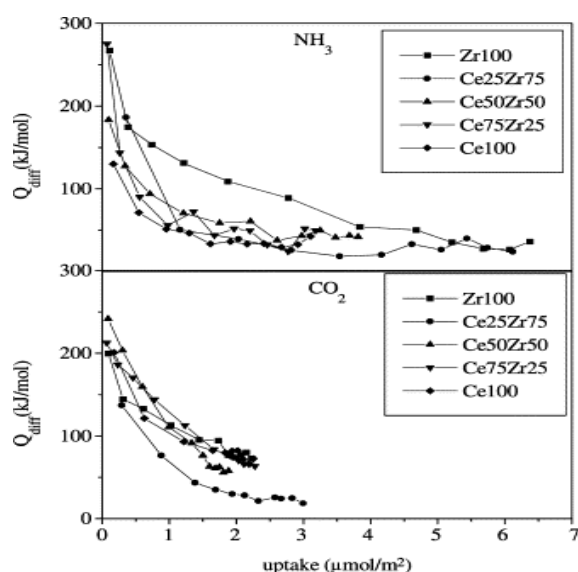


Figure 4-59 : Chaleurs différentielles Q_{diff} de NH_3 et de CO_2 mesurée par microcalorimétrie sur des CZ préparées par sol-gel d'après [97]

Il faut signaler que quand une modification chimique importante de la surface est réalisée, les mesures d'acido basicité par TPD sont des techniques adaptées. Des différences d'acidité et de basicité sont ainsi clairement observées sur des CZ imprégnées de métaux de transition [93] ou de polyoxométallate [94]. De telles modifications permettent d'établir une corrélation entre la quantité de sites acido-basique et l'activité catalytique de production du DMC dans [93], [94].

La structure des plans cristallins est également un paramètre qui peut modifier les propriétés acido-basique d'une CZ en fonction de l'orientation des plans et de la structure terminale des atomes de cérium, zirconium et oxygène (Figure 4-60). Plusieurs études [99] [100] portant sur des cérine synthétisées sous forme bâtonnet, cubes et octaèdres propose un lien direct entre la quantité totale de site acides et basiques par unité de masse et la quantité de DMC produit. Toutefois les auteurs négligent de préciser que les quantités de sites sont directement proportionnelles aux surfaces spécifiques qui varient de 2 à $49\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, et que la nature des sites acides et basique dépend de la structure du plan cristallin.

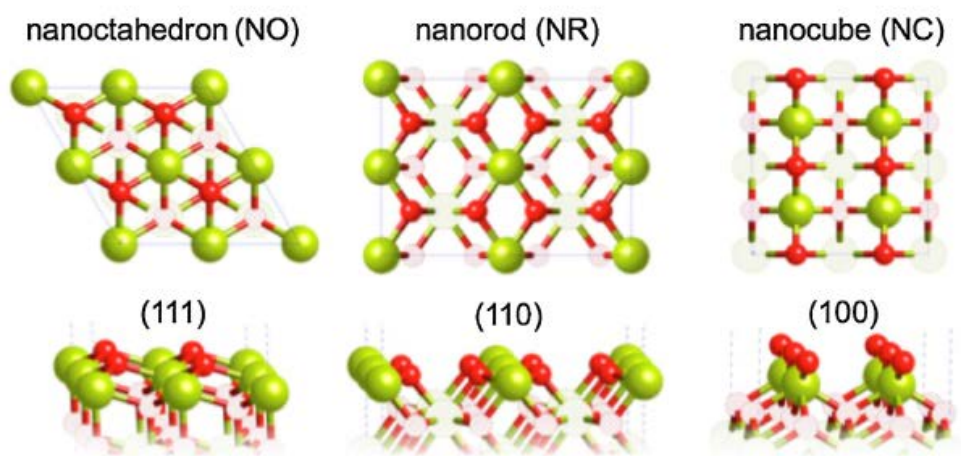


Figure 4-60 : Structure des nano octaèdres, nano barreaux et nanocubes (code couleur : O : rouge, ce : vert) d'après [82]

4.5.5 La densité d'hydroxyls

Nos mesures ont montré que la densité d'hydroxyls était globalement la même pour tous les catalyseurs pour une composition donnée. Cette densité englobe tous les types d'hydroxyls sans les différencier. **L'activité n'est pas corrélée à la densité totale d'hydroxyles** (Figure 4-61) La nature des hydroxyls révélée par infra –rouge est une piste plus pertinente qui sera discutée plus loin.

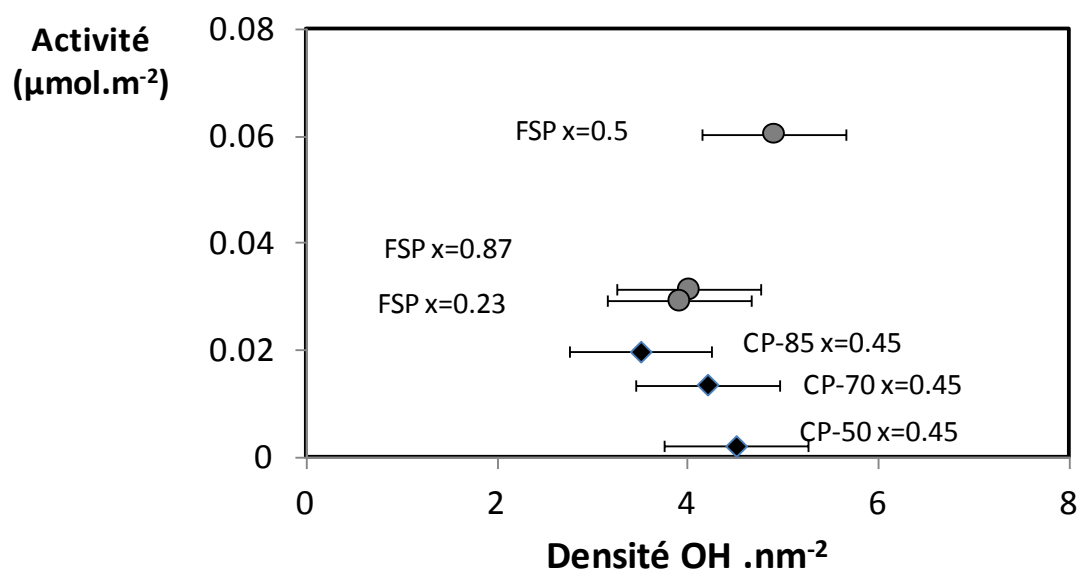


Figure 4-61: Activité vs densité d'hydroxyls mesurées par différence d'isothermes

4.5.6 Des oxydes purs toujours moins actifs que les oxydes mixtes

Les résultats du screening ont mis en évidence que le dopage de la cérine avec 1% de La, Nd par imprégnation ou FSP a un effet positif sur l'activité catalytique. Il est également reporté que le dopage de cérine avec de l'aluminium augmente sur l'activité catalytique dans la synthèse du DMC [101]. L'ajout d'un dopant trivalent à la cérine semble donc promouvoir l'activité.

Dans ce chapitre, nous observons également que l'insertion de zirconium (tétravalent) dans la cérine par coprécipitation ou par pyrolyse de flamme augmente considérablement l'activité par rapport à l'activité de l'oxyde de cérium seul.

Bizarrement, les oxydes purs préparés par CP ou FSP présentent des activités similaires. Les ZrO_2 ont une très faible activité, et les cérine CP-50 ou FSP présentent à peine 20% d'écart sur l'activité catalytique.

4.5.7 Une composition x Cérine-Zircone optimale ?

Les quatre séries de CZ étudiées (FSP, CP-50, CP-710, CP-85) présentent une courbe activité vs composition en cloche. L'activité atteint un pic pour une composition comprise entre 0.5 et 0.8. Les mêmes tendances sont observées dans la littérature.

Il est troublant de constater que la capacité maximale de réduction et d'OSC bien caractérisée est également reportée maximale à de nombreuses reprises pour des compositions de CZ intermédiaires (Figure 4-62). Cette même OSC est généralement améliorée lors de l'insertion d'un cation dans la structure fluorite de la cérine. **Toutefois, nous démontrerons dans le chapitre suivant que l'oxygène de coeur des CZ ne participe pas à la réaction de production du DMC selon un mécanisme Mars Van Krevelen.**

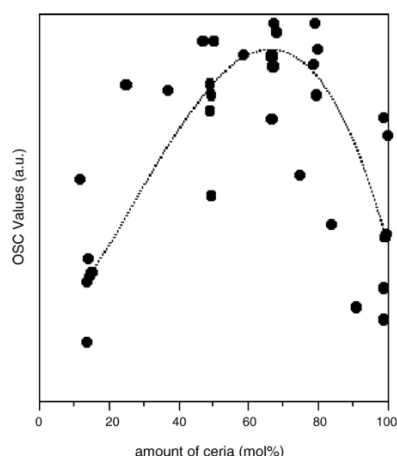


Figure 4-62 : OSC en fonction de la fraction molaire de cérium d'après un inventaire de l'état de l'art en 2006 [106]

Nous pensons que les modifications de la structure des oxygènes dans le réseau cristallin (modification de la maille, lacune d'oxygène, défaut de Frenkel) engendrent également des modifications à la surface des catalyseurs telles que la coordinence des cations, la structure des anions O^{2-} et des lacunes. Contrairement à la littérature massive existant sur l'OSC et la réductibilité des CZ impliquées dans des réactions haute température, il existe relativement peu d'études ayant corrélié les propriétés des atomes de surface à l'activité des CZ dans les réactions basse température ($<200^{\circ}C$).

Les techniques Raman et XPS que nous avons utilisées ne nous permettent pas de différencier les propriétés de surface et les propriétés du cœur car les CZ étudiées sont de taille nanométrique.

4.5.8 Une coordinence de surface des cations différentes entre FSP et CP

Nous avons utilisé le méthanol comme molécule sonde pour la coordinence des cations de surface. De façon-semi quantitative (DRIFT), la densité de méthoxides de type (I) $MeO-Ce(I)$ est bien supérieure sur FSP $x=0.5$ à celle de CP-50. Ceci est confirmé par l'observation des hydroxyles : on n'observe que des $OH(I)-Ce$ sur les FSP alors que sur les CP nous avons également identifié des $OH-Zr(I)$ et des $OH(I)-Ce$.

L'adsorption de pyridine montre également que les sites de Lewis sont plus hétérogènes (Ce^{4+} et Zr^{4+} distincts) sur les CP que sur FSP à isocomposition.

Ceci indique

-une différence dans la coordinence des cations Ce^{4+} et Zr^{4+} entre FSP et CP

-une densité de $\text{CH}_3\text{-O(I)}$ sur Ce plus importante sur les FSP

Nous ne corrélons pas l'activité à la quantité totale de site acido-basique, mais plus sélectivement à une densité de paire acide-base de Lewis. Cette proposition s'appuie sur nos propres observations et sur les travaux de Daturi et al réalisés en spectroscopie à transmission sur les CZ [54], qui proposent que la densité la plus élevée de méthoxides soit obtenue pour des compositions intermédiaires des CZ, et soit associée à la densité de site cationiques la plus élevée. Cette densité de méthoxides illustré en Figure 4-63 explique le pic d'activité pour des compositions intermédiaires quelque soit la méthode de synthèse.

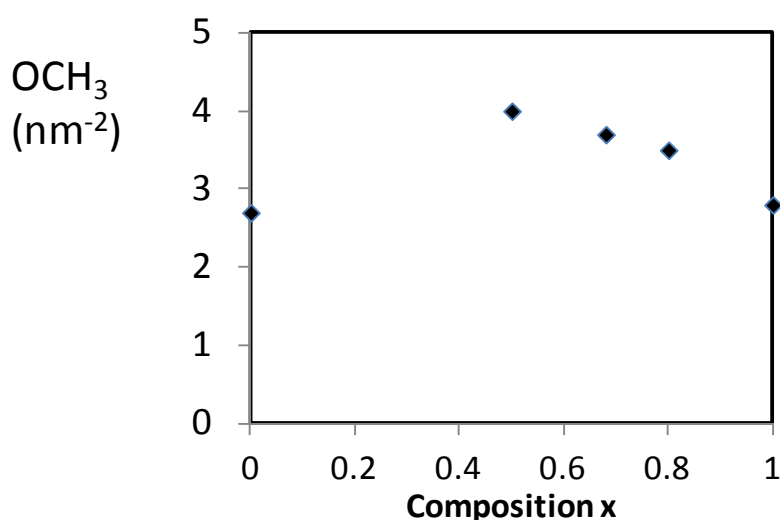


Figure 4-63 : Densité de méthoxides mesurée par spectroscopie infra rouge à transmission sous vide à 373K sur des CZ de surface spécifique variant entre 80 et 100m².g⁻¹ d'après [54]

L'étude mécanistique sur ZrO₂ de la synthèse du DMC a proposé que seuls les méthoxide de type (I) soient réactifs pour produire le DMC [107]. Une étude spectroscopique sur la réactivité des méthoxides adsorbés sur ThO₂ et CeO₂ propose également que seules les espèces méthoxides de type I réagissent avec le CO₂ [76]. Une forte densité de méthoxide de type (I) est donc favorable à l'activité catalytique.

4.5.9 Une densité de CO₂ et de méthoxides différentes à isocomposition expliquée par la densité de cation et les défauts d'oxygène de surface

Les résultats des isothermes d'adsorptions renforcent les hypothèses proposées.

-La densité des méthoxydes suit l'ordre FSP > CP-85 > CP-50. Nous sondons davantage de cations de surface sur les FSP que sur les CP, même si nous ne savons distinguer leur coordinence par volumétrie. Cette densité de méthoxydes est corrélée à l'activité.

-La densité du CO₂ est mesurée loin de la monocouche. Elle suit l'ordre CP-50 > CP-85 > FSP. Nous supposons qu'elle peut être corrélée au taux de défauts de la CZ, et que les carbonates mesurés par isothermes reflètent les défauts de surface. Une étude comparative a démontré que les FSP présentent nettement moins de défauts que les coprécipités [74].

La Figure 4-64 présente la densité de méthoxyde et de carbonate en fonction de l'activité catalytique à isocomposition (FSP : x=0.5, CP : X=0.45). Bien que les corrélations ne soient pas linéaires, elles démontrent qu'une faible quantité de CO₂ adsorbé et une forte densité de méthoxydes sont favorables à l'activité catalytique.

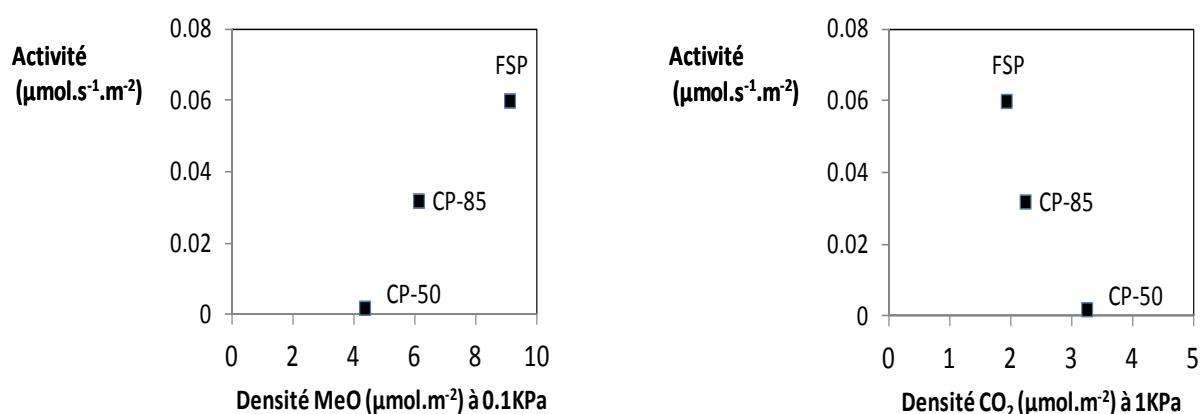


Figure 4-64 : Activité en $\mu\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$ en fonction de la densité de méthoxyde et de CO₂ à isocomposition (FSP x=0.5, CP-50 et 85 : x=0.45)

En effet, le méthanol et le CO₂ peuvent rentrer en compétition lors de l'adsorption sur une surface de cériine-zircone. Lors de l'adsorption dissociative du méthanol, un oxygène de surface libre est nécessaire pour transférer le proton. Mais cet oxygène de surface est également un site potentiel d'adsorption du CO₂. L'adsorption de CO₂ sous forme de carbonates trop fortement liés peut donc être une limite à l'adsorption du méthanol. A notre connaissance, il n'existe aucune étude sur la coadsorption du méthanol et du CO₂ à basse température sur la cériine.

4.6 Conclusion

La mesure de l'activité de la synthèse du DMC semble de prime abord le point expérimental bloquant (mesure de trace hors équilibre thermodynamique). Nous avons identifié les points clés et avons réalisé des mesures fiable et reproductible de l'activité catalytique.

La caractérisation des CZ s'est finalement avérée plus complexe. Le fait que ces solutions solides soient des nanomatériaux donne des limites à des techniques classiquement utilisées en catalyse pour caractériser la surface et la structure des oxydes, telle que la spectroscopie Raman ou de photoélectrons, l'affinement de Rietveld à partir de diffractogrammes. **Il est difficile dans ces conditions de différencier les propriétés du cœur de celles de la surface.**

Les techniques spectroscopiques nous ont permis de différencier les coordinations de surface des cations. Les isothermes d'adsorption sont des mesures très précises des quantités adsorbées, mais non sélectives sur la structure de l'espèce adsorbées. Elles donnent des informations intéressantes si elles sont comparées à des ordres de grandeurs dans la littérature.

Nous avons examiné les paramètres les plus classiques :

- Surface spécifique
- Taille de cristallites et phase
- Densité d'hydroxyles et de site acides et basiques

Pris séparément, ces paramètres n'ont pas un impact significatif sur l'activité catalytique.

L'augmentation de la température de traitement thermique sur les CZ coprécipitées promeut l'activité catalytique. Nous l'expliquons par une meilleure homogénéité de la solution solide à composition fixée, et par la suppression des défauts d'oxygène.

Nous proposons que les paires acide-base $M^{\delta+}-O^{2-}$ de Lewis jouent un rôle important dans le mécanisme catalytique.

-Densité des paires de Lewis: Les oxydes purs ont une activité très faible. Les compositions intermédiaires des CZ $0.5 < x < 0.8$ donnent les catalyseurs les plus actifs, pour toutes les méthodes de préparation confondues : pour des compositions intermédiaires les paires acide-base $M^{\delta+}-O^{2-}$ de Lewis présentent une densité maximale couplée à des forces d'acidité des cations Zr^{4+} et Ce^{4+} voisine, ce qui contribue à des activités élevées.

Nos mesures montrent que le catalyseur(FSP) ayant la densité de méthoxy (I) la plus importante est également le plus actif.

-Force : La spectroscopie infra rouge (molécules sonde MeOH et pyridine) met également en évidence une différence de coordinence des cations de surface Ce^{4+} et Zr^{4+} entre FSP et CP. Cette

information qualitative indique que la force des cations de surface est différente sur les coprécipités et les FSP.

La suppression des défauts avec des températures de traitement thermique élevée (frittage) semble un paramètre favorable à l'activité catalytique. En surface de la CZ ceci se traduit par moins de sites basiques forts favorables à l'adsorption de CO₂ fortement lié.

Or nous savons que le méthanol et le CO₂ peuvent rentrer en compétition lors de l'adsorption : le même site est impliqué dans le transfert du proton lors de la dissociation du MeOH et l'adsorption du CO₂. La force couple $M^{\delta+}-O^{2-}$ est importante car elle peut orienter préférentiellement la formation d'un méthoxide réactif ou d'un carbonate stable.

Références bibliographiques

- [1] L. Vivier, D. Duprez, Ceria-Based Solid Catalysts for Organic Chemistry, *ChemSusChem*. 3 (2010) 654–678. doi:10.1002/cssc.201000054.
- [2] R. a. De Souza, A. Ramadan, S. Hörner, Modifying the barriers for oxygen-vacancy migration in fluorite-structured CeO₂ electrolytes through strain: a computer simulation study, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 5445. doi:10.1039/c2ee02508f.
- [3] H. Yao, Ceria in automotive exhaust catalysts I. Oxygen storage, *J. Catal.* 86 (1984) 254–265. doi:10.1016/0021-9517(84)90371-3.
- [4] X. Courtois, N. Bion, P. Marécot, D. Duprez, Chapter 8 The role of cerium-based oxides used as oxygen storage materials in DeNOx catalysis, *Studies In Surface Science And Catalysis*. (2007)
- [5] S. Sharma, S. Hilaire, J.M. Vohs, R.J. Gorte, H.-W. Jen, Evidence for Oxidation of Ceria by CO₂, *J. Catal.* 190 (2000) 199–204. doi:10.1006/jcat.1999.2746.
- [6] D. Martin, D. Duprez, Evaluation of the acid-base surface properties of several oxides and supported metal catalysts by means of model reactions, *J. Mol. Catal. A Chem.* 118 (1997) 113–128. doi:10.1016/S1381-1169(96)00371-8.
- [7] Y. Li, D. He, Q. Zhu, X. Zhang, B. Xu, Effects of redox properties and acid–base properties on isosynthesis over ZrO₂-based catalysts, *J. Catal.* 221 (2004) 584–593. doi:10.1016/j.jcat.2003.09.023.
- [8] C. Binet, M. Daturi, J.-C. Lavalley, IR study of polycrystalline ceria properties in oxidised and reduced states, *Catal. Today*. 50 (1999) 207–225. doi:10.1016/S0920-5861(98)00504-5.
- [9] J.-P. Brog, C.-L. Chanez, A. Crochet, K.M. Fromm, Polymorphism, what it is and how to identify it: a systematic review, *RSC Adv.* 3 (2013) 16905. doi:10.1039/c3ra41559g.
- [10] Heterogeneous Catalytic Materials, 1st Edition | Guido Busca | ISBN 9780444595249
- [11] M. Yashima, H. Arashi, M. Kakihana, M. Yoshimura, Raman Scattering Study of Cubic-Tetragonal Phase Transition in Zr_{1-x}Ce_xO₂ Solid Solution, *J. Am. Ceram. Soc.* 77 (1994) 1067–1071. doi:10.1111/j.1151-2916.1994.tb07270.x.
- [12] M. Yashima, Invited Review: Some recent developments in the atomic-scale characterization of structural and transport properties of ceria-based catalysts and ionic conductors, *Catal. Today*. 253 (2015) 3–19. doi:10.1016/j.cattod.2015.03.034.
- [13] R. Di Monte, J. Kašpar, Nanostructured CeO₂–ZrO₂ mixed oxides, *J. Mater. Chem.* 15 (2005) 633–648. doi:10.1039/b414244f.
- [14] Y. Madier, C. Descorme, A.M. Le Govic, D. Duprez, Oxygen Mobility in CeO₂ and Ce_xZr_{1-x}O₂ Compounds: Study by CO Transient Oxidation and ¹⁸O/ ¹⁶O Isotopic Exchange, *J. Phys. Chem. B*. 103 (1999) 10999–11006. doi:10.1021/jp991270a.
- [15] H. Gandhi, Automotive exhaust catalysis, *J. Catal.* 216 (2003) 433–442. doi:10.1016/S0021-9517(02)00067-2.
- [16] S. Rossignol, F. Gérard, D. Duprez, Effect of the preparation method on the properties of zirconia-ceria materials, *J. Mater. Chem.* 9 (1999) 1615–1620. doi:10.1039/a900536f.

- [17] H. Hofmann, A. Brandner, P. Claus, Direct Synthesis of Dimethyl Carbonate by Carboxylation of Methanol on Ceria-Based Mixed Oxides, *Chem. Eng. & Technology*. 35 (2012) 2140-2146. doi:10.1002/ceat.201200475.
- [18] Z. Zhang, Z. Liu, J. Lu, Z. Liu, Synthesis of Dimethyl Carbonate from Carbon Dioxide and Methanol over $Ce_xZr_{1-x}O_2$ and [EMIM]Br/ $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$, *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 50 (2011) 1981-1988. doi:10.1021/ie102017j.
- [19] H.J. Lee, W. Joe, J.C. Jung, I.K. Song, Direct synthesis of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide over Ga_2O_3 - CeO_2 - ZrO_2 catalysts prepared by a single-step sol-gel method: Effect of acidity and basicity of the catalysts, *Korean J. Chem. Eng.* 29 (2012) 1019-1024. doi:10.1007/s11814-012-0017-0.
- [20] J.M. Christensen, D. Deiana, J.-D. Grunwaldt, A.D. Jensen, Ceria Prepared by Flame Spray Pyrolysis as an Efficient Catalyst for Oxidation of Diesel Soot, *Catal. Letters*. 144 (2014) 1661-1666. doi:10.1007/s10562-014-1319-0.
- [21] X. Feng, Converting Ceria Polyhedral Nanoparticles into Single-Crystal Nanospheres, *Science* (80-.). 312 (2006) 1504-1508. doi:10.1126/science.1125767.
- [22] L. Mädler, W.J. Stark, S.E. Pratsinis, Flame-made Ceria Nanoparticles, *J. Mater. Res.* 17 (2002) 1356-1362. doi:10.1557/JMR.2002.0202.
- [23] W.J. Stark, L. Mädler, M. Maciejewski, S.E. Pratsinis, A. Baiker, A. Trovarelli, et al., Flame synthesis of nanocrystalline ceria-zirconia: effect of carrier liquid, *Chem. Commun.* 38(4) (2003) 588-589. doi:10.1039/b211831a.
- [24] I. Kosacki, T. Suzuki, H.U. Anderson, P. Colomban, Raman scattering and lattice defects in nanocrystalline CeO_2 thin films, *Solid State Ionics*. 149 (2002) 99-105. doi:10.1016/S0167-2738(02)00104-2.
- [25] E. Djurado, P. Bouvier, G. Lucazeau, Crystallite Size Effect on the Tetragonal-Monoclinic Transition of Undoped Nanocrystalline Zirconia Studied by XRD and Raman Spectrometry, *J. Solid State Chem.* 149 (2000) 399-407. doi:10.1006/jssc.1999.8565.
- [26] F. Zhang, C.-H. Chen, J.C. Hanson, R.D. Robinson, I.P. Herman, S.-W. Chan, Phases in Ceria-Zirconia Binary Oxide $(1-x)CeO_2$ - $xZrO_2$ Nanoparticles: The Effect of Particle Size, *J. Am. Ceram. Soc.* 89 (2006) 1028-1036. doi:10.1111/j.1551-2916.2005.00788.x.
- [27] M. Li, U. Tumuluri, Z. Wu, S. Dai, Effect of Dopants on the Adsorption of Carbon Dioxide on Ceria Surfaces, *ChemSusChem*. 8 (2015) 3651-3660. doi:10.1002/cssc.201500899.
- [28] X.-M. Lin, L.-P. Li, G.-S. Li, W.-H. Su, Transport property and Raman spectra of nanocrystalline solid solutions $Ce_{0.8}Nd_{0.2}O_{2-\delta}$ with different particle size, *Mater. Chem. Phys.* 69 (2001) 236-240. doi:10.1016/S0254-0584(00)00409-0.
- [29] J.R. McBride, K.C. Hass, B.D. Poindexter, W.H. Weber, Raman and x-ray studies of $Ce_{1-x}RE_xO_{2-y}$, where RE=La, Pr, Nd, Eu, Gd, and Tb, *J. Appl. Phys.* 76 (1994) 2435. doi:10.1063/1.357593.
- [30] J.E. Spanier, R.D. Robinson, F. Zhang, S.-W. Chan, I.P. Herman, Size-dependent properties of CeO_{2-y} nanoparticles as studied by Raman scattering, *Phys. Rev. B*. 64 (2001) 245407. doi:10.1103/PhysRevB.64.245407.
- [31] A. Mineshige, T. Taji, Y. Muroi, M. Kobune, S. Fujii, N. Nishi, et al., Oxygen chemical potential variation in ceria-based solid oxide fuel cells determined by Raman spectroscopy, *Solid State Ionics*.

- 135 (2000) 481–485. doi:10.1016/S0167-2738(00)00403-3.
- [32] P. Sudarsanam, B. Mallesham, P.S. Reddy, D. Großmann, W. Grünert, B.M. Reddy, Nano-Au/CeO₂ catalysts for CO oxidation: Influence of dopants (Fe, La and Zr) on the physicochemical properties and catalytic activity, *Appl. Catal. B Environ.* 144 (2014) 900–908. doi:10.1016/j.apcatb.2013.08.035.
- [33] M. Guo, J. Lu, Y. Wu, Y. Wang, M. Luo, UV and Visible Raman Studies of Oxygen Vacancies in Rare-Earth-Doped Ceria, *Langmuir*. 27 (2011) 3872–3877. doi:10.1021/la200292f.
- [34] P. Fornasiero, A. Speghini, R. Di Monte, M. Bettinelli, J. Kašpar, A. Bigotto, et al., Laser-Excited Luminescence of Trivalent Lanthanide Impurities and Local Structure in CeO₂–ZrO₂ Mixed Oxides, *Chem. Mater.* 16 (2004) 1938–1944. doi:10.1021/cm035370b.
- [35] P.-A. Primus, A. Menski, M.P. Yeste, M.A. Cauqui, M.U. Kumke, Fluorescence Line-Narrowing Spectroscopy as a Tool to Monitor Phase Transitions and Phase Separation in Efficient Nanocrystalline Ce_xZr_{1-x}O₂:Eu³⁺ Catalyst Materials, *J. Phys. Chem. C*. 119 (2015) 10682–10692. doi:10.1021/acs.jpcc.5b01271.
- [36] C. Tiseanu, V. Parvulescu, D. Avram, B. Cojocaru, M. Boutonnet, M. Sanchez-Dominguez, et al., Local structure and nanoscale homogeneity of CeO₂–ZrO₂: differences and similarities to parent oxides revealed by luminescence with temporal and spectral resolution, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 703–710. doi:10.1039/C3CP52893F.
- [37] D.H. Prasad, S.Y. Park, H.-I. Ji, H.-R. Kim, J.-W. Son, B.-K. Kim, et al., Structural Characterization and Catalytic Activity of Ce_{0.65}Zr_{0.25}RE_{0.1}O_{2-δ} Nanocrystalline Powders Synthesized by the Glycine-Nitrate Process, *J. Phys. Chem. C*. 116 (2012) 3467–3476. doi:10.1021/jp207107j.
- [38] R. Si, Y. Zhang, S. Li, B. Lin, C. Yan, Urea-Based Hydrothermally Derived Homogeneous Nanostructured Ce_{1-x}Zr_xO₂ (x = 0–0.8) Solid Solutions: A Strong Correlation between Oxygen Storage Capacity and Lattice Strain, *J. Phys. Chem. B*. 108 (2004) 12481–12488. doi:10.1021/jp048084b.
- [39] J.E. Spanier, R.D. Robinson, F. Zhang, S.-W. Chan, I.P. Herman, Size-dependent properties of CeO₂–Y nanoparticles as studied by Raman scattering, *Phys. Rev. B*. 64 (2001) 245407. doi:10.1103/PhysRevB.64.245407.
- [40] G.W. Graham, C.L. Roe, L.P. Haack, A.M. Straccia, Compositional heterogeneity in ceria-based mixed oxides observed by x-ray photoelectron spectroscopy, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film*. 18 (2000) 1093. doi:10.1116/1.582305.
- [41] G.W. Graham, H.-W. Jen, R.W. McCabe, A.M. Straccia, L.P. Haack, Characterization of model automotive exhaust catalysts: Pd on Zr-rich ceria–zirconia supports, *Catal. Letters*. 67 (2000) 99–105. doi:10.1023/A:1019086026110.
- [42] A. Galtayries, R. Sporken, J. Riga, G. Blanchard, R. Caudano, XPS comparative study of ceria/zirconia mixed oxides: powders and thin film characterisation, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*. 88-91 (1998) 951–956. doi:10.1016/S0368-2048(97)00134-5.
- [43] D.R. Sellick, A. Aranda, T. García, J.M. López, B. Solsona, A.M. Mastral, et al., Influence of the preparation method on the activity of ceria zirconia mixed oxides for naphthalene total oxidation, *Appl. Catal. B Environ.* 132 (2013) 98–106. doi:10.1016/j.apcatb.2012.11.036.
- [44] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, P. Llewellyn, G. Maurin, K.S.W. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids*, Elsevier, 2014. doi:10.1016/B978-0-08-097035-6.00007-3.

- [45] O. Thinon (2009). CO conversion over dual-site catalysts by the Water-Gas Shift Reaction for fuel cell applications : comparative mechanistic and kinetic study of gold and platinum supported catalysts, Thèse de doctorat Chimie, Université de Lyon 1.
- [46] S. Kumar, P.K. Schelling, Density functional theory study of water adsorption at reduced and stoichiometric ceria (111) surfaces, *J. Chem. Phys.* 125 (2006) 1–8. doi:10.1063/1.2400034.
- [47] H. Naono, M. Hakuman, T. Tanaka, N. Tamura, K. Nakai, Porous Texture and Surface Character of Dehydroxylated and Rehydroxylated MCM-41 Mesoporous Silicas-Analysis of Adsorption Isotherms of Nitrogen Gas and Water Vapor., *J. Colloid Interface Sci.* 225 (2000) 411–420. doi:10.1006/jcis.2000.6777.
- [48] M. Prin, M. Pijolat, M. Soustelle, O. Touret, Characterization of a cerium dioxide powder from its equilibrium with water vapour, *Thermochim. Acta.* 186 (1991) 273–283. doi:10.1016/0040-6031(91)87044-W.
- [49] C. Padeste, N.W. Cant, D.L. Trimm, The influence of water on the reduction and reoxidation of ceria, *Catal. Letters.* 18 (1993) 305–316. doi:10.1007/BF00769451.
- [50] M. Molinari, S.C. Parker, D.C. Sayle, M.S. Islam, Water Adsorption and Its Effect on the Stability of Low Index Stoichiometric and Reduced Surfaces of Ceria, *J. Phys. Chem. C.* 116 (2012) 7073–7082. doi:10.1021/jp300576b.
- [51] Y. Lykhach, V. Johánek, H.A. Aleksandrov, S.M. Kozlov, M. Happel, T. Skála, et al., Water Chemistry on Model Ceria and Pt/Ceria Catalysts, *J. Phys. Chem. C.* 116 (2012) 12103–12113. doi:10.1021/jp302229x.
- [52] D. Fernández-Torre, K. Kośmider, J. Carrasco, M.V. Ganduglia-Pirovano, R. Pérez, Insight into the Adsorption of Water on the Clean CeO₂ (111) Surface with van der Waals and Hybrid Density Functionals, *J. Phys. Chem. C.* 116 (2012) 13584–13593. doi:10.1021/jp212605g.
- [53] A. Badri, C. Binet, J.-C. Lavalley, D. Bevan, J. Kordis, M. Rosynek, et al., Use of methanol as an IR molecular probe to study the surface of polycrystalline ceria, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 93 (1997) 1159–1168. doi:10.1039/a606628c.
- [54] M. Daturi, C. Binet, J.-C. Lavalley, A. Galtayries, R. Sporken, C.E. Hori, et al., Surface investigation on Ce_xZr_{1-x}O₂ compounds, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1 (1999) 5717–5724. doi:10.1039/a905758g.
- [55] C. Binet, M. Daturi, J.-C. Lavalley, IR study of polycrystalline ceria properties in oxidised and reduced states, *Catal. Today.* 50 (1999) 207–225. doi:10.1016/S0920-5861(98)00504-5.
- [56] A. Badri, C. Binet, J. Lavalley, An FTIR study of surface ceria hydroxy groups during a redox process with H₂, *J. Chem. Soc., Faraday. Trans.* 92 (1996) 4669–4673.
- [57] T. Merle-Méjean, P. Barberis, S.B. Othmane, F. Nardou, P.E. Quintard, Chemical forms of hydroxyls on/in Zirconia: An FT-IR study, *J. Eur. Ceram. Soc.* 18 (1998) 1579–1586. doi:10.1016/S0955-2219(98)00080-6.
- [58] A. Trovarelli, P. Fornasiero, Catalysis by Ceria and Related Materials, in: *Catal. Sci. Ser.*, Imperial College Press, 2013. doi:10.1142/p870.
- [59] P.O. Graf, D.J.M. de Vlieger, B.L. Mojet, L. Lefferts, New insights in reactivity of hydroxyl groups in water gas shift reaction on Pt/ZrO₂, *J. Catal.* 262 (2009) 181–187. doi:10.1016/j.jcat.2008.12.015.
- [60] G. Busca, Spectroscopic characterization of the acid properties of metal oxide catalysts, *Catal.*

- Today. 41 (1998) 191–206. doi:10.1016/S0920-5861(98)00049-2.
- [61] M.I. Zaki, M.A. Hasan, F.A. Al-Sagheer, L. Pasupulety, In situ FTIR spectra of pyridine adsorbed on $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$, TiO_2 , ZrO_2 and CeO_2 : general considerations for the identification of acid sites on surfaces of finely divided metal oxides, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 190 (2001) 261–274. doi:10.1016/S0927-7757(01)00690-2.
 - [62] M. Tamura, K. Shimizu, A. Satsuma, Comprehensive IR study on acid/base properties of metal oxides, *Appl. Catal. A Gen.* 433 (2012) 135–145. doi:10.1016/j.apcata.2012.05.008.
 - [63] M.I. Zaki, G.A.M. Hussein, S.A.A. Mansour, H.A. El-Ammawy, Adsorption and surface reactions of pyridine on pure and doped ceria catalysts as studied by infrared spectroscopy, *J. Mol. Catal.* 51 (1989) 209–220. doi:10.1016/0304-5102(89)80101-4.
 - [64] M. Daturi, C. Binet, J.C. Lavalley, G. Blanchard, Surface FTIR investigations on $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ system, *Surf. Interface Anal.* 30 (2000) 273–277. doi:10.1002/1096-9918(200008)3
 - [65] C.H. Kline, J. Turkevich, Catalytic Synthesis of Pyridine, *J. Am. Chem. Soc.* 66 (1944) 1710–1714. doi:10.1021/ja01238a031.
 - [66] J.A. Lercher, C. Gründling, G. Eder-Mirth, Infrared studies of the surface acidity of oxides and zeolites using adsorbed probe molecules, *Catal. Today.* 27 (1996) 353–376. doi:10.1016/0920-5861(95)00248-0.
 - [67] D.R. Mullins, The surface chemistry of cerium oxide, *Surf. Sci. Rep.* 70 (2015) 42–85. doi:10.1016/j.surfrep.2014.12.001.
 - [68] J. Paier, C. Penschke, J. Sauer, Oxygen Defects and Surface Chemistry of Ceria: Quantum Chemical Studies Compared to Experiment, *Chem. Rev.* 113 (2013) 3949–3985. doi:10.1021/cr3004949.
 - [69] B. Azambre, L. Zenbourny, J.V. Weber, P. Burg, Surface characterization of acidic ceria–zirconia prepared by direct sulfation, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 4570–4581. doi:10.1016/j.apsusc.2010.02.049.
 - [70] P.M. Albrecht, D. Jiang, D.R. Mullins, CO_2 Adsorption As a Flat-Lying, Tridentate Carbonate on CeO_2 (100), *J. Phys. Chem. C.* 118 (2014) 9042–9050. doi:10.1021/jp501201b.
 - [71] S.-C. Yang, W.-N. Su, J. Rick, S.D. Lin, J.-Y. Liu, C.-J. Pan, et al., Oxygen Vacancy Engineering of Cerium Oxides for Carbon Dioxide Capture and Reduction, *ChemSusChem.* 6 (2013) 1326–1329. doi:10.1002/cssc.201300219.
 - [72] U. Tumuluri, G. Rother, Z. Wu, Fundamental Understanding of the Interaction of Acid Gases with CeO_2 : From Surface Science to Practical Catalysis, *Ind. Eng. Chem. Res.* 55 (2016) 3909–3919. doi:10.1021/acs.iecr.5b05014.
 - [73] B. Schimmoeller, S.E. Pratsinis, A. Baiker, Flame Aerosol Synthesis of Metal Oxide Catalysts with Unprecedented Structural and Catalytic Properties, *Chemcatchem.* 3 (2011) 1234–1256. doi:10.1002/cctc.201000425.
 - [74] W.J. Stark, M. Maciejewski, L. Mädler, S.E. Pratsinis, A. Baiker, Flame-made nanocrystalline ceria / zirconia : structural properties and dynamic oxygen exchange capacity, 220 (2003) 35–43. doi:10.1016/S0021-9517(03)00235-5.
 - [75] E. Finocchio, M. Daturi, C. Binet, J.C. Lavalley, G. Blanchard, Thermal evolution of the adsorbed methoxy species on $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ solid solution samples: a FT-IR study, *Catal. Today.* 52 (1999) 53–63.

doi:10.1016/S0920-5861(99)00062-0.

- [76] J. Lamotte, V. Morávek, M. Bensitel, J.C. Lavalley, FT-IR study of the structure and reactivity of methoxy species on ThO₂ and CeO₂, *React. Kinet. Catal. Lett.* 36 (1988) 113–118. doi:10.1007/BF02071150.
- [77] M. Daturi, C. Binet, J. Lavalley, A. Galtayries, R. Sporken, Surface investigation on Ce_xZr_{1-x}O₂ compounds, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1 (1999) 5717–5724. doi:10.1039/a905758g.
- [78] P.M. Albrecht, D.R. Mullins, Adsorption and Reaction of Methanol over CeO_x (100) Thin Films, *Langmuir*. 29 (2013) 4559–4567. doi:10.1021/la400295f.
- [79] V. Matolín, J. Libra, M. Škoda, N. Tsud, K.C. Prince, T. Skála, Methanol adsorption on a CeO₂(111)/Cu(111) thin film model catalyst, *Surf. Sci.* 603 (2009) 1087–1092. doi:10.1016/j.susc.2009.02.010.
- [80] D.R. Mullins, M.D. Robbins, J. Zhou, Adsorption and reaction of methanol on thin-film cerium oxide, *Surf. Sci.* 600 (2006) 1547–1558. doi:10.1016/j.susc.2006.02.011.
- [81] R. Ferrizz, G. Wong, T. Egami, J. Vohs, Structure Sensitivity of the Reaction of Methanol on Ceria, *Langmuir*. 17 (2001) 2464–2470. doi:10.1021/la001729o.
- [82] M. Capdevila-Cortada, G. Vilé, D. Teschner, J. Pérez-Ramírez, N. López, Reactivity descriptors for ceria in catalysis, *Appl. Catal. B Environ.* 197 (2016) 299–312. doi:10.1016/j.apcatb.2016.02.035.
- [83] R.K. Grasselli, Fundamental Principles of Selective Heterogeneous Oxidation Catalysis, *Top. Catal.* 21 (2002) 79–88. doi:10.1023/A:1020556131984.
- [84] K. Tomishige, T. Sakaihorii, Y. Ikeda, K. Fujimoto, A novel method of direct synthesis of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide catalyzed by zirconia, *Catal. Letters*. 58 (1999) 225–229. doi:10.1023/A:1019098405444.
- [85] K. Tomishige, Y. Furusawa, Y. Ikeda, M. Asadullah, K. Fujimoto, CeO₂ – ZrO₂ solid solution catalyst for selective synthesis of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide, *Catal. Letters*. 76 (2001) 71–74.
- [86] Y. Yoshida, Y. Arai, S. Kado, K. Kunimori, K. Tomishige, Direct synthesis of organic carbonates from the reaction of CO₂ with methanol and ethanol over CeO₂ catalysts, *Catal. Today*. 115 (2006) 95–101. doi:10.1016/j.cattod.2006.02.027.
- [87] W. Wang, S. Wang, X. Ma, J. Gong, Crystal structures, acid–base properties, and reactivities of Ce_xZr_{1-x}O₂ catalysts, *Catal. Today*. 148 (2009) 323–328. doi:10.1016/j.cattod.2009.07.090.
- [88] B.M. Reddy, G. Thrimurthulu, L. Katta, Design of Efficient Ce_xM_{1-x}O_{2-δ} (M = Zr, Hf, Tb and Pr) Nanosized Model Solid Solutions for CO Oxidation, *Catal. Letters*. 141 (2011) 572–581. doi:10.1007/s10562-010-0484-z.
- [89] S. Damyanova, B. Pawelec, K. Arishtirova, M.V.M. Huerta, J.L.G. Fierro, Study of the surface and redox properties of ceria–zirconia oxides, *Appl. Catal. A Gen.* 337 (2008) 86–96. doi:10.1016/j.apcata.2007.12.005.
- [90] B.M. Reddy, A. Khan, Y. Yamada, T. Kobayashi, S. Loridant, J.-C. Volta, Raman and X-ray Photoelectron Spectroscopy Study of CeO₂ – ZrO₂ and V₂O₅/CeO₂ – ZrO₂ Catalysts, *Langmuir*. 19 (2003) 3025–3030. doi:10.1021/la0208528.
- [91] J. Kaspar, P. Fornasiero, G. Balducci, R. Di Monte, N. Hickey, V. Sergo, Effect of ZrO₂ content on

- textural and structural properties of $\text{CeO}_2\text{--ZrO}_2$ solid solutions made by citrate complexation route, *Inorganica Chim. Acta.* 349 (2003) 217–226. doi:10.1016/S0020-1693(03)00034-3.
- [92] E. Mamontov, T. Egami, R. Brezny, M. Koranne, S. Tyagi, Lattice Defects and Oxygen Storage Capacity of Nanocrystalline Ceria and Ceria-Zirconia, *J. Phys. Chem. B.* 104 (2000) 11110–11116. doi:10.1021/jp0023011.
- [93] H.J. Lee, S. Park, I.K. Song, J.C. Jung, Direct Synthesis of Dimethyl Carbonate from Methanol and Carbon Dioxide over $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2$ Catalysts: Effect of Acidity and Basicity of the Catalysts, *Catal. Letters.* 141 (2011) 531–537. doi:10.1007/s10562-010-0544-4.
- [94] H.J. Lee, S. Park, J.C. Jung, I.K. Song, Direct synthesis of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide over $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ catalysts: Effect of acidity of the catalysts, *Korean J. Chem. Eng.* 28 (2011) 1518–1522. doi:10.1007/s11814-011-0020-x.
- [95] E. Leino, P. Mäki-Arvela, V. Etsä, N. Kumar, F. Demoisson, A. Samikannu, et al., The influence of various synthesis methods on the catalytic activity of cerium oxide in one-pot synthesis of diethyl carbonate starting from CO_2 , ethanol and butylene oxide, *Catal. Today.* 210 (2013) 47–54. doi:10.1016/j.cattod.2013.02.011.
- [96] G. Postole, B. Chowdhury, B. Karmakar, K. Pinki, J. Banerji, A. Auroux, Knoevenagel condensation reaction over acid–base bifunctional nanocrystalline $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ solid solutions, *J. Catal.* 269 (2010) 110–121. doi:10.1016/j.jcat.2009.10.022.
- [97] J. Beckers, G. Rothenberg, T.C. Schutt, B. Zhu, M.D. Mat, S. Bernal, et al., Sustainable selective oxidations using ceria-based materials, *Green Chem.* 12 (2010) 939. doi:10.1039/c000191k.
- [98] G. Postole, B. Chowdhury, B. Karmakar, K. Pinki, J. Banerji, A. Auroux, Knoevenagel condensation reaction over acid–base bifunctional nanocrystalline $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ solid solutions, *J. Catal.* 269 (2010) 110–121. doi:10.1016/j.jcat.2009.10.022.
- [99] S. Wang, L. Zhao, W. Wang, Y. Zhao, G. Zhang, X. Ma, et al., Morphology control of ceria nanocrystals for catalytic conversion of CO_2 with methanol, *Nanoscale.* 5 (2013) 5582–8. doi:10.1039/c3nr00831b.
- [100] U. P. S. Darba, Direct synthesis of dimethyl carbonate from CO_2 and methanol over CeO_2 catalysts of different morphologies, *J. Chem. Sci.* 128 (2016) 957–965. doi:10.1007/s12039-016-1094-0.
- [101] M. Aresta, A. Dibenedetto, C. Pastore, A. Angelini, B. Aresta, I. Pápai, Influence of Al_2O_3 on the performance of CeO_2 used as catalyst in the direct carboxylation of methanol to dimethylcarbonate and the elucidation of the reaction mechanism, *J. Catal.* 269 (2010) 44–52. doi:10.1016/j.jcat.2009.10.014.
- [102] N. Shehata, K. Meehan, M. Hudait, N. Jain, Control of oxygen vacancies and Ce^{3+} concentrations in doped ceria nanoparticles via the selection of lanthanide element, *J. Nanoparticle Res.* 14 (2012) 1173. doi:10.1007/s11051-012-1173-1.
- [103] W.Y. Hernández, O.H. Laguna, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, Structural and catalytic properties of lanthanide (La, Eu, Gd) doped ceria, *J. Solid State Chem.* 184 (2011) 3014–3020. doi:10.1016/j.jssc.2011.09.018.
- [104] C. Sun, H. Li, L. Chen, A. Trovarelli, J. Kaspar, P. Fornasiero, et al., Nanostructured ceria-based materials: synthesis, properties, and applications, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 8475. doi:10.1039/c2ee22310d.

- [105] K. Schwarz, Materials design of solid electrolytes, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 103 (2006) 3497–3497. doi:10.1073/pnas.0600327103.
- [106] E. Aneggi, M. Boaro, C. De Leitenburg, G. Dolcetti, A. Trovarelli, Insights into the redox properties of ceria-based oxides and their implications in catalysis, *J. Alloys Compd.* 408-412 (2006) 1096–1102. doi:10.1016/j.jallcom.2004.12.113.
- [107] K.T. Jung, A.T. Bell, An in Situ Infrared Study of Dimethyl Carbonate Synthesis from Carbon Dioxide and Methanol over Zirconia, *J. Catal.* 204 (2001) 339–347. doi:10.1006/jcat.2001.3411.

CHAPITRE 5 :

ETUDE MECANISTIQUE

5 Etude mécanistique

A ce jour, le mécanisme communément proposé, détaillé dans le chapitre I, repose principalement sur l'étude menée par un groupe (Bell et al) [1] sur une zircone à 25°C.

1-Le méthanol est adsorbé de façon dissociative sur la zircone en MeO(I) et MeO(II) . Seules les espèces MeO(I) sont réactives. En Figure 5-1 , nous observons lors de l'ajout de CO₂ à des méthoxides adsorbés que la bande des espèces (I) diminue beaucoup plus que la bande des espèces (II). Ceci a ensuite été également observé sur des ZrO₂.

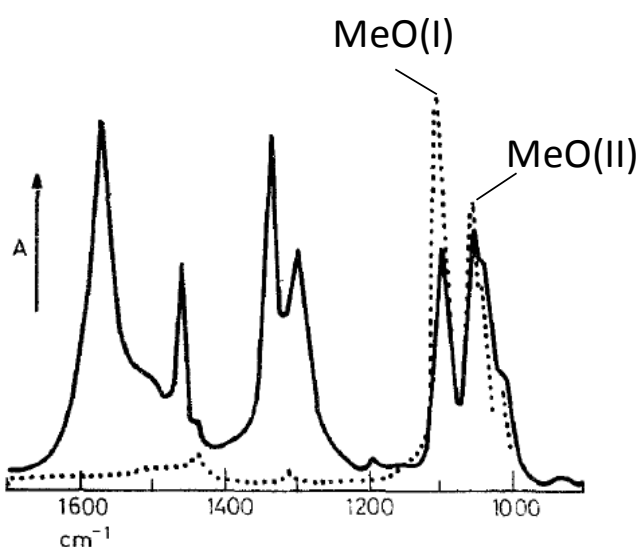


Figure 5-1 : Effet du CO₂ sur des espèces méthoxides formées sur la cérine suivi en FTIR transmission: ----méthoxides irréversiblement adsorbées ; après ajout de CO₂ à température ambiante d'après [2],(1988)

2-Le CO₂ s'insère dans la liaison M-OCH₃ pour donner un intermédiaire réactionnel M-O(CO)OCH₃ que nous noterons MMC. Dans cette étape, la forme réactive du CO₂ n'est pas établie. Est-il activé à la surface du catalyseur ? Ou uniquement dissout dans le milieu réactionnel ?

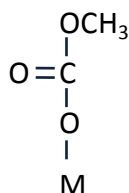


Figure 5-2 : Mono méthyl carbonate MMC (M=Ce, Zr)

3-Le DMC est formé par réaction entre le mono méthyl carbonate (MMC) et la 2^{ème} molécule de méthanol moléculaire ou de méthanol activé sous forme méthoxide. Dans cette étape proposée comme limitante, le DMC peut être formé soit par addition nucléophile d'un méthoxide CH_3O soit par attaque électrophile d'un méthyle CH_3 sur MMC.

5.1 Caractérisation du site catalytique

La nature du site varie-t-elle avec la teneur en cérium x ? Nous avons établi que l'activité atteint un maximum pour des compositions intermédiaires (par exemple $x=0.5$ sur la série FSP).

En utilisant l'autoclave sous pression parfaitement agité présenté dans le chapitre II, nous avons évalué l'énergie d'activation apparente E_a pour 4 compositions sur la série FSP pour des températures variant entre 100 et 160°C.

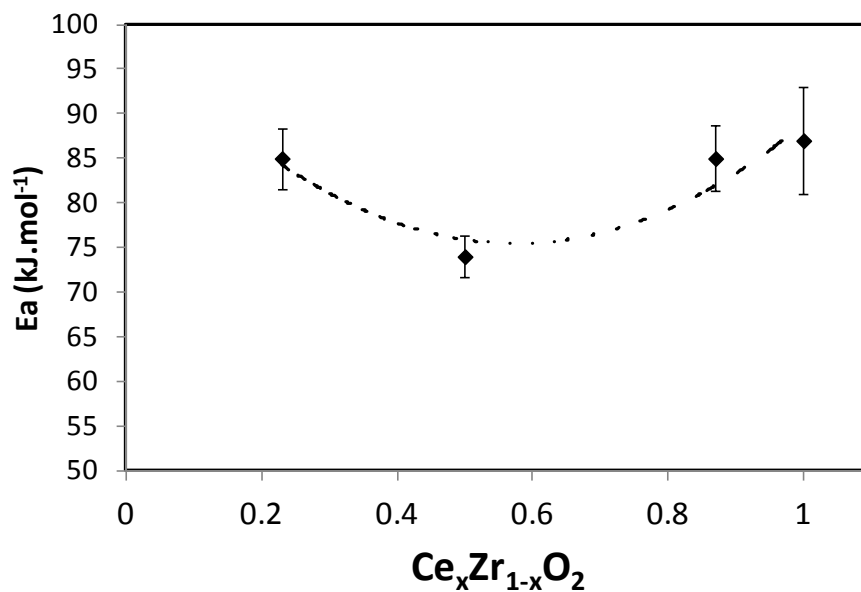


Figure 5-3 : Energie d'activation apparente sur CZ FSP déterminée en réacteur parfaitement agité à 100 bar

Dans le cas de la cérine, l'activité beaucoup plus faible rend la mesure de l'activité moins précise.

Nous n'avons pas mesuré d'énergie d'activation sur FSP ZrO_2 car l'activité est beaucoup trop faible. De plus les phénomènes mis en jeu lors du mécanisme peuvent être différents selon la phase monoclinique ou tétragonale de ZrO_2 [3]

La valeur d'énergie d'activation la plus faible est obtenue pour le catalyseur le plus actif à composition $x=0.5$ à $74 \pm 2.3 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Les valeurs sont conformes aux ordres de grandeurs que l'on trouve dans la littérature, résumés ci-dessous.

Tableau 5-1 : Energies d'activation apparentes mesurées sur des CZ

Oxyde	Ea (kJ.mol ⁻¹)	Gamme de température des mesures	Desséchant	Réf.
CeO ₂	73	100-150°C	-	[4]
CeO ₂	72		2-cyanopyridine	
Ce _{0.8} Zr _{0.2} O ₂	76	100-160°C	-	[5]
CeO ₂	100-117	110-130	-	[6]
CeO ₂ bâtonnet	65±14	120-140	-	[3]
CeO ₂ commerciale	117	125-155		
Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂ FSP	74±2.3	100-160	-	FSP

Le catalyseur de composition $x=0.5$ affiche une énergie d'activation différente des autres catalyseurs (composition $x=0.23$, $x=0.87$).

La structure du site catalytique impliqué lors de l'étape limitante présente donc des différences dues à la composition x des CZ. Cette différence peut être liée à un effet électronique : interaction $\text{Ce}^{4+}\text{-O-Zr}^{4+}$ qui concerne la force des paires $\text{M}^{\delta+}\text{-O}^{\delta-}$, force d'adsorption des méthoxides ou des carbonates.

5.2 Mesures isotopiques

L'objectif de ces mesures est de tracer les atomes d'oxygène au cours de la réaction de synthèse du DMC en $\text{CH}_3\text{O}(\text{CO})\text{OCH}_3$. Est-ce que les oxygènes du DMC proviennent de la surface et du cœur du catalyseur (mécanisme de type Mars - van Krevelen), du CO₂ ou du MeOH ? En identifiant leur origine (CO₂, CH₃OH, CeO₂) nous pouvons éliminer des étapes dans le mécanisme catalytique proposé dans le chapitre I ou les confirmer.

Toute l'étude qui suit est réalisée sur le catalyseur FSP de composition $x=0.5$.

5.2.1 Dispositif de mesure et d'analyse

En raison du coût des réactifs utilisés (MeO^{18}H), traitement des CZ (échange à l' O_2^{18}), le réacteur utilisé pour faire les mesures d'activité de synthèse du DMC isotopique est une cellule de faible volume (4cm^3) équipée d'un filtre à $0.2\mu\text{m}$.

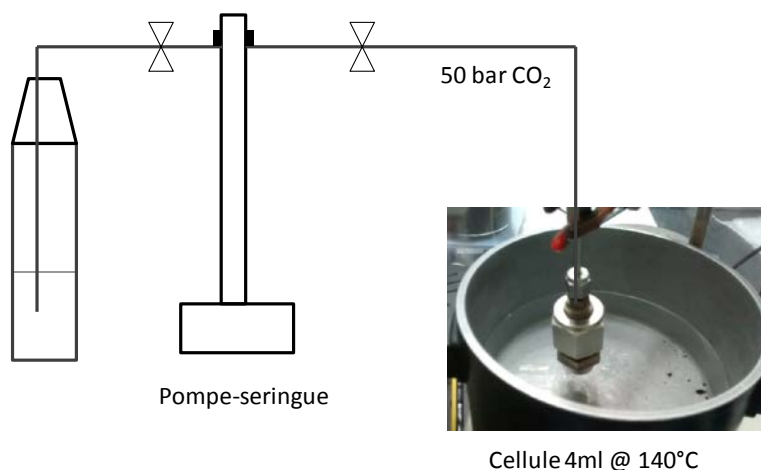


Figure 5-4 : Cellule utilisée pour les mesures isotopiques

Durant la réaction la cellule chargée avec le catalyseur et le MeOH (entre 1 et 2g) est placée dans un bain d'huile régulé en température à 120°C . La pression en CO_2 est maintenue durant toute la réaction (2h) à 50 bar par la pompe-seringue (voir chapitre II). Les mesures sont réalisées avec des conversions en méthanol inférieures à 0.4%, donc éloignées de l'équilibre thermodynamique.

A l'issue de la réaction, la phase liquide est récupérée et filtrée avant d'être analysée par un spectromètre de masse couplé à un chromatographe en phase gaz (GC-MS) Shimadzu QP 2010.

Le spectre de masse typique du DMC non marqué $\text{CH}_3\text{O}^{16}(\text{CO}^{16})\text{O}^{16}\text{CH}_3$, de masse molaire 90 g. mol^{-1} (Figure 5-5) présente le fragment le plus élevé en 90 qui correspond au rapport MW/z de 90/1..

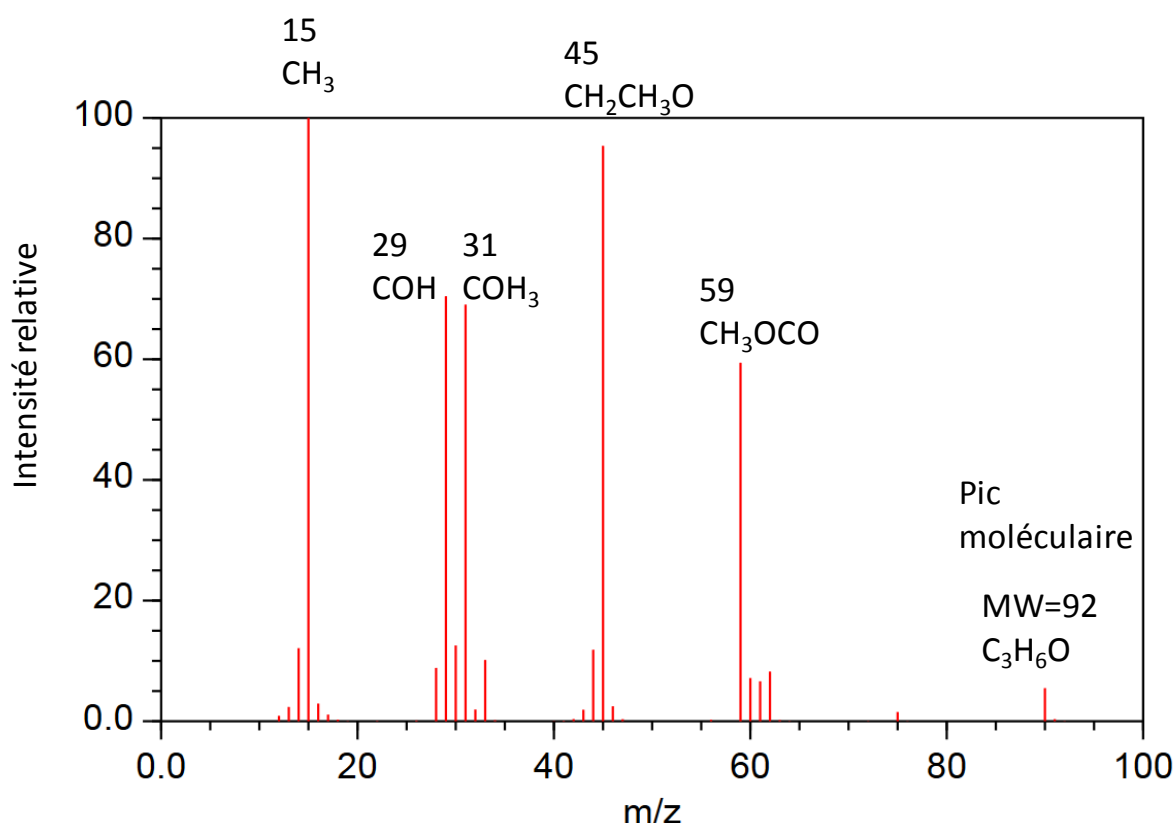


Figure 5-5 : Spectre de masse du DMC non marqué CH₃O¹⁶C(O¹⁶)O¹⁶CH₃, source NIST

Le DMC CH₃O¹⁶(CO¹⁶)O¹⁸CH₃ présente le fragment moléculaire en 92 à la place de 90, et le DMC CH₃O¹⁸(CO¹⁶)O¹⁸CH₃ présente le fragment moléculaire en 94.

5.2.2 L'oxygène de surface et de cœur des CZ contribue-t-il à la réaction ?

Le but est de tracer les oxygène du réseau cristallin de la CZ FSP (x=0.5) lors de la réaction de synthèse du DMC par de l'O¹⁸, afin d'évaluer si ces oxygènes participent à la réaction et sont susceptibles de quitter la CZ pour produire le DMC.

5.2.2.1 Préparation d'une CZ échangée à l'O₂¹⁸ par échange isotopique isotherme (IIE)

Nous préparons une solution solide de CZ dont tout l'oxygène O₁₆ est remplacé par de l'oxygène isotopique O¹⁸. L'échange isotopique est réalisé dans un microréacteur en quartz avec 300mg de catalyseur sur un montage expérimental décrit dans[7]. L'oxygène isotopique O₂¹⁸ (Eurisotop) a une pureté isotopique de 97.5% vol. Les masses 32(O¹⁶₂), 34(O¹⁶O¹⁸) et

$^{36}\text{O}^{18}_2$ représentatives des isotopes de l'oxygène sont enregistrées en sortie par un spectromètre de masse Inficon.

L'échange isotopique sur ces CZ a été étudié en température programmée pour évaluer la mobilité de l'oxygène de cœur et de surface (cinétique de diffusion) [8]. Dans le cas d'une CZ à $x=0.5$, l'échange se fait par hétéro-échange multiple entre un O^{18} gaz et un O^{16} CZ, ce qui produit principalement l'isotope $\text{O}^{16}\text{O}^{18}$ en phase gaz (masse 34). Ceci est conforme à ce qui est obtenu en Figure 5-6.

A 600°C , 3 monocouches d'oxygène sont échangées sur une CZ de composition $x=0.5$ dans [8], alors que d'autres auteurs évaluent cet échange à 5 monocouches à 750°C dans [9]. Nous avons effectué l'échange isotopique à 750°C pour obtenir un taux d'échange le plus élevé possible. L'échange est arrêté lorsque le flux d' O_2^{16} (masse 32) a été remplacé par le flux d' O_2^{18} (masse 36). L'intensité résiduelle de $\text{O}^{16}\text{O}^{18}$ à la fin de l'échange (---) est un fragment introduit avec O_2^{18} (pureté 97.5%).

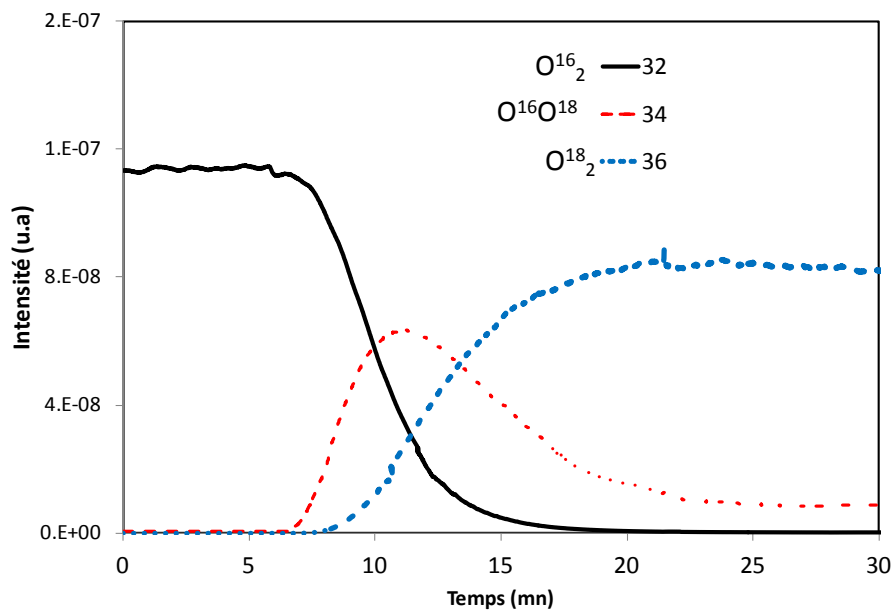


Figure 5-6 : Echange isotopique isotherme sur FSP CZ $x=0.5$

5.2.2.2 Analyse du DMC produit et discussion

La CZ¹⁸ est ensuite utilisée pour catalyser la synthèse du DMC à partir de MeO^{16}H .

Lors de la réaction, la surface de la CZ présente le profil suivant : les oxygènes des hydroxyles sont des oxygènes O^{16} dus à l'hydroxylation de la surface par l'oxygène de l'air O^{16} et de l'eau H_2O^{16} contenue dans le méthanol. Les oxygènes du réseau cristallin de cœur sont des O^{18} échangés sur au moins 3 monocouches.

Le spectre de masse du DMC obtenu est celui de $\text{CH}_3\text{O}^{16}(\text{CO}^{16})\text{O}^{16}\text{CH}_3$. Le DMC ne présente aucune molécule d'oxygène O^{18} . L'eau produite est de H_2O^{16} (Figure 5-7).

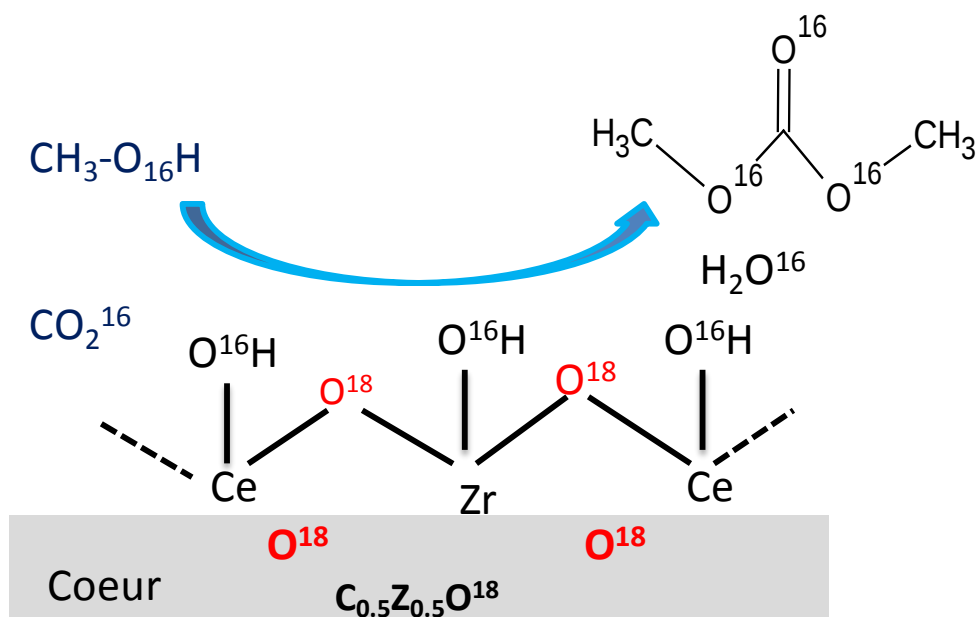


Figure 5-7 : Schéma de principe des mesures isotopiques sur $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2^{18}$

Pour détecter si O^{18} de la CZ participe à la réaction et s'insère dans le DMC, il faut s'assurer que la quantité d' O^{18} disponible dans CZ est en large excès par rapport à l'oxygène mobilisé dans le DMC produit. Nous avons donc fixé des conditions catalytiques qui remplissent cette condition.

Nous avons calculé la quantité d' O^{18} de cœur mobilisable dans la CZ en supposant que l' O^{18} de la CZ ($x=0.5$, $99\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) est disponible sur 3 monocouches avec une densité de $14\text{ O}\cdot\text{nm}^{-2}$. Cette valeur moyenne est issue de la référence [8] pour une cérine-zircone de composition chimique et de surface spécifique équivalente.

La quantité d'oxygène O^{16} mobilisé dans les OH a été calculé en prenant une densité d'OH de $5\text{ OH}\cdot\text{nm}^{-2}$ (mesure effectuée au chapitre IV).

La quantité d'oxygène (3 atomes / molécule DMC) mobilisé dans le DMC a été évaluée à partir de la quantité de DMC produite.

Ces quantités d'oxygène (mol) sont présentée en Figure 5-8. Nous observons que l' O^{18} disponible est bien supérieure à l'oxygène des hydroxyles ou l'oxygène du DMC. Ceci assure que si l' O^{18} de la CZ s'insère dans le DMC en quittant l'oxyde, il est présent en quantité suffisante. Nous l'aurions détecté dans le DMC, ce qui n'est pas le cas.

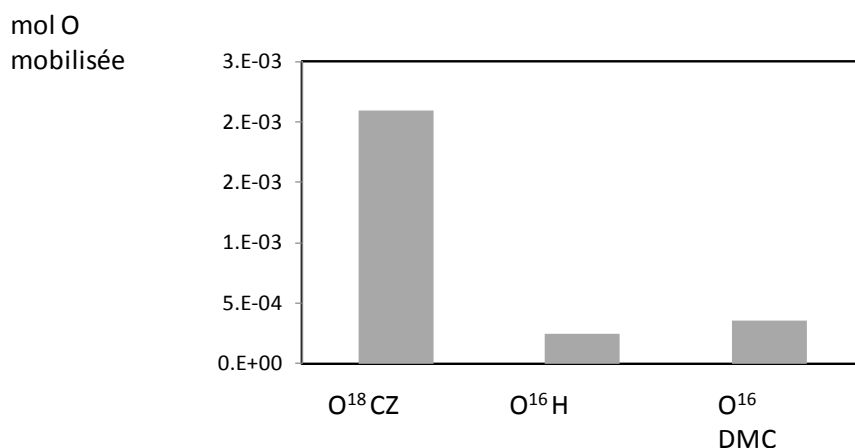


Figure 5-8 : Répartition des atomes d'oxygène disponibles pendant la réaction (1.2g MeOH, 0.3g CZ, 0.3% conversion) dans l'oxyde mixte (réseau cristallin, hydroxyle), dans le DMC.

L'oxygène de la CZ ne s'insère pas dans le DMC produit.

On peut en déduire que la réaction ne procède pas selon un mécanisme redox de type Mars van Krevelen dans lequel il y aurait une coupure de liaison M-O¹⁸ (M=Ce, Zr) et reformation de liaison C-O¹⁸.

5.2.3 Synthèse du DMC par addition nucléophile ou attaque électrophile ?

Dans cette étape proposée comme limitante, le DMC peut être formé soit par addition nucléophile d'un méthoxide CH₃O sur MMC soit par addition électrophile d'un méthyle CH₃ sur MMC.

Pour élucider l'étape 3, nous allons tracer l'oxygène des réactifs en utilisant du méthanol marqué sur l'oxygène CH₃O¹⁸H.

Le dispositif utilisé est décrit en Figure 5-4. Le catalyseur est une Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂¹⁶ (30mg) préparée par FSP. Le méthanol est un isotope CH₃O¹⁸H, tandis que le CO₂, non marqué, contient uniquement des O¹⁶.

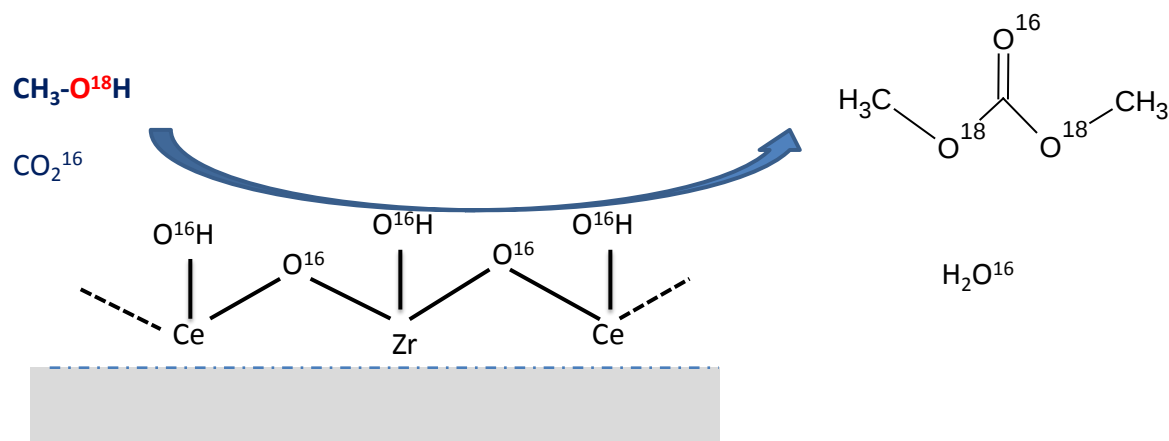


Figure 5-9 : Schéma de principe des mesures isotopiques sur $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_{216}$ avec MeO^{18}H

Le DMC produit est à 90% du $\text{CH}_3\text{O}^{18}(\text{CO}^{16})\text{O}^{18}\text{CH}_3$. Nous l'identifions par le fragment 94 sur le spectre obtenu en GC-MS et par la faible intensité du fragment en 92 représentatif de $\text{CH}_3\text{O}^{18}(\text{CO}^{16})\text{O}^{16}\text{CH}_3$. Les autres fragments majoritaires plus importants 31, 33, 47 et 61 sont également typiques du $\text{CH}_3\text{O}^{18}(\text{CO}^{16})\text{O}^{18}\text{CH}_3$ avec un décalage $\Delta = +2$ ua lié à la masse de l'isotope oxygène¹⁸.

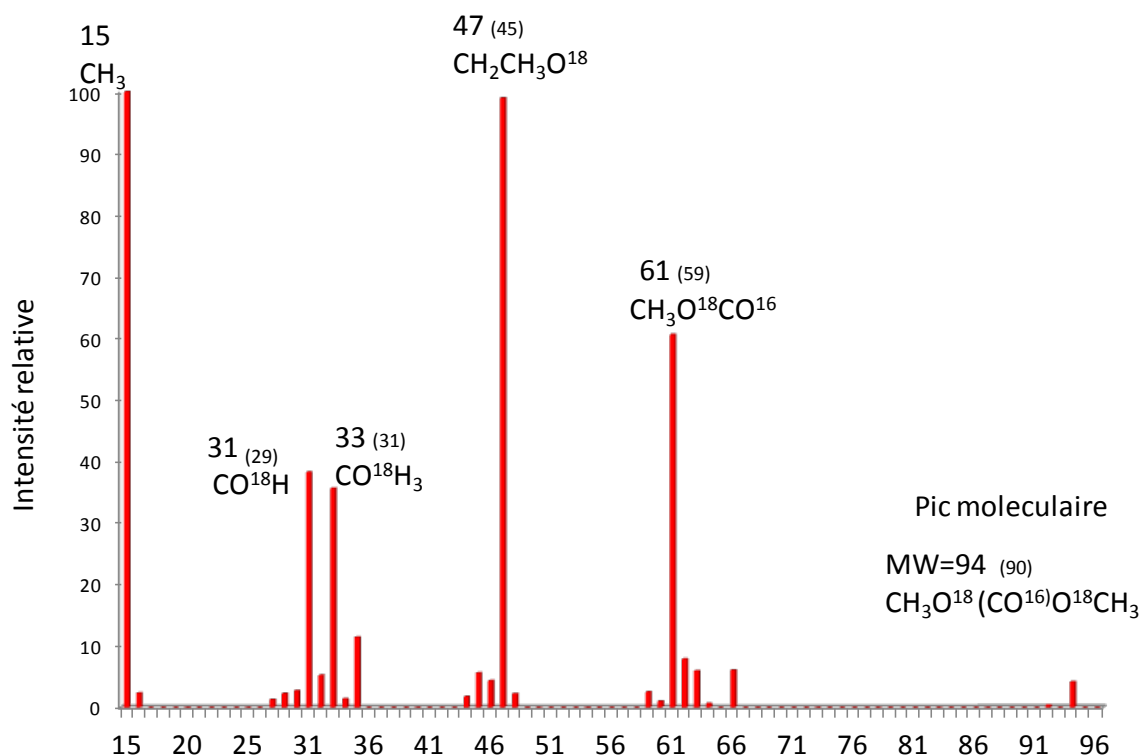


Figure 5-10 : Spectre de masse du DMC produit à partir de $\text{CH}_3\text{O}^{18}\text{H}$. Les valeurs de fragments entre parenthèses correspondent aux fragments du DMC^{16} de référence non isotopique. (cf spectre présenté en Figure 5-5)

Ce résultat est cohérent avec l'absence d'eau H_2O^{18} dans les produits de réaction. L'oxygène des fonctions (OCH_3) du DMC provient donc exclusivement du méthanol¹⁸, et non des hydroxyles¹⁶ de surface.

Nous avons confirmé ce résultat en effectuant la synthèse du DMC sur FSP CeO_2 et avons obtenu les mêmes produits dans le même rapport, ce qui confirme que le mécanisme procède de la même façon sur CeO_2 et CZ. Nos résultats donnent 92% de DMC^{18-18} et 8% de DMC^{16-18} sur CeO_2 et $\text{CZ}_{0.5}$: les 2 oxydes ont la même sélectivité (Figure 5-11)

Dans une étude menée en 2014 [10], les auteurs combinent la synthèse du DMC avec la déshydratation du milieu par la 2-cyanopyridine (2-CP) pour augmenter la conversion en DMC, par élimination de l'eau. Ils démontrent que la formation du DMC sur la cérine suit le même mécanisme réactionnel avec ou sans 2CP, en effectuant des mesures avec $\text{CH}_3\text{O}^{18}\text{H}$.

Notre sélectivité en DMC^{18} est supérieure aux mesures réalisées dans [10], et indique que la contribution partielle d'une voie secondaire où le DMC contient un seul oxygène du MeOH est très limitée.

Figure 5-11 : Comparaison du rapport $\text{CH}_3\text{O}^{18}(\text{CO})\text{O}^{18}\text{CH}_3$ (DMC^{18-18} , masse 94) sur $\text{CH}_3\text{O}^{16}(\text{CO})\text{O}^{18}\text{CH}_3$ DMC^{16-18} (Masse 92) obtenu avec $\text{CH}_3\text{O}^{18}\text{H}$.

Conditions	Référence [10]		Cette étude	
	$\text{CeO}_2 + \text{MeO}^{18}\text{H}$	$\text{CeO}_2 + \text{MeO}^{18}\text{H} + 2\text{-CP}$	FSP $\text{CeO}_2 + \text{MeO}^{18}\text{H}$	FSP $\text{CZ}_{0.5} + \text{MeOH}^{18}$
DMC : Rapport 94 /92	3.8	4.2	13.1	11.7
% DMC^{18-18}	79	80	92	92

Les 2 voies conduisant au DMC sont proposées dans Figure 5-12.

La production majoritaire de DMC^{18-18} nous conduit à privilégier la formation de DMC par l'addition électrophile d'un méthoxide sur le MMC (Figure 5-12 (A)).

M=Zr, Ce (cationic sites)

○ : O¹⁶; ○* : O¹⁸

~~~~~ Coupure liaison

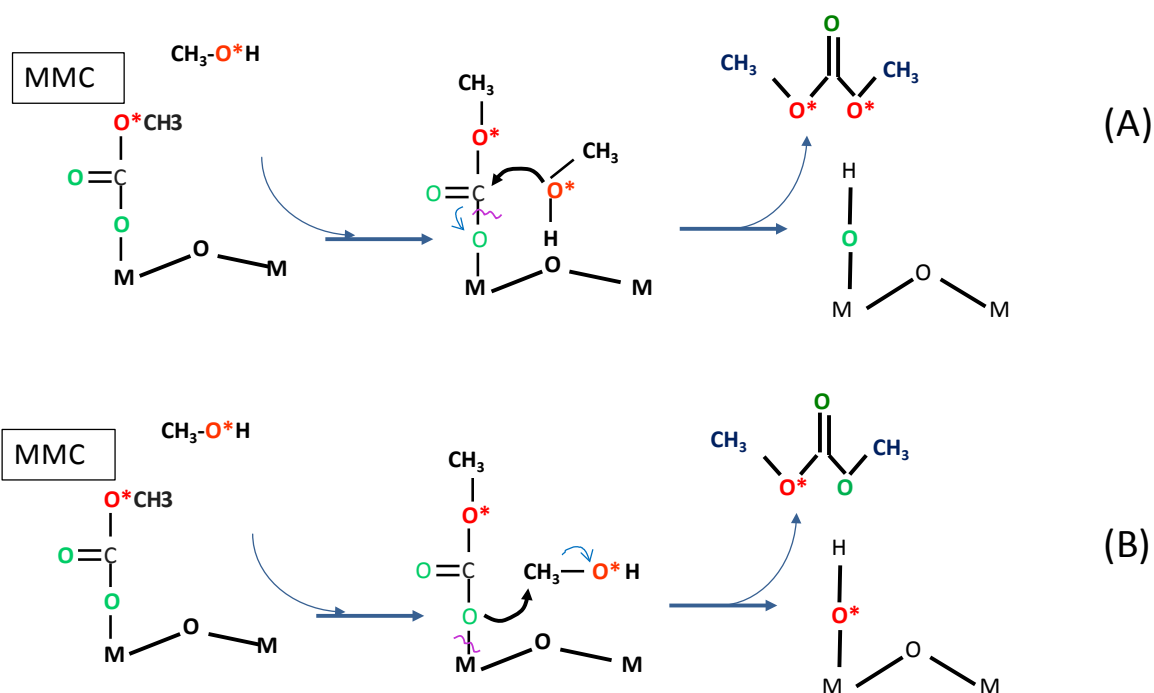


Figure 5-12 : Etape ③ dans la synthèse du DMC : Production de DMC à partir de l'intermédiaire MMC. (A) Addition nucléophile du méthoxide sur le MMC (B) Addition électrophile du méthyle sur le MMC

Le mécanisme procède donc par une addition nucléophile de -OCH<sub>3</sub> sur MMC

A ce stade de notre étude, nous ne savons pas si la 2<sup>ème</sup> molécule de méthanol impliquée dans l'étape ③ réagit en étant activée sous forme de méthoxide ou réagit sous forme moléculaire.

#### 5.2.4 Interprétation des résultats et élimination de mécanismes.

Les auteurs de [11] ont privilégié la réaction du méthanol moléculaire en effectuant une étude qui combine RMN et DRIFT. Ils proposent 3 voies possibles de réaction (e, f et e') en impliquant du méthanol moléculaire.

En Figure 5-13, nous reprenons le mécanisme proposé [11] sur un catalyseur Al/Ce. Nous suivons le trajet des oxygènes marqués  $O^{18}$  du méthanol noté (\*), et des oxygènes  $O^{16}$  des hydroxyles et du  $CO_2$  noté (●).

Le marquage des produits de la réaction DMC et  $H_2O$  que nous avons obtenu nous conduit à éliminer totalement les voies (f) et (e) qui produiraient du DMC<sup>16-18</sup>. Seule la voie (e') conduit aux produits que nous avons obtenus en utilisant  $CH_3O^{18}H$ .

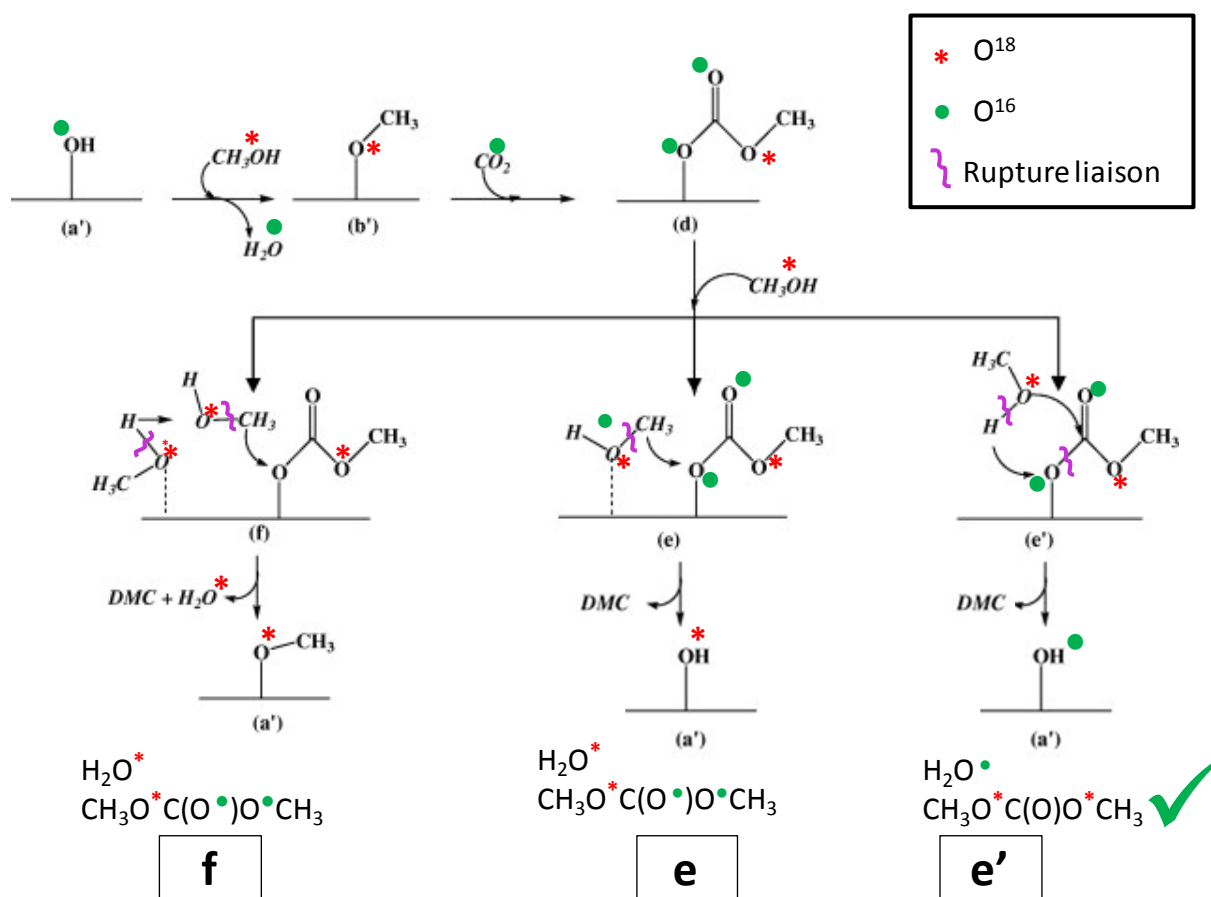


Figure 5-13 : Discrimination du mécanisme basé sur les résultats d'échange isotopique. Figure adaptée de [11].

Nos résultats obtenus sur le catalyseur  $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$  conduisent à une route (e') différente de celles des auteurs de [11] qui ont privilégié la voie (f). Leur étude DFT indique en effet que c'est la voie f qui implique les niveaux énergétiques les plus bas dans les états de transition pour ce mécanisme proposé pour le catalyseur Al/Ce.

### 5.3 Caractérisation par DRIFT de l'étape limitante

Nous caractérisons l'étape limitante ③ par DRIFT. Au préalable, il faut établir quelles fréquences sont caractéristiques de l'intermédiaire réactionnel MMC lié à un métal. Peu de données sont disponibles dans la littérature sur cette espèce.

Ensuite nous effectuons des mesures transitoires en passant de la réaction en régime permanent à la suppression de l'un des réactifs, ce qui nous renseignera sur l'étape limitante.

#### 5.3.1 Identification de l'intermédiaire mono methyl carbonate (MMC)

##### Attribution des fréquences :

Nous avons effectué l'adsorption de DMC vapeur à 40°C sur les oxydes dans une cellule DRIFT, suivie d'une TPD sous inerte.

Le diméthyl carbonate s'adsorbe sur l'oxyde en se décomposant en MMC et méthoxides.

La stabilité en température des espèces adsorbées combinée aux références [1] [12] et [13] nous a permis de d'attribuer les fréquences du MMC adsorbé sur CZ. Les fréquences du MMC sur ZrO<sub>2</sub> sont bien documentées (Tableau 5-2).

Tableau 5-2 : Attribution des fréquences (cm<sup>-1</sup>) du MMC dans la littérature et dans cette étude

|                                                       | ZrO <sub>2</sub> |                  |                      | CeO <sub>2</sub> |                  |                      | CZ                    |
|-------------------------------------------------------|------------------|------------------|----------------------|------------------|------------------|----------------------|-----------------------|
| référence                                             | [14]             | [12]             | Cette étude          | [13][2]          | [2]              | Cette étude          | Cette étude           |
| Oxyde                                                 | ZrO <sub>2</sub> | ZrO <sub>2</sub> | ZrO <sub>2</sub> FSP | CeO <sub>2</sub> | CeO <sub>2</sub> | CeO <sub>2</sub> FSP | CZ <sub>0.5</sub> FSP |
| Température                                           |                  |                  | 100                  | 130              | 30               | 100                  | 100                   |
| Fréquences attribuées au MMC (cm <sup>-1</sup> )      | 1600             | 1583             | 1606                 | 1572             | 1596             | 1590                 | 1595                  |
|                                                       | 1474             | 1478             | 1475                 | 1469             | 1463             | 1458                 | 1458                  |
|                                                       | 1389/1370        | 1372             | 1373                 | 1360             | 1349             | 1349                 | 1340                  |
|                                                       | 1200             | 1223/1200        | 1201                 |                  |                  | 1194                 | 1195                  |
|                                                       | 1113             | 1120             | -                    | 1109             |                  |                      |                       |
| Non attribuée                                         | -                | -                | -                    | 1292             |                  |                      |                       |
| Technique infrarouge<br>T : transmission<br>D : drift | T                | T                | D                    | D                | T                | D                    | D                     |

La Figure 5-14 ci-dessous présente les spectres de  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  et  $\text{CZ}_{0.5}$  à  $100^\circ\text{C}$  en thermodésorption du DMC. Il n'y a plus de DMC moléculaire ment lié à cette température sous flux d'inerte. Les bandes caractéristiques du MMC sont identifiées sur  $\text{CeO}_2$  et  $\text{ZrO}_2$  à l'aide des fréquences répertoriées dans le Tableau 5-2 . Le catalyseur  $\text{CZ}_{0.5}$  présente un spectre intermédiaire entre celui de  $\text{CeO}_2$  et  $\text{ZrO}_2$  pour les fréquences attribuées au MMC. Il présente également les deux espèces MeO(I) sur Ce ( $1113\text{cm}^{-1}$ ) et sur Zr ( $1150\text{cm}^{-1}$ ) distinctement.

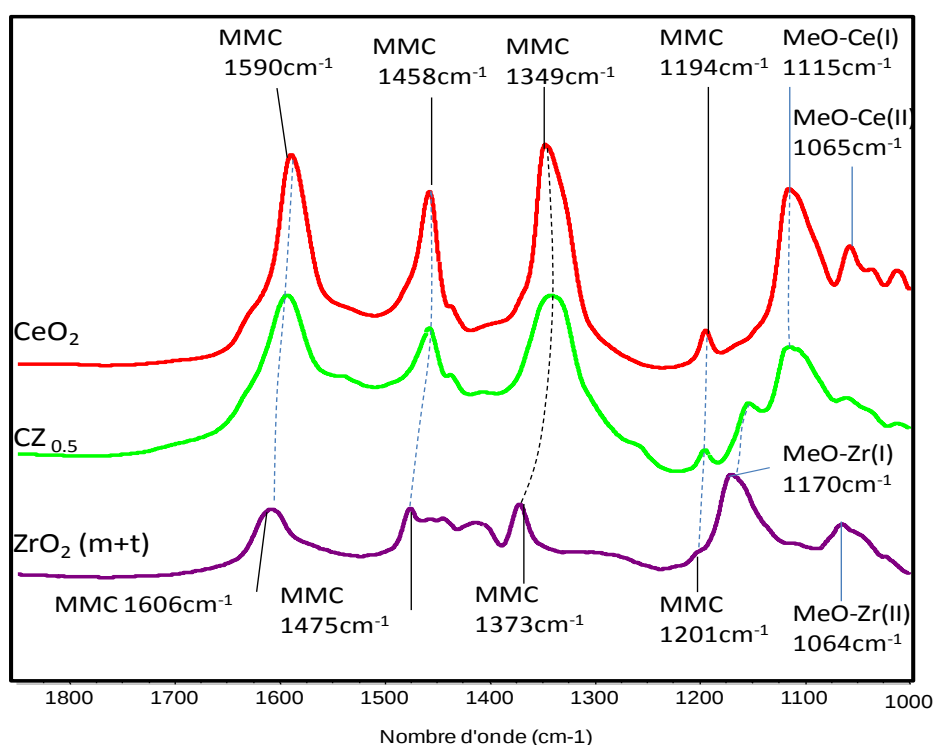
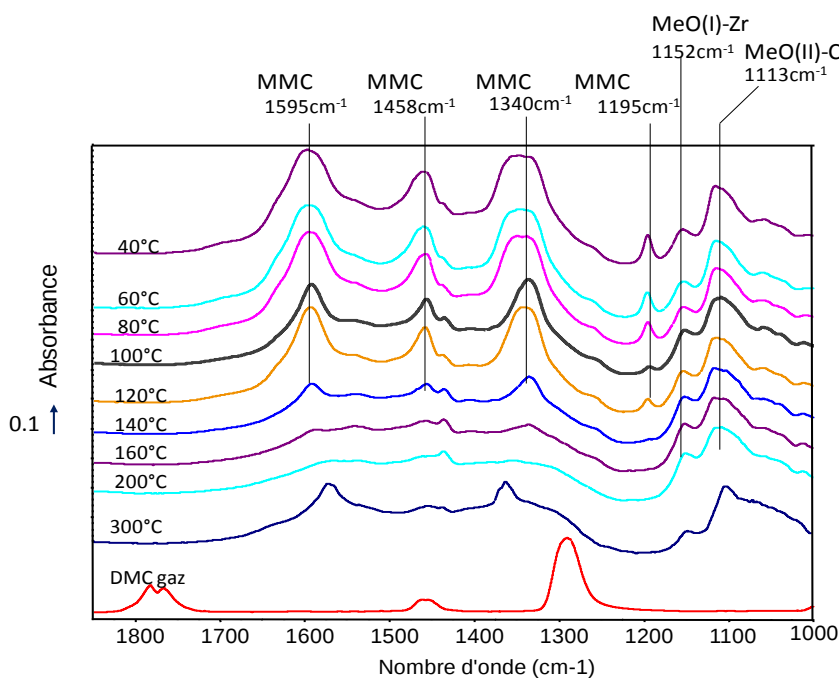


Figure 5-14 : DRIFTS de la TPD du DMC à  $100^\circ\text{C}$  sur FSP  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  et  $\text{CZ}_{0.5}$

-Stabilité thermique :Figure 5-15 : TPD sous Ar du DMC adsorbé sur CZ<sub>0.5</sub> à 40°C suivie par DRIFT

La Figure 5-15 montre les spectres acquis lors de la TPD du DMC sur FSP CZ<sub>0.5</sub>. Les fréquences attribuées au MMC à 1595cm<sup>-1</sup>, 1458cm<sup>-1</sup>, 1340cm<sup>-1</sup>, 1195cm<sup>-1</sup> disparaissent simultanément entre 80 et 120°C (même stabilité thermique). Par contre les espèces à 1152cm<sup>-1</sup> et 1113cm<sup>-1</sup> ont une stabilité thermique différente, elles sont encore présentes à 200°C ce qui confirme qu'elles ne possèdent pas la même stabilité que le MMC : ce sont des méthoxide de type I. Le spectre du DMC gazeux est également reporté pour montrer qu'il n'y a pas d'interférences avec les spectres de TPD.

Nous avons vérifié que le MMC présente la même stabilité thermique sur CeO<sub>2</sub> et ZrO<sub>2</sub>. En conséquence pour observer l'effet d'une mesure transitoire sur le MMC, nous nous placerons à 100°C, car au-delà de cette température les bandes du MMC sont nettement moins visibles.

### 5.3.2 Espèces de surface à 100°C lors de la réaction

Afin d'identifier les nombreuses espèces de surface générées par l'adsorption du méthanol et du  $\text{CO}_2$  sur Ce, Zr et  $\text{O}^{2-}$  nous avons enregistré les spectres de  $\text{CZ}_{0.5}$  sous MeOH, sous  $\text{CO}_2$ , et en réaction sous  $\text{MeOH} + \text{CO}_2$  à 100°C (Figure 5-16). Préalablement à ces mesures la CZ est désorbée 2h sous Ar à 250°C.

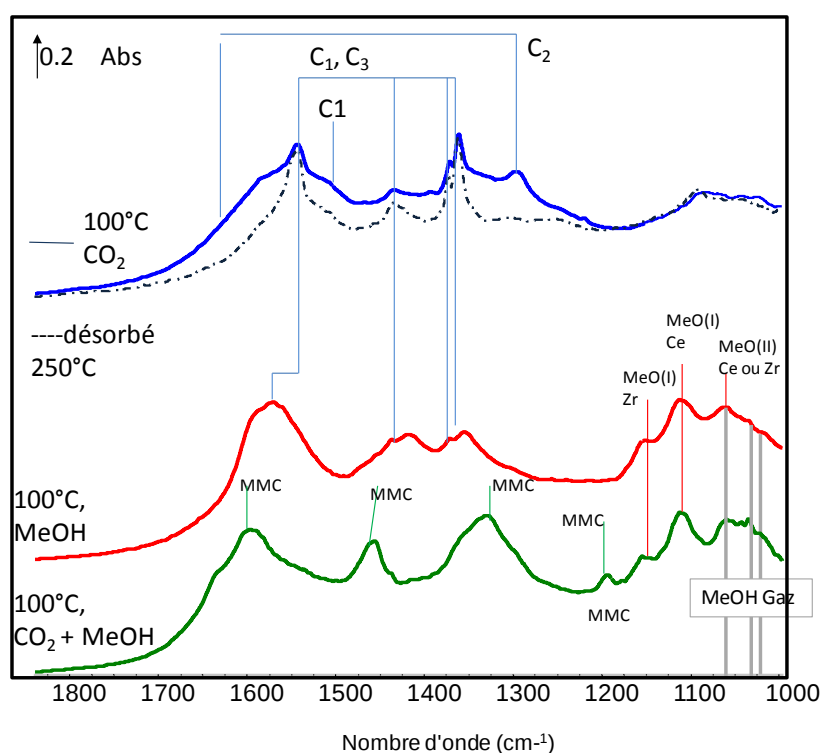


Figure 5-16 : Spectres DRIFT de  $\text{CZ}_{0.5}$  à 100°C sous  $\text{CO}_2$ , MeOH et  $\text{CO}_2 + \text{MeOH}$  en réaction

#### -Adsorption du $\text{CO}_2$

Les différentes espèces qui peuvent être générées par la présence de  $\text{CO}_2$  sur des CZ sont présentées ci –dessous.

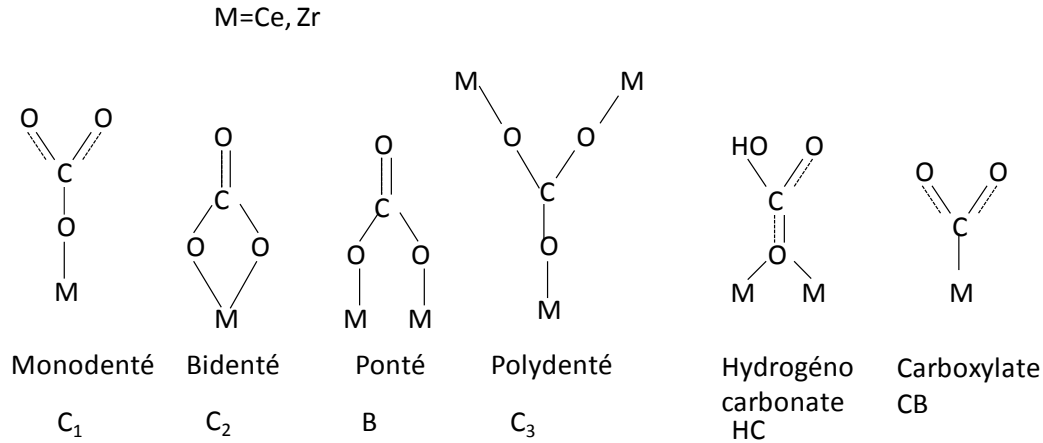


Figure 5-17 : Structure des carbonates et hydrogénocarbonates sur CZ. Notations de [15]

Les carbonates C<sub>3</sub> peuvent résister aux traitements thermiques à 500°C sous vide sur une cérine. L'assignation des bandes des carbonates, carboxylates sur la cérine est variable selon les études comme le présente la revue exhaustive [16]. Dans le cas des CZ, l'assignation des fréquences est complexifiée davantage par le rapport Ce/Zr de l'oxyde mixte. Les fréquences des carbonates et leur stabilité varient avec la composition, la température et la pression. L'exemple ci-dessous extrait de [15] illustre l'étude des espèces C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> à 100°C en fonction de la teneur en cérium. L'oxydation ou la réduction de la surface peuvent également modifier les fréquences attribuées aux carbonates.

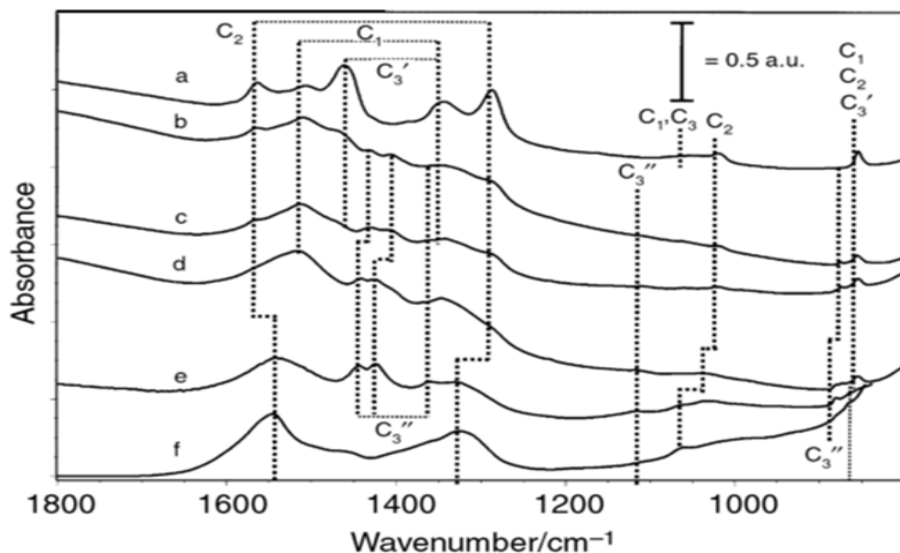


Figure 5-18 : Spectre de CZ à 100°C après exposition à 1.3kPa de CO<sub>2</sub>. (a) CeO<sub>2</sub> ; (f) :ZrO<sub>2</sub> ; (b-e) : composition intermédiaires extrait de la référence [15]

Tableau 5-3 : Attribution des fréquences sur CeO<sub>2</sub>. Espèces observée sur CZ à 100°C

|                          | Références pour l'attribution des fréquences : [16][17][18]                           | DRIFT sur CZ <sub>0.5</sub>                 |                                          |                                        |
|--------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|------------------------------------------|----------------------------------------|
| Type                     | Fréquences (cm <sup>-1</sup> ) sur CeO <sub>2</sub>                                   | Stabilité après prétraitement 2h /Ar, 250°C | Observé sur CZ à 100°C / CO <sub>2</sub> | Stabilité après désorption/ Ar à 500°C |
| HC                       | $\nu(\text{OH})=3617$<br>$\delta(\text{OH})=1218$<br>$\nu(\text{OCO})=1600,1390-1413$ | -                                           | -                                        | -                                      |
| B (ponté)                | $\nu(\text{OCO})=1736, 1132$ (faible)                                                 | -                                           | -                                        | -                                      |
| C <sub>1</sub> Unidenté  | $\nu(\text{OCO})=1460, (1500), 1350,1060$                                             | x                                           | x                                        |                                        |
| C <sub>2</sub> Bidenté   | $\nu(\text{OCO}) =1567, 1289, 1011$                                                   |                                             | x                                        | -                                      |
| C <sub>3</sub> Polydenté | $\nu(\text{OCO}) =1480-1420, 1400-1350, 1066$                                         | x                                           | x                                        | x                                      |

Nous nous basons sur le Tableau 5-3 pour identifier les espèces. La présence d'HC instable à partir de 100°C est éliminée du fait de l'absence de fréquence caractéristique à 1218cm<sup>-1</sup>. Les carbonate pontés présent dans les gammes 1736cm<sup>-1</sup> /1135 (CeO<sub>2</sub>) ou 1806 /1778 (ZrO<sub>2</sub>) ne sont également pas visibles. Les fréquences à 1540, 1430, et 1360 sont observées sur la CZ désorbée à 250°C et à 500°C et également à 100°C sous CO<sub>2</sub> : ce sont des polycarbonates. L'ajout de CO<sub>2</sub> à 100°C fait apparaitre de nouvelles fréquences moins stables à 1350 et 1600 qui sont des C<sub>2</sub>. (Figure 5-3).

-Adsorption du MeOH : Le spectre de CZ sous MeOH a déjà été étudié dans le chapitre IV. Nous observons des espèces méthoxides I à 1151cm<sup>-1</sup> et à 1111cm<sup>-1</sup>, et des espèces méthoxide II à 1044cm<sup>-1</sup>. Les bandes entre 1300 et 1600cm<sup>-1</sup> sont attribuées aux carbonates non éliminés lors du traitement sous Ar à 250°C. Les bandes caractéristiques du MeOH gaz sont également reportées pour localiser les éventuelles interférences, qui n'ont lieu que sur MeO(II).

### 5.3.3 Etude transitoire

La réaction est suivie dans une cellule de DRIFT à pression atmosphérique à 100°C. Nous n'observons pas le signal gazeux du DMC car les pressions partielle des réactifs et le taux de conversion sont très faibles. Les informations obtenues par cette méthode sont qualitatives.

En nous basant sur l'étude [1][14] nous avons étudié l'évolution du catalyseur FSP CZ<sub>0.5</sub> à 100°C en faisant varier la composition du flux pour observer la disparition ou la stabilité des espèces présentes selon 4 transitions différentes A-B-C-D. Les pourcentages sont en volume.

(A) 0.5% CO<sub>2</sub>/Ar => Ar : cette étape caractérise la désorption isotherme des carbonates sous inerte et est à comparer avec (C).

(B) 1% MeOH=> Ar : Cette étape caractérise la désorption des méthoxides sous inerte et est à comparer à (D).

(C) Réaction CO<sub>2</sub>+ MeOH=> MeOH : Lors de la réaction, l'espèce intermédiaire MMC, les carbonates et les espèces méthoxides sont formées à la surface du catalyseur. La suppression du CO<sub>2</sub> renseigne sur l'évolution du MMC sous pression partielle de MeOH. L'expérience comparative A permet d'évaluer le comportement des carbonates lorsque l'on coupe le CO<sub>2</sub>.

(D) Réaction CO<sub>2</sub> + MeOH=> CO<sub>2</sub> : Lors de la réaction l'espèce intermédiaire MMC, les carbonates et les espèces méthoxides sont formés à la surface du catalyseur. La suppression du CO<sub>2</sub> renseigne sur l'évolution du MMC sous pression partielle de CO<sub>2</sub>. L'expérience comparative B permet d'évaluer le comportement des méthoxides lorsque l'on coupe le MeOH.

Les résultats sont présentés en Figure 5-19 : La même échelle d'intensité et la même échelle temporelle (1 à 30mn) sont utilisées pour les 4 expériences, pour faciliter la comparaison.

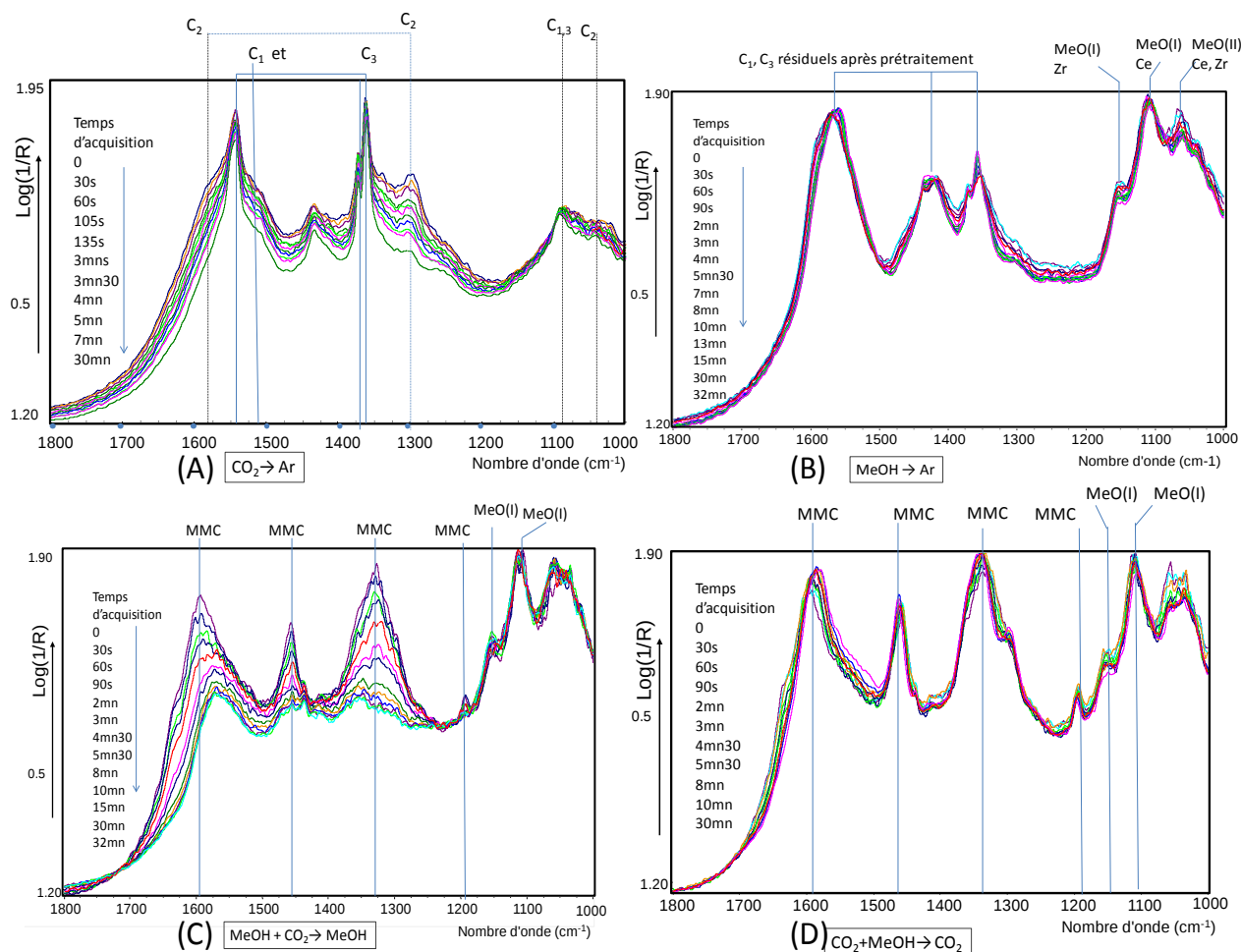


Figure 5-19 : Spectres DRIFT de  $\text{CZ}_{0.5}$  lors d'un changement de flux à  $100^\circ\text{C}$

(D) Lors de la transition  $\text{MeOH} + \text{CO}_2 \Rightarrow \text{CO}_2$ , l'intermédiaire MMC n'évolue que très peu. Les espèces méthoxides restent également stables sous flux de  $\text{CO}_2$ . A titre de comparaison nous avons vérifié la stabilité des méthoxides dans les mêmes conditions en effectuant la transition  $\text{MeOH} \Rightarrow \text{Ar}$  (B). Les espèces méthoxides restent également stables lorsque l'on coupe le méthanol.

(C) Lors du changement  $\text{MeOH} + \text{CO}_2 \Rightarrow \text{MeOH}$ , les bandes caractéristiques du MMC diminuent visiblement par rapport à ce qui est observé dans (D), sur la même échelle de temps de 30mn, et la même absorbance. A titre de vérification nous avons vérifié la stabilité des carbonates dans les mêmes conditions en effectuant la transition  $\text{CO}_2 \Rightarrow \text{Ar}$  (A). Les carbonates évoluent dans le temps également dans la zone  $1250\text{cm}^{-1}$ - $1700\text{cm}^{-1}$  (Figure 5-19 A) mais beaucoup moins que le MMC sur la même période de 30mn. Les méthoxy (I) restent stables, ce qui est normal car le catalyseur est balayé par un flux de MeOH. Il est difficile dans ces conditions d'évaluer en Figure 5-19 C la contribution des carbonates et du MMC dans la diminution des bandes entre  $1250$  et  $1700\text{cm}^{-1}$

La figure ci-dessous résume ces observations en observant l'évolution des aires associées aux carbonates et MMC et aux méthoxides (I).

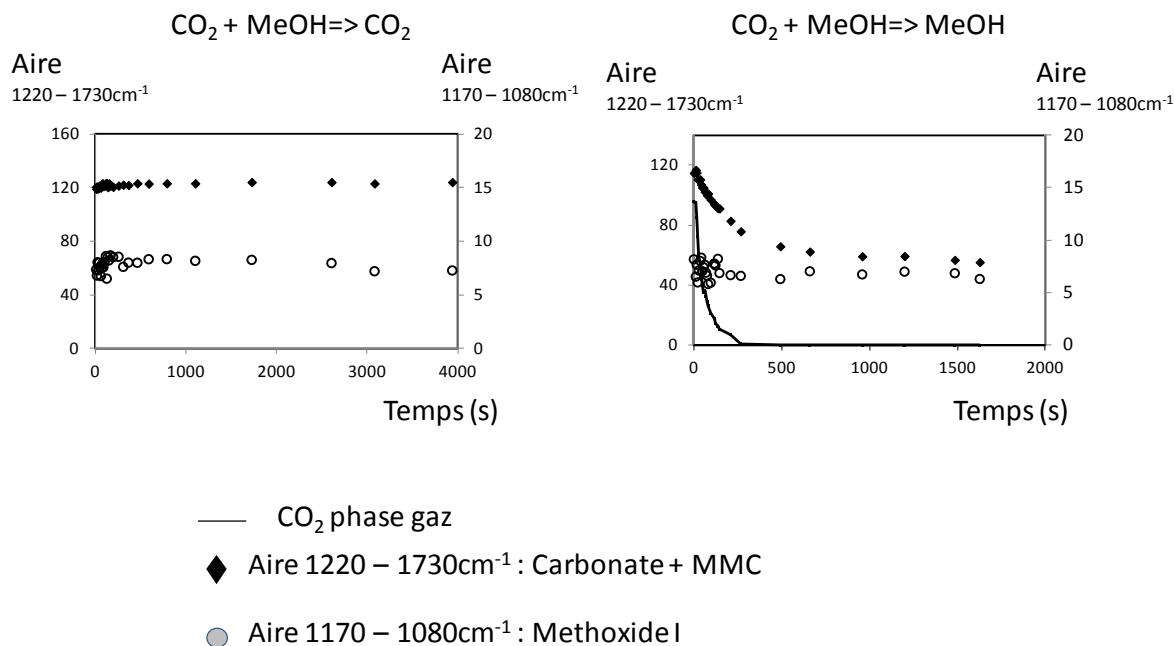


Figure 5-20 : Evolution des aires des bandes à 1220-1730 cm<sup>-1</sup> et 1170-1080cm<sup>-1</sup> au cours du temps lors d'une transition Me + CO<sub>2</sub> => CO<sub>2</sub> ou MeOH

Par contre la petite bande à 1195cm<sup>-1</sup> est caractéristique du MMC et n'a aucune interférence avec les fréquences attribuées aux méthoxides et aux carbonates. L'évolution de son aire en fonction du temps est donc un marqueur quantitatif de la présence de MMC.

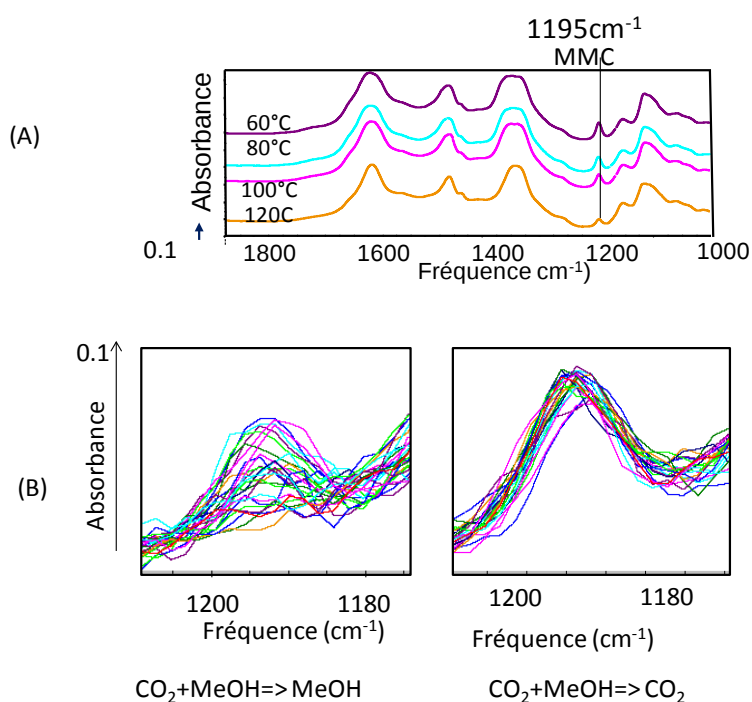


Figure 5-21 : Bandes du MMC (A) Identifiée par TPD de DMC entre 80 et 120°C (B) évolution de la bande lors d'une transition : Réaction vers MeOH ou réaction vers CO<sub>2</sub>

Les échelles de temps ont imposé les conditions d'acquisition rapides suivantes : résolution 4cm<sup>-1</sup> et spectres toutes les 10s, ce qui donne un rapport signal sur bruit élevé (Figure 5-21 B). L'intégration de la bande entre 1180 cm<sup>-1</sup> et 1210 cm<sup>-1</sup> en fonction du temps donne donc un signal bruiteux. L'évolution de cette aire au cours du temps montre néanmoins clairement que le MMC reste stable sous flux de CO<sub>2</sub>, et qu'il disparaît rapidement sous flux de MeOH (Figure 5-22).

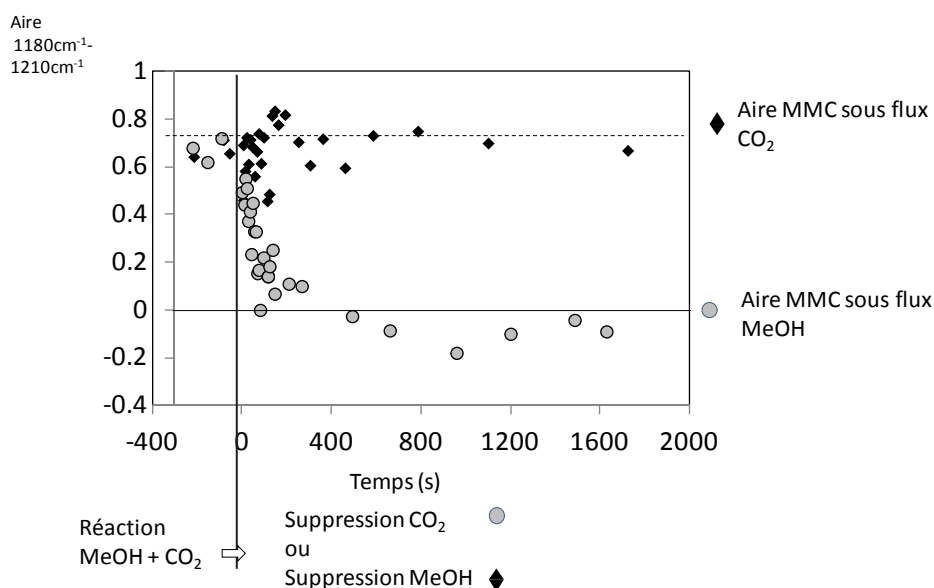
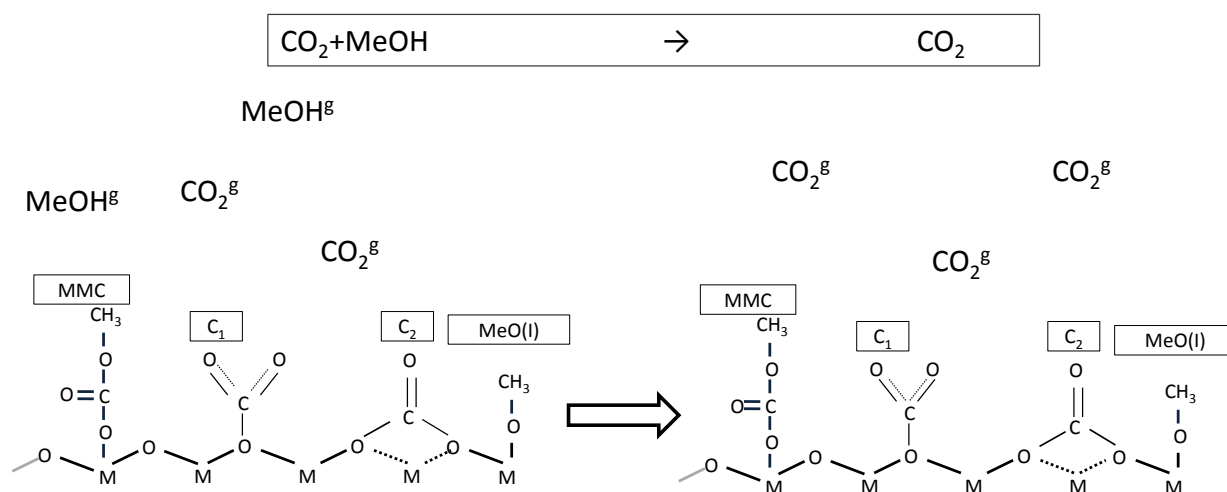


Figure 5-22 : Evolution de l'aire 1180cm<sup>-1</sup>-1210cm<sup>-1</sup> du MMC en fonction du temps au cours d'une transition : Réaction vers MeOH ou CO<sub>2</sub>.

Les observations (D) nous conduisent à schématiser l'évolution de la surface du catalyseur CZ en Figure 5-23. Les espèces présentes avant la transition sont des méthoxides, des carbonates et du MMC. La suppression du MeOH nous permet d'observer l'évolution de ces espèces sous flux de CO<sub>2</sub> seul.



Le MMC et les méthoxydes (I) restent.  
 Le MMC n'est pas consommé par les méthoxydes (I)  
 Les carbonates n'évoluent pas sous flux de CO<sub>2</sub>

Figure 5-23: Stabilité du MMC lors du changement MeOH+CO<sub>2</sub>=> CO<sub>2</sub>

L'intermédiaire réactionnel MMC reste stable. Donc il ne réagit pas avec les méthoxides, sinon on observerait une diminution des 2 espèces. De plus nous n'observons pas non plus d'augmentation temporaire de l'espèce MMC, ce qui signifie le MMC n'est visiblement pas produit par réaction entre espèces de surface présentes : carbonates et méthoxides adsorbés.

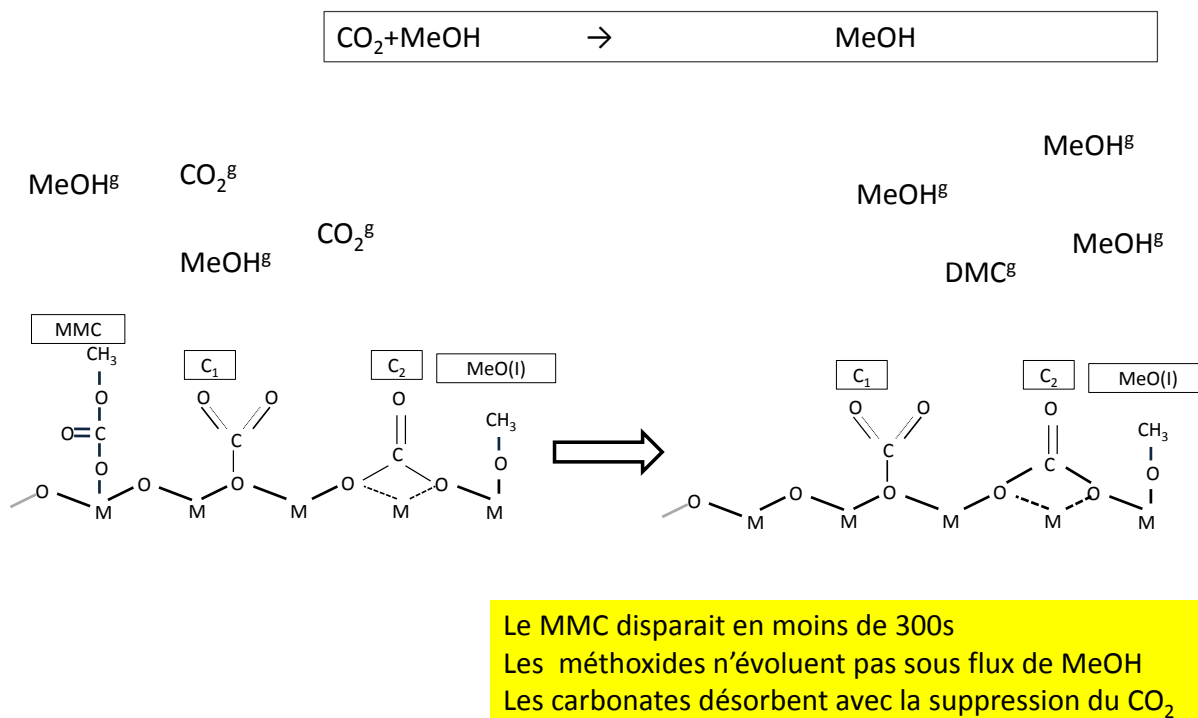


Figure 5-24 : Disparition du MMC lors du changement  $\text{MeOH} + \text{CO}_2 \Rightarrow \text{MeOH}$

Les observations (C) sont schématisées en Figure 5-24. Les espèces présentes avant la transition sont des méthoxides, des carbonates et du MMC. La suppression du CO<sub>2</sub> nous permet d'observer l'évolution de ces espèces sous flux de MeOH seul.

Le MMC disparaît en moins de 300 s (Figure 5-22), donc le MMC est consommé,

(i) soit par les méthoxides

(ii) soit par le MeOH.

Nous avons exclu la réaction entre méthoxides et MMC par nos observations en (C). Le MMC est donc consommé par le MeOH en phase gaz. Comme l'activité catalytique est faible, le signal gaz du DMC n'est pas observé, ni dans la cellule de DRIFT, ni dans une cellule à gaz FTIR que nous avons placée en sortie de cellule DRIFT.

Les mêmes expériences ont été conduites à 200°C, et l'évolution de l'espèce MMC est similaire à ce qui est reporté dans (C) et (D).

Les études transitoires réalisées par DRIFT doivent être exploitées avec précaution. La contribution du ciel gazeux de la cellule aux spectres est difficile à corriger lors d'étapes de transition. La contribution gazeuse du MeOH notamment empêche toute observation des méthoxides de type (II). Les volumes morts de ces cellules DRIFT (2-3cc) contribuent à fausser les temps de réponses lors d'un échelon. Dans notre cas le suivi de la phase gaz du CO<sub>2</sub> est un

bon indicateur du temps de purge. Par contre les conversions sont si faibles qu'il n'est pas possible de coupler l'évolution des espèces de surface avec l'apparition/ disparition du produit de réaction (DMC).

### 5.4 Conclusion et confrontation à l'état de l'art

Nous confrontons nos propres observations à l'état de l'art et proposons un mécanisme complet.

-Nos observations démontrent que la formation du DMC suit le même mécanisme sur  $\text{CeO}_2$  et CZ par mesures isotopiques avec du  $\text{MeO}^{18}\text{H}$ . Ceci est en contradiction avec l'étude infrarouge reportée dans [20] qui compare les mécanismes sur  $\text{ZrO}_2$  et  $\text{CeO}_2$ . Les assignations des espèces de cette publication ont été critiquées dans [19], car elles superposent la phase gaz du méthanol aux espèces adsorbées et conduisent donc à des assignations de fréquences qui sont erronées.

-L'oxygène de cœur de l'oxyde ne participe pas à la réaction d'après nos mesures sur  $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2^{18}\text{H}$ . La piste d'une réaction redox est exclue. Ceci n'avait pas été démontré à notre connaissance.

-Les observations DRIFT à 100°C et 200°C de nature qualitative suggèrent que le MMC n'est pas formé par une réaction entre espèces de surface carbonates et méthoxides (2). Il est formé par l'insertion de  $\text{CO}_2$  moléculaire dans la liaison  $\text{M-O-CH}_3$  ( $\text{M}=\text{Ce, Zr}$ ). Ces observations corroborent le premier mécanisme proposé par Bell en 2001 [14]. Cependant cette étape est la moins bien caractérisée dans le mécanisme. Quels sont les paramètres qui facilitent l'insertion du  $\text{CO}_2$  ? Nous pensons que l'insertion du  $\text{CO}_2$  est à ce stade facilitée par une polarisation créée par les défauts d'oxygène de l'oxyde (pair acide-base de Lewis  $\text{M}^{+}-\text{O}^{2-}$ , Chapitre IV).

-Les mesure isotopiques démontrent que le DMC est formé au cours de l'étape 3 par une addition nucléophile de  $-\text{OCH}_3$  sur le MMC. Les observations isotopiques sont en accord avec ce qui a été observé dans [10] au cours d'une réaction de production de DMC couplée avec la déshydratation de 2 cyanopyridine sur  $\text{CeO}_2$ . Les auteurs proposent l'étape de la Figure 5-25.

A ce stade, les auteurs n'ont pas démontré l'état du méthanol qui intervient dans l'étape 3. Méthoxide ou méthanol moléculaire non lié ?

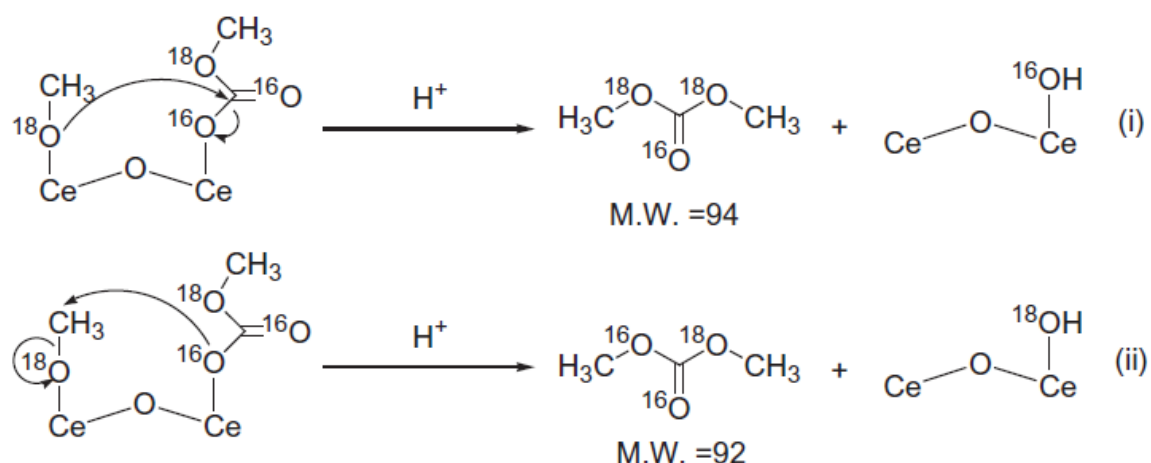


Figure 5-25 : Proposition de l'étape ③ dans [10] ; (i) attaque électrophile d'un méthyle ;

(ii) Addition nucléophile de  $\text{OCH}_3$

Nos mesures indiquent que le nucléophile  $\text{OCH}_3$  provient plus probablement d'un méthanol en phase dissoute et non d'une espèce méthoxide adsorbée. Ceci est en accord avec l'une des pistes proposée dans [9] (voie e'). Les 2 autres ont été éliminées par les mesures avec  $\text{CH}_3\text{O}^{18}$ .

Nous proposons donc le mécanisme complet en Figure 5-26.

M=Ce ou Zr

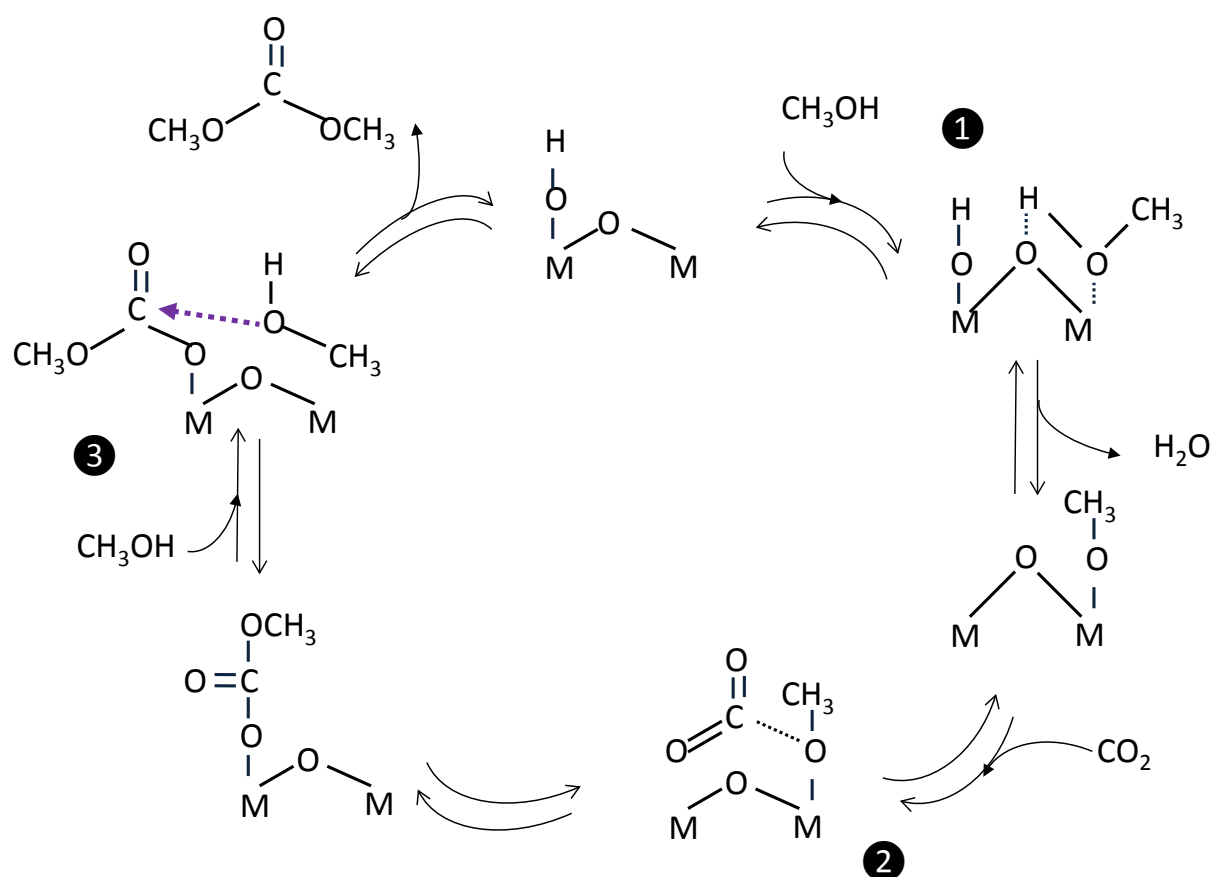


Figure 5-26 : Mécanisme catalytique de la synthèse du DMC sur catalyseur CZ

- ➊ Adsorption dissociative du méthanol qui libère une molécule d'eau et crée un méthoxide lié sur M ( $\text{M}=\text{Ce}^{4+}, \text{Zr}^{4+}$ )
- ➋ Insertion du  $\text{CO}_2$  dans la liaison métal-oxygène du méthoxide pour former un MMC
- ➌ Addition nucléophile du méthanol moléculaire sur le MMC pour former le DMC et un hydroxyle lié sur M

## Références bibliographiques

- [1] S. Xie, A.T. Bell, An in situ Raman study of dimethyl carbonate synthesis from carbon dioxide and methanol over zirconia, *Catal. Letters*. 70 (2000) 137–143. doi:10.1023/A:1018837317910.
- [2] J. Lamotte, V. Morávek, M. Bensitel, J.C. Lavalley, FT-IR study of the structure and reactivity of methoxy species on ThO<sub>2</sub> and CeO<sub>2</sub>, *React. Kinet. Catal. Lett.* 36 (1988) 113–118. doi:10.1007/BF02071150.
- [3] C.M. Marin, L. Li, A. Bhalkikar, J.E. Doyle, X.C. Zeng, C.L. Cheung, Kinetic and mechanistic investigations of the direct synthesis of dimethyl carbonate from carbon dioxide over ceria nanorod catalysts, *J. Catal.* 340 (2016) 295–301. doi:10.1016/j.jcat.2016.06.003.
- [4] M. Honda, M. Tamura, Y. Nakagawa, K. Tomishige, Catalytic CO<sub>2</sub> conversion to organic carbonates with alcohols in combination with dehydration system, *Catal. Sci. Technol.* 4 (2014) 2830. doi:10.1039/C4CY00557K.
- [5] H.J. Hofmann, A. Brandner, P. Claus, Direct Synthesis of Dimethyl Carbonate by Carboxylation of Methanol on Ceria-Based Mixed Oxides, *Chem. Eng. Technol.* 35 (2012) 2140–2146. doi:10.1002/ceat.201200475.
- [6] B.A. V Santos, C.S.M. Pereira, V.M.T.M. Silva, J.M. Loureiro, A.E. Rodrigues, Kinetic study for the direct synthesis of dimethyl carbonate from methanol and CO<sub>2</sub> over CeO<sub>2</sub> at high pressure conditions, *Appl. Catal. A Gen.* 455 (2013) 219–226. doi:10.1016/j.apcata.2013.02.003.
- [7] G. Biousque, Y. Schuurman, The reaction mechanism of the high temperature ammonia oxidation to nitric oxide over LaCoO<sub>3</sub>, *J. Catal.* 276 (2010) 306–313. doi:10.1016/j.jcat.2010.09.022.
- [8] Y. Madier, C. Descorme, A.M. Le Govic, D. Duprez, Oxygen Mobility in CeO<sub>2</sub> and Ce<sub>x</sub>Zr<sub>(1-x)</sub>O<sub>2</sub> Compounds: Study by CO Transient Oxidation and <sup>18</sup>O/ <sup>16</sup>O Isotopic Exchange, *J. Phys. Chem. B*. 103 (1999) 10999–11006. doi:10.1021/jp991270a.
- [9] S.Y. Christou, M.C. Álvarez-Galván, J.L.G. Fierro, A.M. Efstathiou, Suppression of the oxygen storage and release kinetics in Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> induced by P, Ca and Zn chemical poisoning, *Appl. Catal. B Environ.* 106 (2011) 103–113. doi:10.1016/j.apcatb.2011.05.013.
- [10] M. Honda, M. Tamura, Y. Nakagawa, K. Nakao, K. Suzuki, K. Tomishige, Organic carbonate synthesis from CO<sub>2</sub> and alcohol over CeO<sub>2</sub> with 2-cyanopyridine: Scope and mechanistic studies, *J. Catal.* 318 (2014) 95–107. doi:10.1016/j.jcat.2014.07.022.
- [11] M. Aresta, A. Dibenedetto, C. Pastore, A. Angelini, B. Aresta, I. Pápai, Influence of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the performance of CeO<sub>2</sub> used as catalyst in the direct carboxylation of methanol to dimethylcarbonate and the elucidation of the reaction mechanism, *J. Catal.* 269 (2010) 44–52. doi:10.1016/j.jcat.2009.10.014.
- [12] M. Bensitel, V. Moraver, J. Lamotte, O. Saur, J.-C. Lavalley, Infrared study of alcohols adsorption on zirconium oxide: reactivity of alkoxy species towards CO<sub>2</sub>, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Spectrosc.* 43 (1987) 1487–1491. doi:10.1016/S0584-8539(87)80035-1.
- [13] Y. Yoshida, Y. Arai, S. Kado, K. Kunimori, K. Tomishige, Direct synthesis of organic carbonates from the reaction of CO<sub>2</sub> with methanol and ethanol over CeO<sub>2</sub> catalysts, *Catal. Today*. 115 (2006) 95–101. doi:10.1016/j.cattod.2006.02.027.
- [14] K.T. Jung, A.T. Bell, An in Situ Infrared Study of Dimethyl Carbonate Synthesis from Carbon

- Dioxide and Methanol over Zirconia, *J. Catal.* 204 (2001) 339–347. doi:10.1006/jcat.2001.3411.
- [15] M. Daturi, C. Binet, J. Lavalley, R. Sporken, Surface investigation on Ce Zr O compounds  $x_1 - x_2$ , (1999) 5717–5724.
- [16] G.N. Vayssilov, M. Mihaylov, P. St. Petkov, K.I. Hadjiivanov, K.M. Neyman, Reassignment of the Vibrational Spectra of Carbonates, Formates, and Related Surface Species on Ceria: A Combined Density Functional and Infrared Spectroscopy Investigation, *J. Phys. Chem. C.* 115 (2011) 23435–23454. doi:10.1021/jp208050a.
- [17] C. Binet, M. Daturi, J.-C. Lavalley, IR study of polycrystalline ceria properties in oxidised and reduced states, *Catal. Today.* 50 (1999) 207–225. doi:10.1016/S0920-5861(98)00504-5.
- [18] T. Tabakova, F. Boccuzzi, M. Manzoli, D. Andreeva, FTIR study of low-temperature water-gas shift reaction on gold/ceria catalyst, *Appl. Catal. A Gen.* 252 (2003) 385–397. doi:10.1016/S0926-860X(03)00493-9.
- [19] F.C. Meunier, In situ FT-IR spectroscopy investigations of dimethyl carbonate synthesis: on the contribution of gas-phase species, *RSC Adv.* 6 (2016) 17288–17289. doi:10.1039/C4RA15157G.
- [20] Chen, L., Wang, S., Zhou, J., Shen, Y., Zhao, Y., Ma, X., Overbury, S. H, Dimethyl carbonate synthesis from carbon dioxide and methanol over  $\text{CeO}_2$  versus over  $\text{ZrO}_2$ : comparison of mechanisms. *RSC Adv.* 4 (2014), 30968–30975. doi.org:10.1039/C4RA03081H



## **CHAPITRE 6 :**

### **Etude cinétique**



## 6 Etude cinétique

### 6.1 Réacteur continu parfaitement agité

L'intérêt d'un tel dispositif est que l'on peut observer la désactivation du catalyseur, et effectuer les mesures cinétiques en s'affranchissant des contraintes liées à la progression de la réaction vers l'équilibre thermodynamique.

Nous envisageons donc initialement nos mesures dans un système triphasique gaz-liquide-solide qui supporte des contraintes de pression (50 à 200 bar) et de température (jusqu'à 200°C).

#### 6.1.1 Dispositif initial et limitations techniques

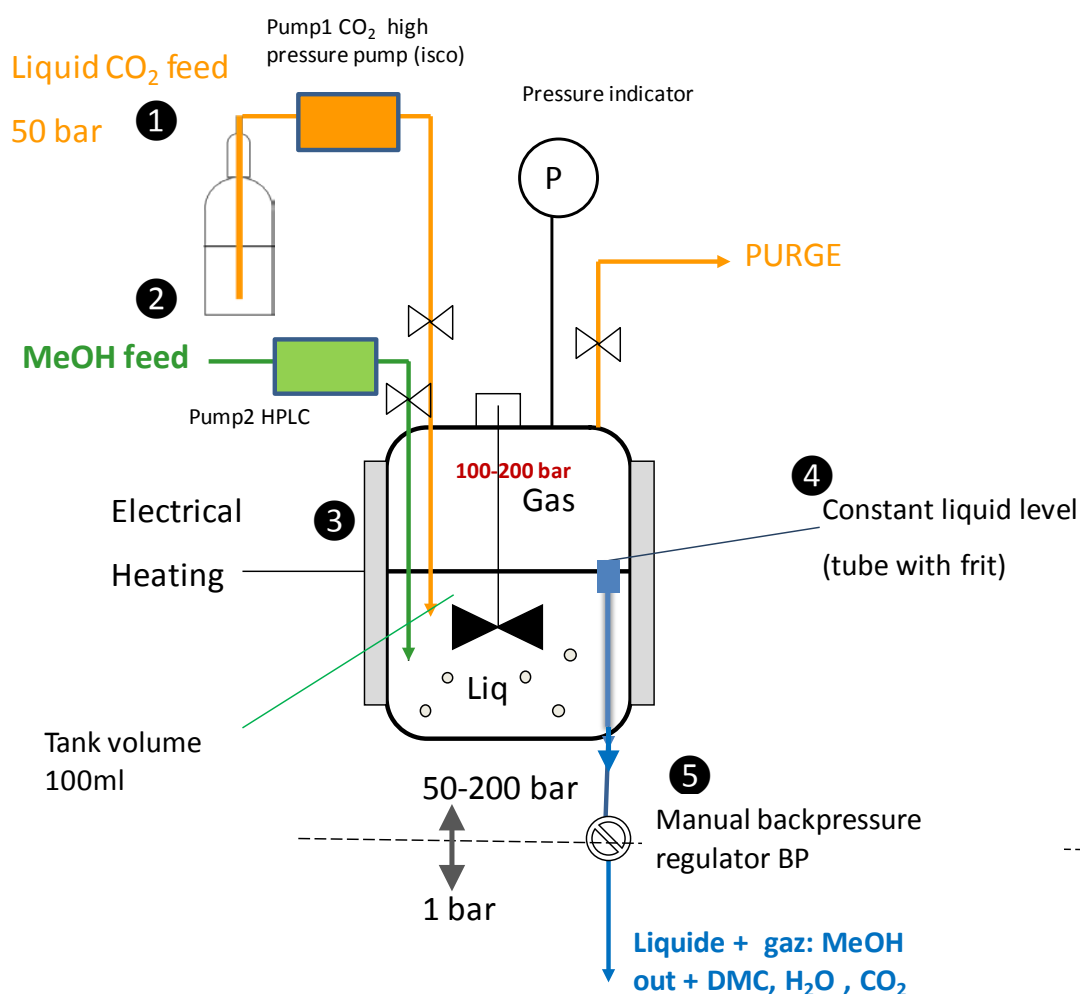


Figure 6-1 Schéma de principe du réacteur continu agité

Le dispositif initial comprend :

- ❶ une alimentation continue en CO<sub>2</sub> par une pompe seringue Isco qui travaille en mode régulation de pression ou de débit
- ❷ une alimentation continue en MeOH par une pompe HPLC Shimadzu
- ❸ une cuve réactionnelle agitée de 100ml et l'instrumentation associée (Parr instrument) pour mesurer la pression, agiter et réguler le chauffage électrique du réacteur. La taille de la cuve a été dimensionnée par rapport à l'état de l'art pour utiliser des quantités de catalyseur adaptées (<0.5g) lors des mesures. Afin de maintenir le volume de la phase liquide constant, le réacteur est équipé d'une surverse matérialisée par un tube en inox équipé d'un fritte ❹ (porosité 2µm) afin de retenir le catalyseur dans la phase liquide
- ❺ un déverseur manuel (Tescom) en sortie de réacteur permet de maintenir la pression en amont dans le réacteur. Le déverseur est placé sur la sortie des effluents gazeux et liquide et fonctionne à température ambiante.

Le criblage a mis en évidence des catalyseurs très actifs en poudre préparés par FSP que nous avons choisis pour réaliser l'étude cinétique.

Plusieurs essais ont été réalisés en continu en utilisant 0.1 à 0.5g de CZ<sub>0.5</sub>. A chaque essai, le déverseur a été endommagé par la présence de poudres (action abrasive) entraînées par le liquide dans le siège de la vanne.

Plusieurs modifications du dispositif se sont soldées par des échecs :

- modification de la porosité du fritté en amont du déverseur (0.5µm soudé, fritte inox valco)

- réalisation de pastilles et tamisage pour modifier la granulométrie du catalyseur (100-300µm)

- des analyses par granulométrie laser ont montré que la taille initiale des particules est de 2-10µm. Sous l'action de l'agitation et de la mise en suspension dans un milieu liquide sous pression, nous pensons que ces particules se désagrègent et que leur taille réelle est encore plus faible.

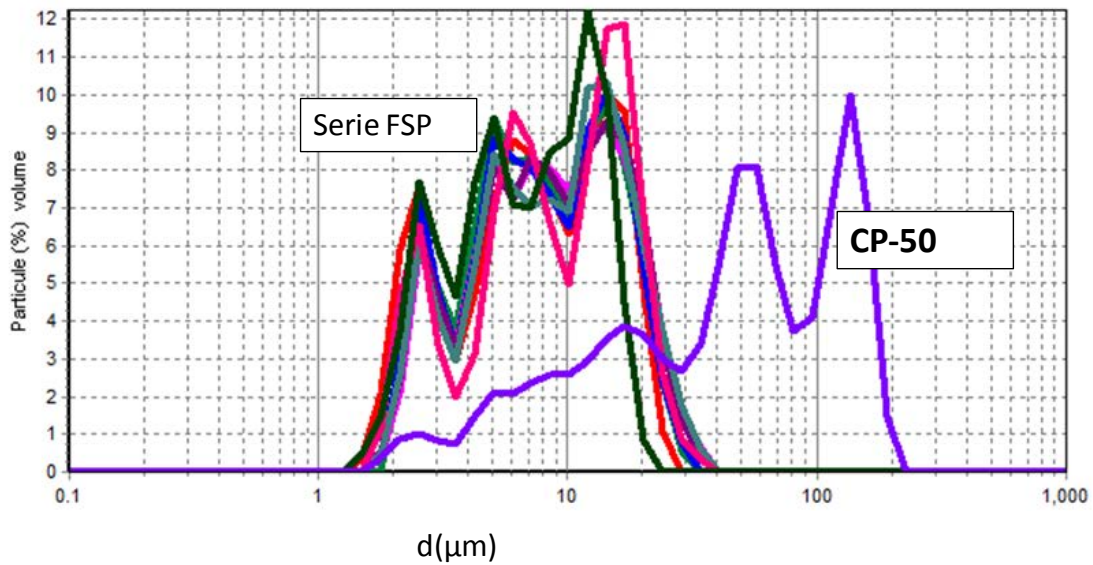


Figure 6-2 : Distribution en taille de particules des CZ par granulométrie laser.

La plus grande durée de fonctionnement en continu du réacteur sans que le déverseur ne soit endommagé est de 24h avec une activité maintenue constante pour le meilleur des catalyseurs FSP  $x=0.5$ . Ceci nous permet d'évaluer le TON à 500 sur 24h à 100°C et 100 bar.

### 6.1.2 Vers des catalyseurs structurés ?

La possibilité de travailler avec des catalyseurs mis en forme nous semble une alternative séduisante car la poudre est fixée sur un support et n'est plus en suspension. D'autre part dans le projet Carena, le dépôt du catalyseur sur la membrane est également une étape étudiée pour la réalisation du réacteur catalytique membranaire.

Aussi en parallèle nous travaillons sur l'intégration à notre dispositif d'un réacteur à panier catalytique tournant dit « Mahoney Robinson ». Les modèles disponibles sur le marché (Parr instrument, Parker Autoclave Engineers) ne conviennent pas car les volumes des paniers (40ml) ne sont pas adaptés à l'échelle de notre étude. Nous réalisons un panier sur mesure de volume 5ml adapté à notre cuve (Figure 6-3 ).



Figure 6-3 : Paniers catalytique développés (A) Panier catalytique pour cuve 100ml (B) Maquette froide avec panier catalytique

Nous testons différents catalyseurs structurés immobilisés dans un panier, en rencontrant toujours le même phénomène d'attrition dans la phase liquide agitée sous pression, indépendamment de la méthode de préparation.

Tableau 6-1 : Catalyseurs structurés testés

| Type de structure    | Type de mise en forme                                                  | Réalisation | Résultat                             |
|----------------------|------------------------------------------------------------------------|-------------|--------------------------------------|
| Extrudes commerciaux | Extrudés 75% $ZrO_2$ -19% $CeO_2$                                      | Norpro      | Attrition                            |
| Bille alumine 1mm    | Imprégnation avec solution nitrate cérium et zirconium et calcination  | Ircelyon    | Attrition                            |
| Bille alumine 1mm    | Dépôt $CeO_2$ - $ZrO_2$ par méthode Pechinni                           | IEM, CARENA | Attrition                            |
| Bille alumine 1mm    | Enduction de FSP $CZ_{0.5}$ avec un liant à base d'alumine (10% masse) | JM, CARENA  | Attrition mais<br>Activité conservée |



Figure 6-4 : Attrition sur des billes enduites placées dans un bécher à 25°C avec du méthanol

Même dans des conditions « douces » sans pression ni température, les billes enduites ne supportent pas l'agitation en phase liquide.

Ces essais nous ont conduits à abandonner la solution d'un réacteur continu et à nous diriger vers un réacteur fermé avec un catalyseur en poudre en suspension. L'évolution de la conversion est suivie en effectuant des prélèvements périodiques de liquide par le haut du réacteur. Le dispositif final est décrit dans le chapitre II.

Afin de minimiser la réduction du volume de phase liquide dans le temps, générée par les prélèvements au cours d'une étude cinétique, nous avons modifié la taille de la cuve. La nouvelle cuve est de 300ml (au lieu de 100ml), l'environnement et l'instrumentation du réacteur restant inchangés.

L'attrition du catalyseur rend impossible l'utilisation d'un réacteur agité en phase liquide, continu sous pression. Toutes les mesures cinétiques seront donc réalisées dans un système fermé sous pression, avec une évolution des réactifs vers l'équilibre thermodynamique.

## 6.2 Dépendance des concentrations et du volume de phase liquide en fonction de la température et de la pression

Les hypothèses et calculs qui nous ont permis de déterminer les concentrations de réactifs  $[\text{MeOH}]_i$  et  $[\text{CO}_2]_i$  en température et en pression ainsi que le volume de la phase liquide  $V_l$  ont été détaillés au chapitre 2. Nous en rappelons ci-dessous les conclusions.

La phase liquide est un CXL. L'expansion du volume de phase liquide entre température et pression ambiante et conditions expérimentales est importante, mais peu caractérisée dans la littérature en température et en pression, et non mesurable sur notre système.

Les grandeurs  $[\text{MeOH}]_i$ ,  $[\text{CO}_2]_i$  sont calculées à partir de l'état de l'art pour être injectées dans le modèle cinétique.

Le volume de phase liquide  $V_L$  est calculé à partir de données de la littérature et de nos mesures.

### 6.2.1 Dépendance en fonction de la température :

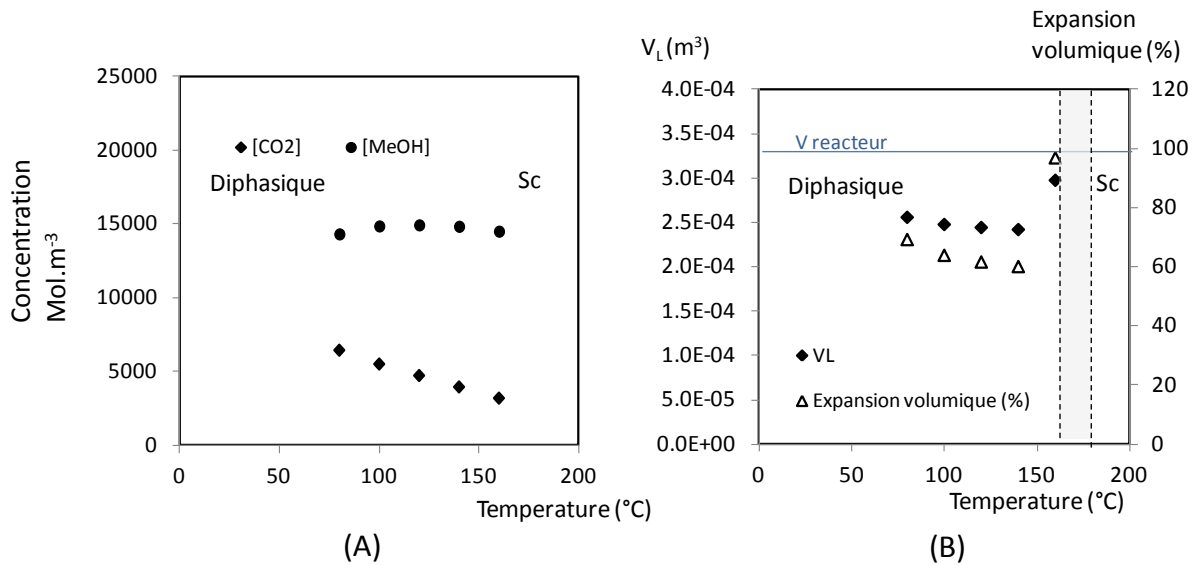


Figure 6-5 : Description de la phase liquide à 100 bar en fonction de la température dans le réacteur. (A)  $[\text{MeOH}]_i, [\text{CO}_2]_i$  ; (B)  $V_L$  (♦) et expansion volumique  $\Delta V_L/V_L^0$  (Δ)

La Figure 6-5 A montre l'évolution des concentrations en fonction de la température à 100 bar. Le système est correctement décrit tant que l'on est en milieu diphasique, les variations des concentrations en fonction de la température sont faibles. L'expansion volumique  $\Delta V_L/V_L^0$  est définie comme la variation de volume rapportée au volume initial de méthanol introduit dans le réacteur. Cette expansion de la phase liquide est stable (Figure 6-5 B) et diminue légèrement avec la température, puisque l'on vaporise du liquide.

Les valeurs estimées pour le modèle lorsque l'on fait varier la température à pression fixée présentent peu d'incertitude.

### 6.2.2 Dépendance en fonction de la pression :

La Figure 6-6 A montre l'évolution des concentrations en fonction de la pression. Les variations de concentrations observées sur la plage de mesures 50-100 bar sont importantes. A partir de 140 bar le volume de phase liquide est moins bien évalué car on approche du point critique, et dans cette zone de transition, l'expansion volumique de la phase liquide augmente de façon considérable (Figure 6-6 B). Après cette zone de transition, le milieu supercritique est mieux décrit car le volume  $V_L$  est connu, c'est celui du réacteur (330ml).

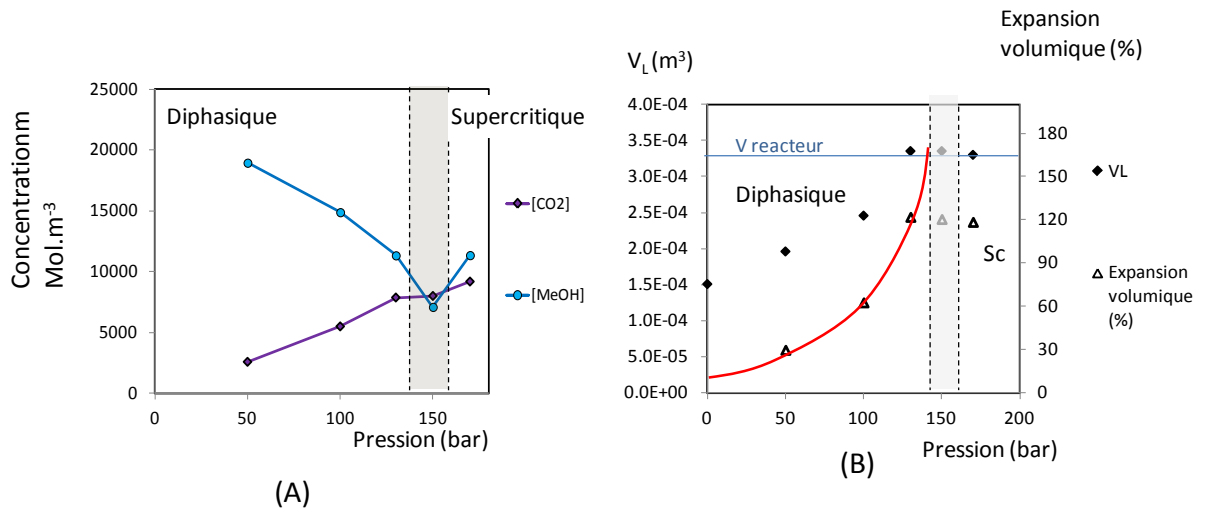


Figure 6-6 : Description de la phase liquide à 100 °C en fonction de la pression dans le réacteur. (A)  $[MeOH]_l, [CO_2]_l$  ; (B)  $V_L$  (♦) et expansion volumique  $\Delta V_L/V_L^0$  (Δ)

#### -Incertitudes associées sur $[MeOH]_l, [CO_2]_l, V_L$

L'incertitude sur  $[MeOH]_l, [CO_2]_l, V_L$  est donc la plus importante à la transition diphasique – supercritique **quand le paramètre qui varie est la pression**. L'expansion volumique de la phase liquide suit une progression parabolique en une dizaine de bar. Nous n'avons pas accès à des dispositifs type cuve à hublot saphir, qui nous permettaient d'observer le volume de phase liquide. Nous utiliserons donc nos estimations dans la suite de l'étude.

Quand le paramètre qui varie est la température, les variations de  $[MeOH]_l, [CO_2]_l, V_L$  sont beaucoup plus faibles et les incertitudes associées sont réduites.

### 6.2.3 Vérification de l'état diphasique ou monophasique dans nos conditions de mesure

Nous ne pouvons pas observer l'état de notre milieu (supercritique ou diphasique) car nous ne disposons pas du matériel. Nous allons donc positionner sur le diagramme binaire isotherme du MeOH-CO<sub>2</sub> les coordonnées (P,T) des conditions nos mesures cinétiques afin de **vérifier l'existence d'un domaine diphasique ou supercritique dans les conditions de nos mesures.**

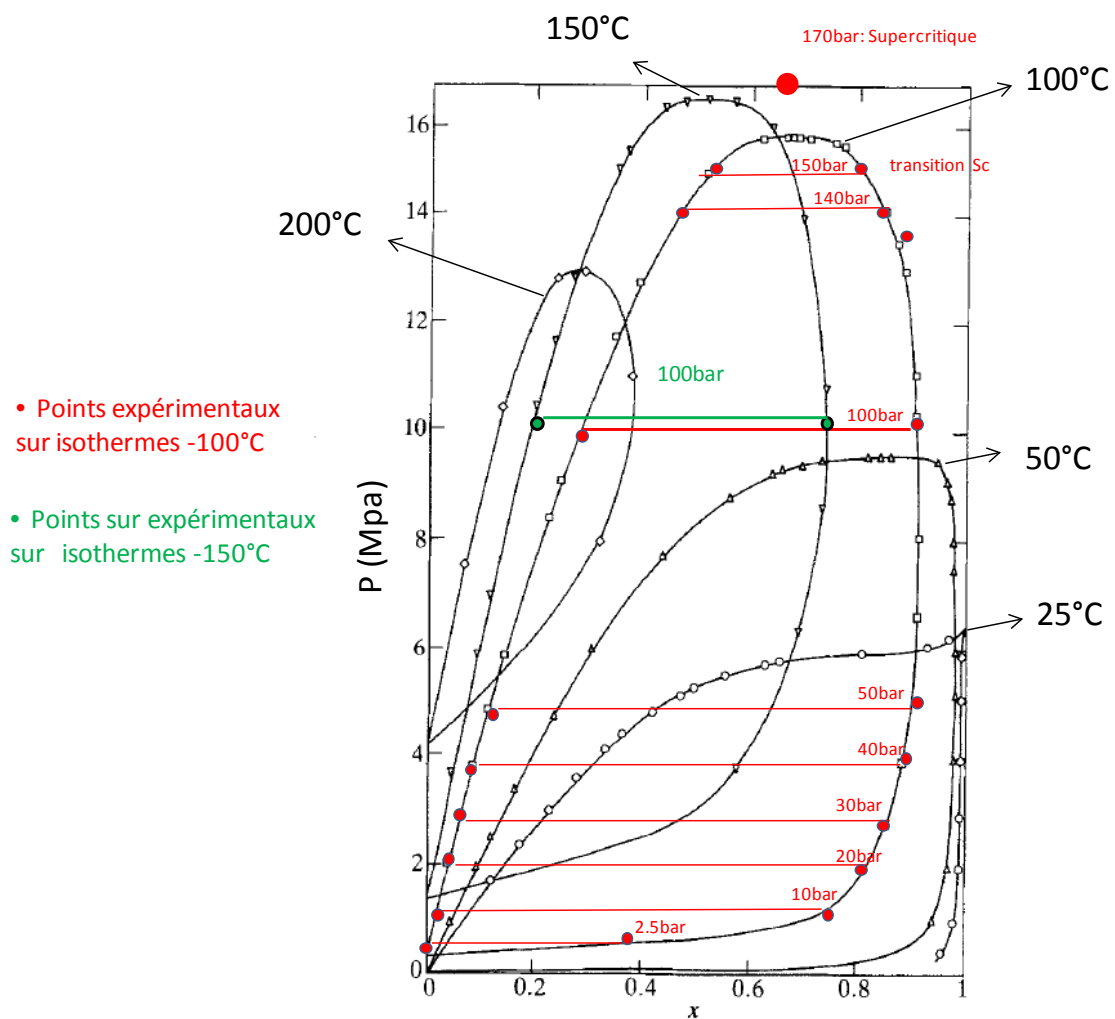


Figure 6-7 : Diagramme binaire isotherme du mélange MeOH-CO<sub>2</sub> d'après [1].

(●) : coordonnées (P, T) des mesures réalisées à 100 °C (●) : coordonnées des mesures réalisées à 150 °C et 100 bar.

En Figure 6-7 sont représentées les enveloppes d'équilibre liquide-vapeur du binaire MeOH-CO<sub>2</sub> d'après la référence [1]. Nous exploitons les isothermes à 100 et 150°C.

Vs température : Nous pouvons vérifier que toutes les mesures réalisées entre 100 et 150°C à 100 bar se positionnent sur une zone diphasique. Une mesure réalisée à 160°C et 100 bar n'est pas reportée et se situe dans une zone d'incertitude.

Vs pression : Les mesures réalisées à 100°C entre 50 bar et 140 bar se situent également dans une zone diphasique. Le point (100°C, 170 bar) est en milieu supercritique. Le point à (100°C, 150 bar) est dans une zone d'incertitude.

-Mélange MeOH + CO<sub>2</sub> gazeux dilué dans l'Ar : Les mesures réalisées avec du CO<sub>2</sub> dilué (5 à 80% vol) à 50 bar de pression totale sont également en milieu diphasique (2.5bar<P<40 bar).

### 6.2.4 Couplage des concentrations

-La VLE du binaire MeOH-CO<sub>2</sub> impose un **fort couplage des concentrations en MeOH et CO<sub>2</sub>**. Les couples ([CO<sub>2</sub>], [MeOH]) obtenus dans notre étude en faisant varier la température et la pression, et en utilisant du CO<sub>2</sub> dilué sont reportés sur la Figure 6-8. **Nous ne pouvons pas faire varier le rapport de nos réactifs dans toutes les proportions nécessaires à un plan d'expérience optimal.** Ceci explique pourquoi la détermination de l'effet des concentrations en méthanol et en CO<sub>2</sub> sur la vitesse de réaction est aussi complexe.

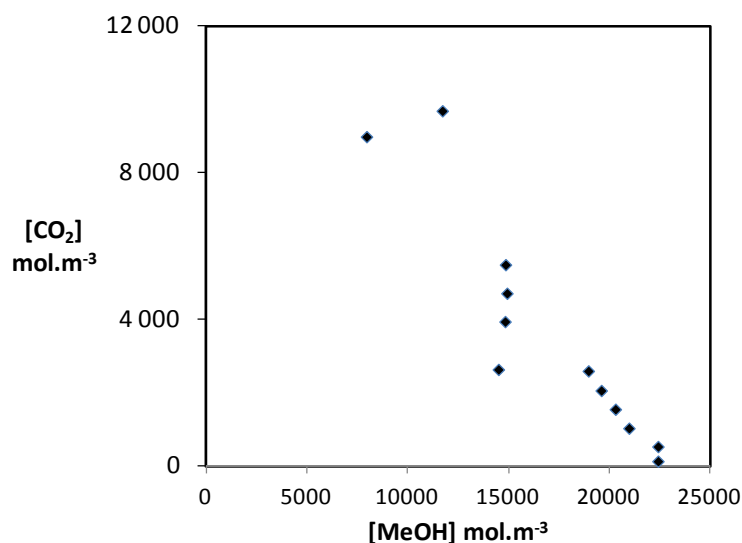


Figure 6-8 : Couple ([MeOH], [CO<sub>2</sub>]) utilisés dans cette étude

La solution de diluer le MeOH dans un autre solvant B a été envisagée et même testée. Toutefois cette alternative présente de nouvelles difficultés :

- Toute réactivité du solvant B vis-à-vis du CO<sub>2</sub> et du MeOH, du DMC est à proscrire
- Il est toujours difficile de prévoir les concentrations d'un ternaire MeOH-CO<sub>2</sub>-B en pression et en température.
- Les propriétés de polarisabilité doivent être équivalentes à celle du méthanol

-Certains solvants présentent des azéotropes avec le MeOH et l'eau.

Cette solution n'a pas été poursuivie.

### 6.3 Taux de conversion à l'équilibre $X_{eq}$

Il est nécessaire de déterminer la conversion à l'équilibre thermodynamique afin de situer les mesures cinétiques. Nous détaillons dans ce qui suit les raisons pour lesquelles nous avons choisi d'estimer la conversion à l'équilibre expérimentalement plutôt que par un modèle de calcul.

#### 6.3.1 Approche par le calcul

Nous avons vu au chapitre I que l'équilibre thermodynamique de la réaction est fortement limité, et que la pression a un effet favorable sur cet équilibre, contrairement à la température [2].

$$\Delta_r H^0(298K) = -29.9 \text{ KJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G^0(298K) = +26.21 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Dans ce qui suit, nous travaillons sur l'estimation d'une conversion en méthanol  $X_{eq}$  à l'équilibre, dans une phase liquide où le  $CO_2$  est un gaz dissout sous pression.

A l'équilibre thermodynamique, la constante d'équilibre s'écrit :

$$\text{Eq. 6-1} \quad K_{eq}(T) = \frac{a_{DMC} a_{H_2O}}{a_{MeOH}^2 a_{CO_2}} = \exp \frac{-\Delta_r G^0(T)}{RT}$$

où  $a$  est l'activité.

Il est possible de calculer  $K_{eq}(T)$  en utilisant la relation issue des travaux de Cai [2] qui donne la variation de  $\Delta_r G^0(T)$  en fonction de la température. D'autre part,  $K_{eq}(T)$  peut s'exprimer à l'aide des fugacités pour un mélange liquide sous pression:

$$\text{Eq. 6-2} \quad a_i = \frac{f_i}{f_0^i} = \frac{\varphi_i x_i}{f_0^i} P = \Pi \varphi_i . f(X_{eq})$$

où  $x_i$  est la fraction molaire de composé  $i$  dans la phase liquide à  $P, T$ , et  $\varphi_i$  le coefficient de fugacité. Si  $x_i = N_i / N_{tot}$  peut être facilement exprimé à partir de la conversion en méthanol à l'équilibre  $X_{eq}$ , par contre l'estimation du coefficient  $\varphi_i$  est difficile. Les exemples de diagrammes binaires méthanol- $CO_2$  modélisés dans la littérature par des approches de type Gamma-Phi ; présentés au chapitre 2 illustrent les écarts importants entre la prédiction et les mesures. C'est l'écart à l'idéalité du binaire MeOH- $CO_2$  qui explique ces déviations.

Ainsi, l'estimation de  $X_{eq}$  à partir de  $K_{eq}(T)$  et d'un modèle thermodynamique pour les fugacités n'est pas réalisable dans nos conditions. Nous proposons de mesurer la conversion à l'équilibre de façon expérimentale.

### 6.3.2 Mesures expérimentales de la conversion $X_{eq}$ à l'équilibre en phase liquide

Nous ne traitons que les mesures effectuées en phase liquide fermé.  $X_{eq}$  dépend donc de **T, P et du rapport initial  $N^0_{MeOH}/N^0_{CO_2}$** . Nous avons comparé dans ce qui suit nos propres mesures aux équilibres thermodynamiques reportés par d'autres auteurs.

#### -Influence du rapport $N^0_{CO_2}/N^0_{MeOH}$

Le paramètre  $N^0_{MeOH}/N^0_{CO_2}$  est rarement reporté, c'est souvent la pression totale finale qui est donnée dans les conditions de mesure d'activité, et rarement  $N^0_{CO_2}$  qui nécessite une instrumentation spécifique type pompe-seringue pour être mesurée.

Dans [3], les auteurs ont réalisé un modèle qui étudie l'influence de P,T, et  $N^0_{MeOH}/N^0_{CO_2}$  sur  $X_{eq}$  dans un réacteur en phase gaz. Un modèle VLE calé sur la littérature est couplé à une approche thermodynamique  $\gamma$ - $\phi$  pour évaluer les fugacités. Un large excès de  $CO_2$   $N^0_{CO_2}/N^0_{MeOH} > 9$  est reporté comme favorable pour des conversions  $X_{eq}$  plus élevées.

D'autres auteurs [4] avancent un modèle où le rapport le plus favorable pour  $X_{eq}$  est  $N^0_{CO_2}/N^0_{MeOH} = 0.5$  pour un réacteur en phase liquide.

Nous avons étudié expérimentalement la dépendance de la conversion en fonction de la température ou de la pression.

#### -Dépendance en température

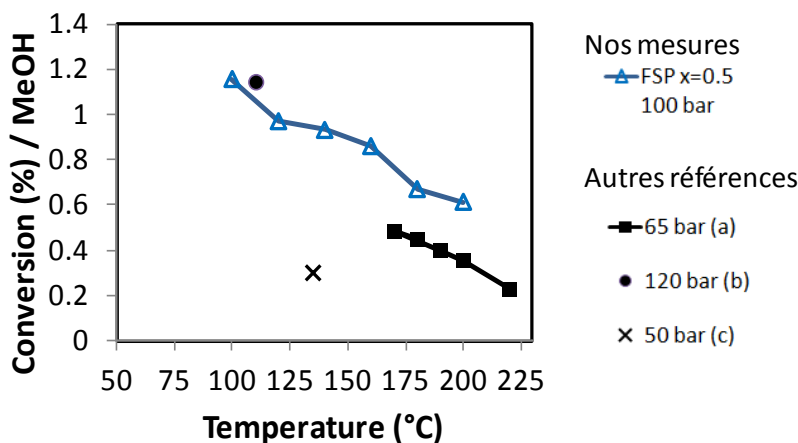


Figure 6-9 : Dépendance de  $X_{eq}$  avec la température ( $\Delta$ ) : FSP  $x=0.5$  ; a : ( $\blacksquare$ ) Ref [5]; b : ( $\bullet$ ) Ref [6] R; c : (x) Ref [7]

Nos mesures à 100 bar reportées en Figure 6-9 ( $\Delta$ ) montrent que la conversion à l'équilibre décroît avec la température, à pression fixée. Conformément à ce qui a été calculé par Cai dans [2], l'expérience confirme que **la température est défavorable à la conversion à l'équilibre**.

Les données issues de la littérature à 50, 65 et 120 bar sont reportées également sur ce graphique en fonction de la température: les ordres de grandeurs de conversion à l'équilibre sont comparables à ce que nous obtenons. Les auteurs de [5] observent également que la conversion décroît avec la température ( $\blacksquare$ ) à 65 bar.

Il ne faut pas négliger l'influence du troisième paramètre,  $N^0_{\text{MeOH}}/N^0_{\text{CO}_2}$  qui intervient dans la détermination de  $X_{\text{eq}}$ , **et qui n'est pas visible sur ce graphique**.

#### -Dépendance en pression

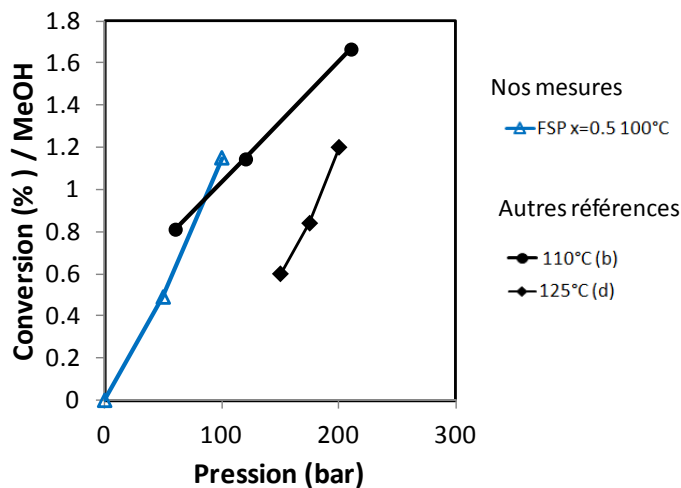


Figure 6-10 : : Dépendance de  $X_{\text{eq}}$  avec la pression ( $\Delta$ ) : FSP  $x=0.5$  ; b : ( $\bullet$ ) Ref [6]; d : ( $\blacklozenge$ ) ref [8]

Nos mesures à 100°C sont reportées en Figure 6-10 ( $\Delta$ ) et montrent que la conversion à l'équilibre croît avec la pression, à 100°C. **Une augmentation de la pression totale est favorable à la conversion à l'équilibre**.

Les conversions à l'équilibre de la littérature à 110 ( $\bullet$ ) et 125°C ( $\blacklozenge$ ) bar augmentent également avec la pression. L'ajustement de la pression dans le réacteur est réalisé avec la variable  $N^0_{\text{CO}_2}$ . Ici encore le paramètre  $N^0_{\text{MeOH}}/N^0_{\text{CO}_2}$  (non disponible) peut expliquer que la croissance de  $X_{\text{eq}}$  avec la pression soit d'intensité différente d'un réacteur à l'autre.

## 6.4 Modèle cinétique

### 6.4.1 Etat de l'art

#### Présentation des principales études :

Dos Santos et al [8] mesurent la cinétique de la réaction sur une cérine entre 100 et 200°C et 100 et 200 bar dans un réacteur en phase liquide agité fermé. La masse de catalyseur utilisé par mesure catalytique est de 4.6g pour un volume de réacteur de 500ml.

La loi de vitesse donne les mêmes déviations en utilisant un mécanisme de Langmuir Hinselwood (LH, adsorption des 2 réactifs) ou un mécanisme Eley-Rideal (ER, adsorption d'un seul réactif). L'énergie d'activation estimée avec ER est de 106 kJ.mol<sup>-1</sup> et de 107 kJ.mol<sup>-1</sup> avec LH. Un volume d'activation de 0.4+0.2 dm<sup>3</sup>/mol est nécessaire pour traduire l'effet de la pression sur la constante de vitesse de la réaction.

Le volume d'activation est la différence entre le volume molaire partiel de l'état de transition et la somme des volumes molaires partiels des réactifs à la même pression et température. Il représente la dépendance de la constante de vitesse de la pression dans une réaction en solution (vs Ea pour la température).

Figure 6-11 : Modèle cinétiques proposés dans [8]

| Step | Mechanism 1 LH                                                                                  | Mechanism 2 ER                                                                    |
|------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|
| 1    | $\text{CO}_2 + * \leftrightarrow \text{CO}_2^*$                                                 | $\text{MeOH} + * \leftrightarrow \text{MeOH}^*$                                   |
| 2    | $\text{MeOH} + * \leftrightarrow \text{MeOH}^*$                                                 | $\text{MeOH}^* + \text{CO}_2 \leftrightarrow \text{MC}^*$                         |
| 3    | $2 \cdot \text{MeOH}^* + \text{CO}_2^* \leftrightarrow \text{DMC}^* + \text{H}_2\text{O}^* + *$ | $\text{MC}^* + \text{MeOH}^* \leftrightarrow \text{DMC} + \text{H}_2\text{O} + *$ |
| 4    | $\text{DMC}^* \leftrightarrow \text{DMC} + *$                                                   | -                                                                                 |
| 5    | $\text{H}_2\text{O}^* \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + *$                                   | -                                                                                 |
|      | Controlling step: 3                                                                             | Controlling step: 2                                                               |

\* Active center

-Honda et al [9] ont réalisé la synthèse du DMC sur CeO<sub>2</sub> en utilisant un déshydratant, la 2-cyanopyridine (2-CP) ou l'acétonitrile CH<sub>3</sub>CN. Les mesures sont réalisées dans un autoclave fermé de 200ml avec en moyenne 0.3g de CeO<sub>2</sub>, 0.6g de MeOH et une masse de déshydratant de 10g. Les pressions de réaction varient entre 5 et 50 bar.

Les auteurs pensent démontrer que l'ordre de réaction par rapport au MeOH est de 1.

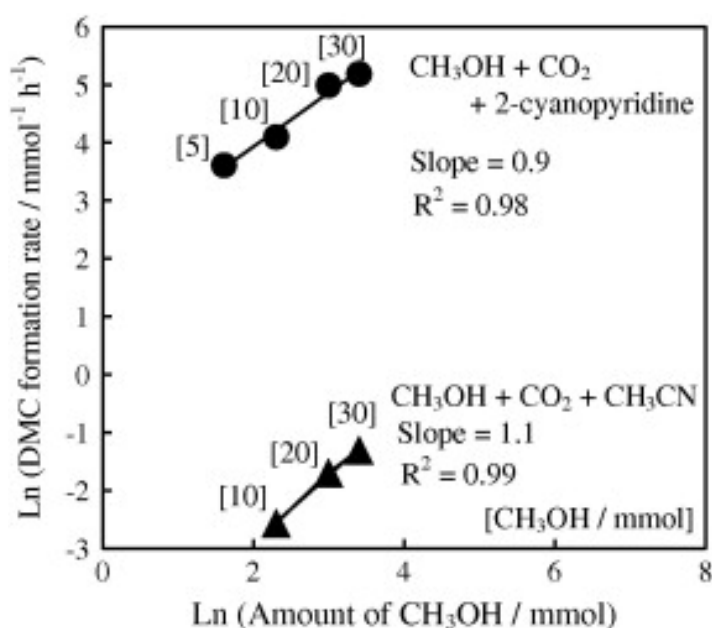


Figure 6-12 : Effet de la quantité de méthanol (mol) sur la vitesse à 393K et 50 bar à 1h de réaction avec un desséchant ; (●),  $\text{CeO}_2$  0.2g,  $\text{CH}_3\text{OH}$  10-30mmol, 50mmol 2-CP; (Δ) :  $\text{CeO}_2$  0.2g,  $\text{CH}_3\text{OH}$  10-30mmol, 50mmol  $\text{CH}_3\text{CN}$  d'après [9]

Toutefois dans cette approche, ils négligent plusieurs facteurs :

(i) les mesures sont effectuées à pression et température constante (50 bar, 393K) en faisant uniquement varier la **quantité** de méthanol. La **concentration** de méthanol dans la phase liquide ne varie donc pas (variance du système = 4-φ=2, x et y sont fixés). **C'est le volume de la phase liquide qui varie.**

(ii) Le volume de phase liquide varie et donc fait évoluer **la concentration de catalyseur par unité de volume.**

(iii) L'ajout de desséchant 2-CP ou  $\text{CH}_3\text{CN}$  en large excès (50 mmol vs 10 à 30mmol de réactif  $\text{CH}_3\text{OH}$ ) limite la variation du volume de liquide mais les auteurs ne connaissent pas la VLE d'un mélange ternaire  $\text{CO}_2\text{-MeOH-CH}_3\text{CN}$  ou  $\text{CO}_2\text{-MeOH-2-CP}$ . Les températures d'ébullition de ces produits sont assez différentes :  $\text{MeOH}$  : 65°C,  $\text{CH}_3\text{CN}$  85°C, 2-CP : 210°C, ce qui induit des comportements VLE différents.

Plus récemment d'autres auteurs ont étudié les ordres de réaction sur des cériques bâtonnets et des cériques commerciales [10]. L'ordre de réaction mesuré par rapport au méthanol est estimé à -1, pour des énergies d'activation apparentes de 65 kJ.mol<sup>-1</sup> (bâtonnet) et 116 kJ.mol<sup>-1</sup> (commerciale). A nouveau, l'ordre de réaction mesuré ne prend pas en compte

le changement de volume de la phase liquide variant dans des proportions 1:3 pour la même quantité de catalyseur. Les auteurs attribuent l'ordre -1 par rapport au méthanol à la compétition d'adsorption entre MeOH et CO<sub>2</sub> sur les mêmes sites.

### Dispersions des mesures :

Les énergies d'activation reportées sont beaucoup plus homogènes (chapitre V). Les articles et nos mesures s'accordent sur des valeurs de 75 kJ.mol<sup>-1</sup> pour des CZ (x=0.7) et de 110 kJ.mol<sup>-1</sup> pour des CeO<sub>2</sub> commerciales.

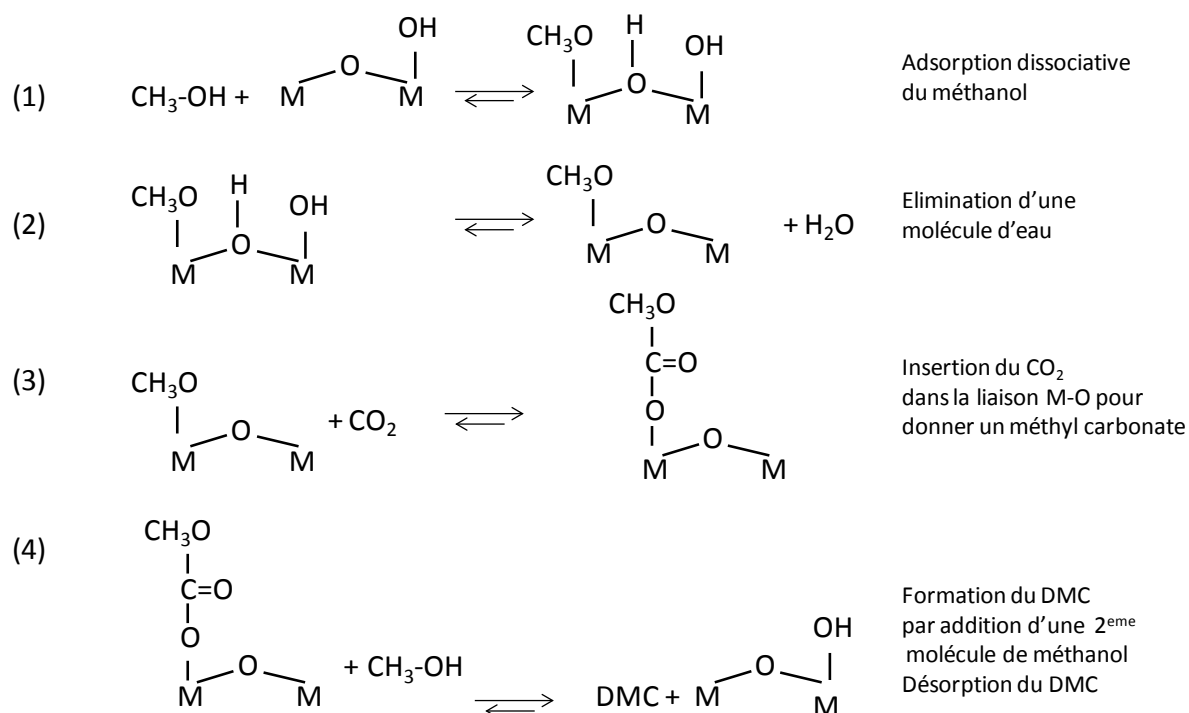
Les résultats d'activité catalytique affichent davantage de dispersion en en fonction de la pression qu'en fonction de la température.

-Les données sur les énergies d'activation convergent car ces mesures sont faites en faisant varier la température sur une plage assez faible (100-200°C). Les écarts observés sur les vitesses sont très significatifs, même sur de très faibles conversions, les tendances sont bien mesurables. D'autre part nous avons montré que l'impact de la température sur le volume de phase liquide (et donc sur la concentration en catalyseur) est réduit en Figure 6-5

A contrario, le volume de phase liquide évolue de façon importante avec la pression pour une température fixée (Figure 6-6). Ceci explique qu'il soit aussi difficile d'extraire des corrélations entre vitesse et pression, car les vitesses mesurées sont couplées avec un changement de concentration en catalyseur que la plupart des auteurs ne prennent pas en compte.

### 6.4.2 Mise en place du modèle micro-cinétique

Le chapitre 5 a permis de mieux comprendre le mécanisme réactionnel, qui peut être résumé selon les étapes ci-dessous :



Dans cette section nous développons un modèle cinétique pour décrire l'activité catalytique. L'objectif n'est pas d'obtenir le meilleur ajustement possible de nos données expérimentales, mais de proposer un modèle dont les paramètres aient un sens physique.

Nous avons d'abord utilisé une approche micro-cinétique : nous proposons un mécanisme réactionnel basé sur les étapes ci-dessus, sans choisir une étape limitante. La vitesse globale de réaction est résolue de façon numérique pour toutes les mesures expérimentales réalisées.

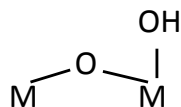
Certains paramètres ont été fixés avec des données de la littérature et d'autres paramètres ont été estimés. L'étape limitante est identifiée par cet ajustement numérique et une expression analytique de la vitesse de réaction peut être dérivée du modèle.

Les hypothèses préalables à ce modèle sont :

- pas de limitations diffusionnelle de transfert de masse (cf chapitre 2)
- l'équilibre gaz-liquide est atteint dans le réacteur
- la réaction a lieu dans la phase liquide où se trouve le catalyseur

### 6.4.3 Expression des étapes élémentaires et des vitesses et hypothèse de calcul

Nous notons \* le site catalytique



- $\Theta^i$  : le taux de recouvrement de l'espèce i sur le site \*
- $[A]$  ( $\text{mol.m}^{-3}$ ) : les concentrations des réactifs dans la phase liquide ( $A=\text{MeOH}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , DMC, catalyseur)
- MC : le monométhyle carbonate  $\text{CH}_3\text{O}(\text{CO})\text{O}-$
- $\text{CH}_3\text{O}-$  le méthoxide
- $^a$  : l'état d'une espèce adsorbée
- $r_i$  la vitesse de l'étape élémentaire i
- $k_i$  : la constante de vitesse de l'étape i, et  $k_{-i}$  de l'étape inverse
- K la constante d'équilibre de l'étape élémentaire (i).
- $r_{\text{DMC}}$  la vitesse globale de la réaction
- $N_s$  le nombre de site ( $\text{mol.kg}^{-1}$ )

Nous obtenons les étapes élémentaires de 1 à 4 :

- (1)  $\text{CH}_3\text{OH} + * \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{O}^a + \text{H}^a$
- (2)  $\text{H}^a + \text{OH}^a \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + *$
- (3)  $\text{CH}_3\text{O}^a + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{O}(\text{CO})\text{O}^a$
- (4)  $\text{CH}_3\text{O}(\text{CO})\text{O}^a + \text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons \text{DMC} + \text{OH}^a$

Le site catalytique que nous considérons est constitué de deux atomes de métal ( $M=\text{Ce}$  ou  $\text{Zr}$ ) reliés par un atome d'oxygène avec un hydroxyl adsorbé. Une telle structure nous permet de prendre en compte :

- l'adsorption dissociative du méthanol (étape 1) entre un méthoxide et un hydroxyle
- la désorption de l'eau (étape 2)

L'étape (3) est la formation du MC par insertion du  $\text{CO}_2$  dans la liaison métal-oxygène du méthoxide.

L'étape (4) intègre la formation et la désorption du DMC. Nous avons testé d'autres modèles avec une étape supplémentaire (5) prenant en compte la désorption du DMC, mais le modèle reste invariant avec une étape supplémentaire. Ceci confirme les observations effectués en DRIFT dans le chapitre II. La thermodésorption de DMC sur des CZ suivie par infra rouge ne met en évidence que des espèces méthoxides et MMC dès 60°C. Nous n'observons pas de DMC moléculairement adsorbé.

Les vitesses  $r_i$  ( $i=1..4$ ) de réaction de chaque étape élémentaire peuvent être exprimées :

$$\text{Eq. 6-3} \quad r_1 = k_1 [\text{CH}_3\text{OH}] \cdot \Theta^v - k_{-1} \cdot \Theta^{\text{CH}_3\text{O}} \quad [\text{s}^{-1}]$$

$$\text{Eq. 6-4} \quad r_2 = k_2 \cdot \Theta^{\text{OH}} - k_{-2} [\text{H}_2\text{O}] \cdot \Theta^v \quad [\text{s}^{-1}]$$

$$\text{Eq. 6-5} \quad r_3 = k_3 \cdot \Theta^{\text{CH}_3\text{O}} \cdot [\text{CO}_2] - k_{-3} \cdot \Theta^{\text{MC}} \quad [\text{s}^{-1}]$$

$$\text{Eq. 6-6} \quad r_4 = k_4 \cdot \Theta^{\text{MC}} \cdot [\text{CH}_3\text{OH}] - k_{-4} \cdot [\text{DMC}] \cdot \Theta^{\text{OH}} \quad [\text{s}^{-1}]$$

$$\text{La conservation du site actif s'écrit Eq. 6-7} \quad \Theta^v = 1 - \Theta^{\text{MC}} - \Theta^{\text{CH}_3\text{O}} - \Theta^{\text{OH}}$$

Les taux de recouvrement et les variations de concentrations en méthanol, DMC, eau et  $\text{CO}_2$  dans la phase liquide sont exprimées selon les vitesses  $r_i$  ( $i=1..4$ ):

$$\text{Eq. 6-8} \quad \frac{d\theta_{\text{OH}}}{dt} = -r_2 + r_4 \quad [\text{s}^{-1}]$$

$$\text{Eq. 6-9} \quad \frac{d\theta_{\text{CH}_3\text{O}}}{dt} = +r_2 - r_3 \quad [\text{s}^{-1}]$$

$$\text{Eq. 6-10} \quad \frac{d\theta_{\text{MC}}}{dt} = +r_3 - r_4 \quad [\text{s}^{-1}]$$

La consommation des réactifs et l'apparition des produits est exprimé en concentration car nous incluons ici les corrections de l'équilibre liquide vapeur et du volume de phase liquide.

$$\text{Eq. 6-11} \quad \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt} = [C_{\text{cat}}] \cdot N_s \cdot r_2 \quad [\text{mol.m}^3.\text{s}^{-1}]$$

$$\text{Eq. 6-12} \quad \frac{d[\text{CO}_2]}{dt} = 0 \quad [\text{mol.m}^3.\text{s}^{-1}]$$

$$\text{Eq. 6-13} \quad \frac{d[\text{DMC}]}{dt} = [C_{\text{cat}}] \cdot N_s \cdot r_4 \quad [\text{mol.m}^3.\text{s}^{-1}]$$

$$\text{Eq. 6-14} \quad \frac{d[\text{CH}_3\text{OH}]}{dt} = [C_{\text{cat}}] \cdot N_s \cdot (-r_1 - r_4) \quad [\text{mol.m}^3.\text{s}^{-1}]$$

Le terme d'accumulation de  $\text{CO}_2$  Eq. 6-12 est considéré comme nul tout au long de la réaction car la réaction est mise en œuvre à pression de  $\text{CO}_2$  constante. La pression dans le réacteur est maintenue par le pousse seringue. La consommation est donc égale à l'alimentation en  $\text{CO}_2$ .

La concentration en catalyseur  $[\text{Cat}]$  qui intervient dans Eq. 6-12, Eq. 6-13, Eq. 6-14 est la masse de catalyseur par unité de volume de phase liquide. Ce paramètre est source de nombreuses erreurs d'interprétation dans les mesures cinétique de la littérature. En effet, les auteurs font varier des paramètres tels que la pression, température et quantité de  $\text{CO}_2$  initiale mais raisonnent à concentration de catalyseur  $[\text{Cat}]$  constante. Or si la masse de catalyseur est constante, la *concentration* peut varier avec les conditions opératoires.

$N_s$  est le nombre de sites par unité de masse de catalyseur. Cette valeur dépend de la surface spécifique du catalyseur. Les densité de cérium de surface ont été évaluées à  $7.9 \text{ nm}^{-2}$  sur une  $\text{CeO}_2$  (111) et à  $6.8 \text{ nm}^{-2}$  sur une  $\text{CeO}_2$  (100) [11]. Nous faisons l'approximation que la densité de sites catalytiques sur une CZ de composition  $x=0.5$  et une cérine sont voisines. Une valeur moyenne de la densité de Ce sur ces surfaces donne donc une densité de sites  $N_s$  égale à  $1 \text{ mol.kg}^{-1}$  de catalyseur.

Les Eq. 6-8 à Eq. 6-14 ont été intégrées numériquement en utilisant le solveur d'équations Fortran ODEPACK [12].

### 6.4.4 Points expérimentaux et modélisés

L'ajustement a été réalisé sur 26 expériences. Chaque expérience est une mesure en batch, ce qui fait un ajustement du modèle sur 189 points. Le protocole de mesure est détaillé au chapitre 2.

La Figure 6-13 illustre 4 exemples de données expérimentales (♦) et modélisées (—). La quantité de DMC en moles est tracée en fonction du temps en minute, pour des conditions de mesures différentes.

Les figures (A) et (B) représentent une bonne adéquation entre modèle et expérience. La figure (C) montre un ajustement prenant en compte l'équilibre thermodynamique mesuré à 1200 mn. La figure (D) montre un ajustement de moins bonne qualité que les précédents mais qui respecte néanmoins la tendance.

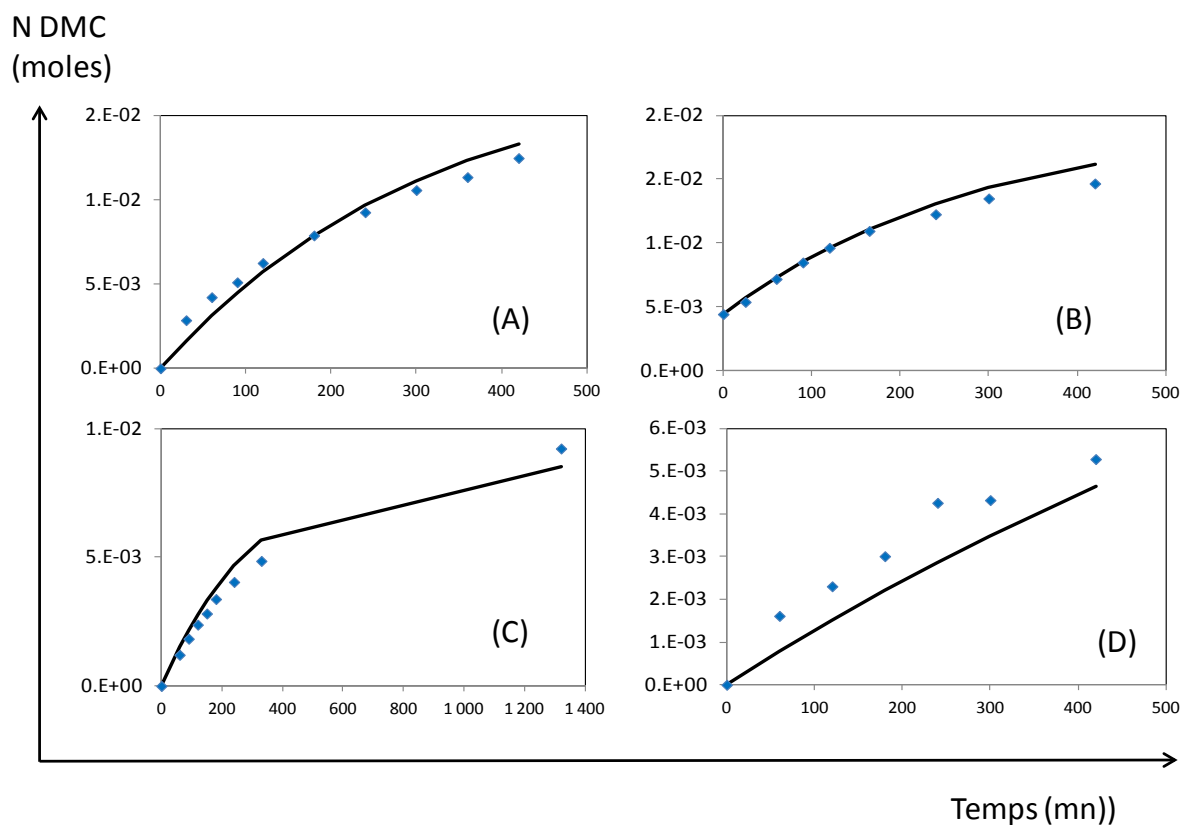


Figure 6-14 : Exemples de courbes expérimentales (♦) et résultats du modèle (—)

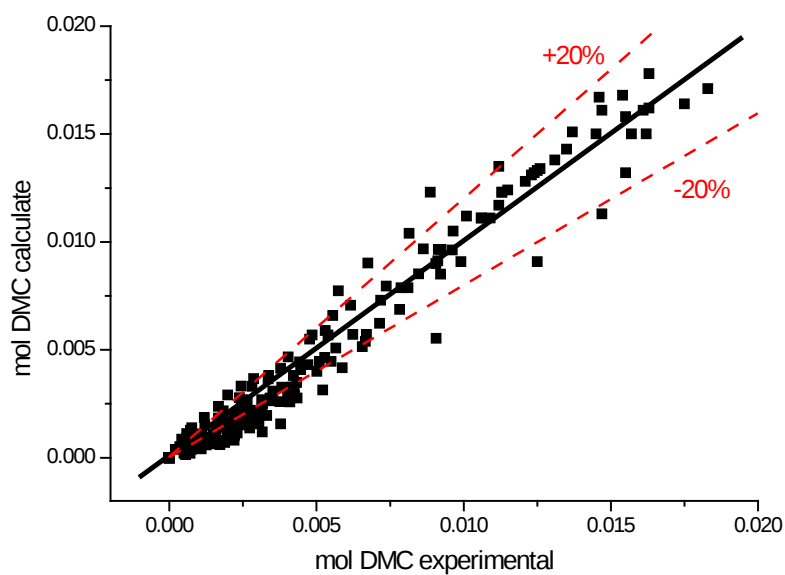


Figure 6-15 : Diagramme de parité : nombre de moles de DMC estimé par le modèle microcinétique en fonction des mesures expérimentales

Le diagramme de parité (Figure 6-15) présente le nombre de moles de DMC estimé en fonction du nombre de mole mesurés sur les 189 points expérimentaux qui composent les 26 expériences batch. La parité entre l'expérience et le modèle est satisfaisante. La majorité des données sont ajustées avec une déviation standard maximum de  $\pm 20\%$ .

### 6.4.5 Estimation des paramètres et vérification de leur validité physique

Chaque étape élémentaire est caractérisée par 4 paramètres : 2 constantes cinétiques, 2 énergies d'activation, ce qui fait 16 paramètres à ajuster. L'ajustement d'un aussi grand nombre de variables est difficile et nous avons fixé les paramètres des étapes 1 et 2 d'après des valeurs moyennes de la littérature, afin de limiter la corrélation entre les paramètres du modèle.

(1) L'enthalpie de l'adsorption dissociative du méthanol sur l'oxyde a été fixée à  $-50 \text{ kJ.mol}^{-1}$  [13][14].

(2) L'enthalpie de désorption de l'eau a été également estimée à  $60 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , soit une valeur légèrement plus élevée que pour le méthanol. Les valeurs moyennes estimées par DFT de la dissociation de l'eau sur la surface d'une cérine oxydée sont comprises entre  $50$  et  $80 \text{ kJ.mol}^{-1}$  [15][16][17].

(3) L'enthalpie de formation du méthyl carbonate a été fixée d'après des modélisations DFT réalisées en catalyse homogène sur des intermédiaires à base d'étain. Cette enthalpie correspond à l'énergie d'insertion de la molécule de  $\text{CO}_2$  dans la liaison Sn-O [18].

Ce choix a directement un impact sur  $\Delta_r H_4$ .

Les facteurs pré-exponentiels que nous avons fixés dans les étapes (1) et (2) doivent avoir un sens physique. Boudart et al [19] ont proposé des règles qui permettent de s'assurer que les valeurs fixées dans un modèle cinétique ou dérivées du modèle respectent la thermodynamique.

L'adsorption caractérise le passage d'un état désordonné (gazeux g ou liquide l) à un état plus ordonné (adsorbé). Lors d'une étape d'adsorption on a donc  $\Delta S_{\text{ads}} = S_{\text{ads}} - S_g(l) < 0$ . Cette diminution d'entropie lors de l'adsorption ou de la formation du complexe activé est souvent reliée à la perte des degrés de liberté (rotation ou translation).

Le tableau ci-dessous montre que ces critères sont respectés.

Tableau 6-2 : Entropie de référence et variation d'entropie lors de l'adsorption

| Composé            | $S^0$ gaz (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ) | $\Delta S_{ads}$ (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ) |
|--------------------|---------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|
| CH <sub>3</sub> OH | 239                                               | <b>-158</b>                                              |
| H <sub>2</sub> O   | 188                                               | <b>-120</b>                                              |

La fixation de ces paramètres dans le modèle nous laisse donc 5 paramètres à estimer.

Le tableau ci-dessus présente les paramètres fixés ou estimés (en gras) dans le modèle microcinétique après ajustement des 26 expériences batch. L'équilibre thermodynamique mesuré est également ajusté par le modèle. Les conversions à l'équilibre mesurées ont été présentées dans les sections précédentes.

Tableau 6-3 : Paramètre cinétiques fixés ou estimés dans le modèle microcinétique

| Etape<br>N°  | Réaction                                                                                        | $K^0$ or $k^0$<br>(m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> ) or (s <sup>-1</sup> ) | $\Delta H^0$ or $E_a$<br>(kJ mol <sup>-1</sup> ) |
|--------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|
| 1            | CH <sub>3</sub> OH+M-O-M $\rightleftharpoons$ CH <sub>3</sub> O <sub>a</sub> + O-H <sub>a</sub> | 1.67 10 <sup>-10</sup> (m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )                  | -50                                              |
| 2            | O-H <sub>a</sub> + OH <sub>a</sub> $\rightleftharpoons$ M-O-M + H <sub>2</sub> O                | 6.0 10 <sup>7</sup> (mol m <sup>-3</sup> )                                  | 60                                               |
| 3            | CH <sub>3</sub> O <sub>a</sub> + CO <sub>2</sub> $\rightleftharpoons$ MC <sub>a</sub>           | <b>1.4 ± 0.4 10<sup>-4</sup> (m<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>)</b>           | -10                                              |
| 4-f          | MC <sub>a</sub> + CH <sub>3</sub> OH → DMC + OH <sub>a</sub>                                    | <b>4.0 ± 0.4 10<sup>6</sup> (s<sup>-1</sup>)</b>                            | <b>95 ± 5</b>                                    |
| 4-r          | DMC + OH <sub>a</sub> → MC <sub>a</sub> + CH <sub>3</sub> OH                                    | <b>9.8 ± 2.5 10<sup>7</sup> (s<sup>-1</sup>)</b>                            | <b>88 ± 7</b>                                    |
| <b>Bilan</b> | <b>2CH<sub>3</sub>OH+CO<sub>2</sub> <math>\rightleftharpoons</math> DMC+H<sub>2</sub>O</b>      | <b>5.7 10<sup>-8</sup> (m<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>)</b>                 | <b>7</b>                                         |

### Enthalpie et enthalpie libre de réaction

Notre modèle évalue l'enthalpie de réaction à 7 kJ .mol<sup>-1</sup>. En considérant les intervalles de confiance donnée pour la réaction (88 kJ.mol<sup>-1</sup> ±7) et la réaction inverse (95 kJ.mol<sup>-1</sup> ±5) l'intervalle de confiance de l'enthalpie donné par le modèle se situe entre +19 et -7kJ.mol<sup>-1</sup>.

Les enthalpies reportées par différents auteurs sont faibles pour cette réaction mais légèrement exothermiques.

Tableau 6-4 : Enthalpies évaluées dans la littérature

| Catalyseur                     | Température et pression | $\Delta H^0$ (kJ.mol <sup>-1</sup> ) | Référence |
|--------------------------------|-------------------------|--------------------------------------|-----------|
| Cérine                         | 100-150°C ; 50-200 bar  | -20±2                                | [8]       |
| K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 80°C                    | -28                                  | [2].      |

Le facteur pré-exponentiel de la réaction est estimé à  $5.7 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  ce qui donne une variation d'entropie  $\Delta_r S$  de  $-110 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ . La valeur de  $\Delta_r G$  estimée par le modèle à 100°C est donc de **+48 kJ.mol<sup>-1</sup>**.

Nous pouvons également estimer cette grandeur par le calcul en faisant l'hypothèse que les capacités calorifique des composés sont indépendante de la température entre 298 et 373K [2].

$$\text{Ceci donne } \Delta_r G(T) = T \cdot \Delta_r G(298\text{K}) / 298 - 23.29(1/T - 1/298)T + T \cdot \ln(T/298)$$

Soit  $\Delta_r G(373\text{K}) = \mathbf{+36.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$  ce qui est proche de la valeur estimée par le modèle à 100°C.

#### 6.4.6 Comparaison des vitesses initiales du modèle et expérimentales

La vitesse initiale de chaque expérience « batch » est calculée sur 3 points par le modèle et comparée à la vitesse initiale expérimentale en Figure 6-16, en fonction des paramètres température, [CO<sub>2</sub>], [H<sub>2</sub>O], [DMC]

-Les tendances expérimentales en fonction de la température sont respectées et correctement décrites par le modèle. Les variations de vitesse mesurées en fonction de la température sont correctement estimés par le modèle (Figure 6-16 A). L'écart observé sur le point à 160°C peut être expliqué une composition en méthanol et CO<sub>2</sub> plus difficile à prévoir car on s'approche d'un milieu supercritique.

-La prédiction en fonction de la concentration en DMC est assez proche de l'expérience et propose un ordre 0 en DMC. L'inhibition de la vitesse de réaction par l'eau est également correctement ajustée avec un ordre -1 pour l'eau (Figure 6-16 B et D)

L'ajustement correct obtenu par ces deux paramètres peut être expliqué par le fait que nos mesures expérimentales dans ces conditions sont effectuées à **concentration en CO<sub>2</sub> méthanol et volume de phase liquide constant**. Les incertitudes introduites par le modèle d'équilibre liquide –vapeur sont inexistantes et les paramètres varient dans une gamme appréciable (1 :10 pour l'eau, 1 : 6 pour le DMC).

-L'ajustement en fonction de la concentration en  $\text{CO}_2$  est moins satisfaisant (Figure 6-16 C) même si le modèle respecte la tendance : la vitesse de réaction augmente avec la concentration en  $\text{CO}_2$  pour atteindre un palier. Les mesures ont été effectuées dans une phase liquide en équilibre avec un ciel gazeux sous pression contenant de l'Ar, du  $\text{CO}_2$  et du méthanol vapeur. Les hypothèses de calculs utilisé pour évaluer  $[\text{CO}_2]$  et  $V_i$  peuvent expliquer l'écart entre le modèle et les points expérimentaux.

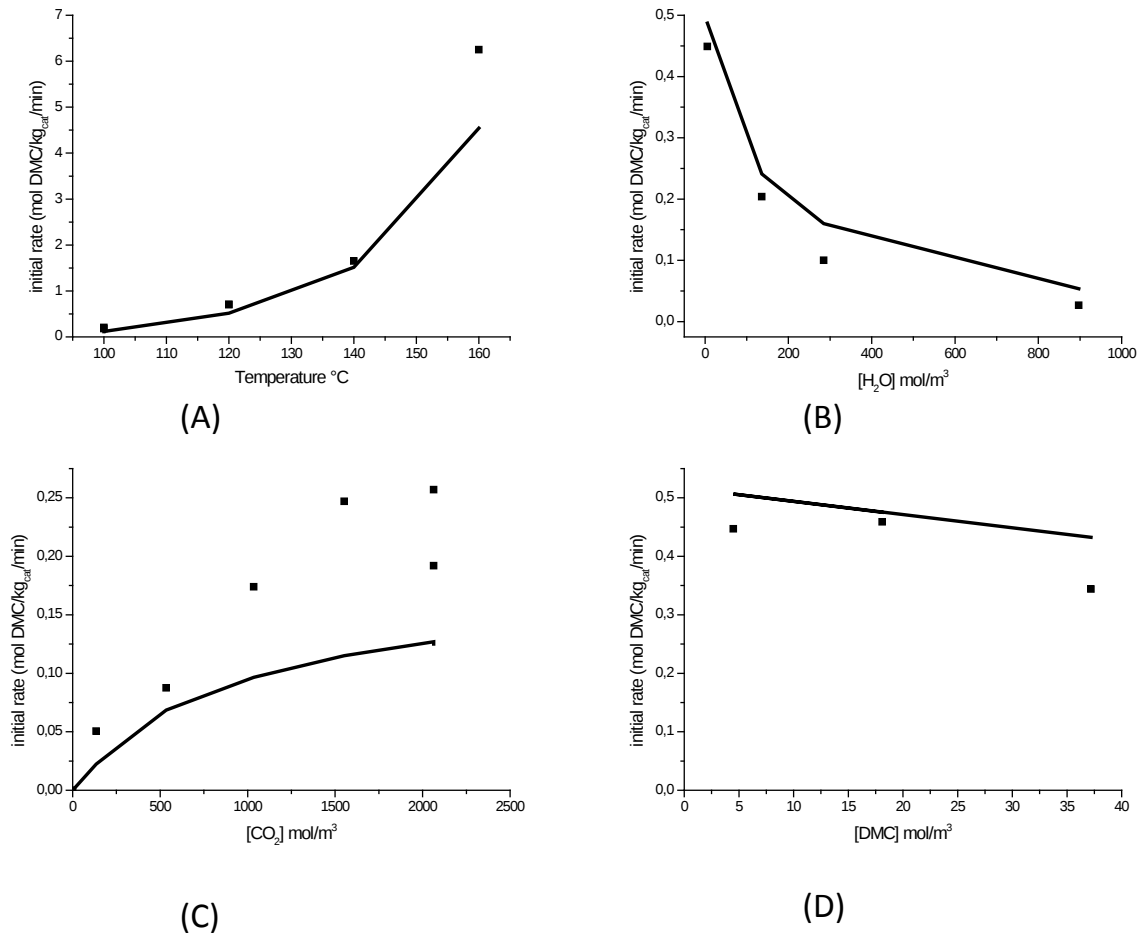


Figure 6-16 : Comparaison entre les vitesses initiales expérimentales (■) et prédites par le modèle micro-cinétique (\_\_\_\_) en fonction de (A) la température (B) la concentration en eau (C) la concentration en  $\text{CO}_2$  et (D) la concentration en DMC

#### 6.4.1 Identification de l'étape limitante

Une méthodologie a été développée par Campbell [20] pour évaluer les étapes limitantes dans une séquence. Pour une étape  $i$  fixée, il conserve l'équilibre  $K_i$  constant mais fait varier

les constantes de vitesse de la réaction  $k_i$  et de la réaction inverse  $k_{-i}$  et examine l'effet sur la variation de la vitesse globale de la réaction  $r$ .

La notion de degré de contrôle de la vitesse que nous noterons  $\Gamma$ , introduite par Campbell, est ainsi définie par le rapport de l'augmentation de la vitesse globale  $r$  par l'augmentation de la constante de vitesse de l'étape  $i$ . Ce coefficient est donc calculé pour chaque étape élémentaire, dans notre cas :

$$\Gamma = \frac{\Delta N_{DMC}}{\Delta k_i} \text{ avec } i=1..4$$

Une valeur de  $\Gamma$  proche de 1 indique donc une étape ayant un fort contrôle sur la vitesse de réaction, alors qu'une valeur de  $\Gamma$  proche de 0 caractérise une étape sans effet sur la vitesse de la réaction.

Les tableaux Tableau 6-5 et Tableau 6-6 présentent les valeurs de  $\Gamma$  calculées pour les 4 étapes élémentaires.

Ce rapport est une valeur calculée à la fin d'une mesure cinétique « batch ». Les différentes conditions expérimentales (température et concentration de  $\text{CO}_2$  ont été testées afin de vérifier si ces conditions ont un effet sur l'étape limitante.

Tableau 6-5 : Valeurs de  $\Gamma$  en fonction de la température pour les étapes 1 à 4

| Température (°C) | 100         | 120                 | 140         | 160         |
|------------------|-------------|---------------------|-------------|-------------|
| Etape 1          | 1.06E-05    | 1.75E-05            | 3.09E-05    | 4.45E-05    |
| Etape 2          | 4.64E-05    | 8.1 <sup>e</sup> -5 | 1.14E-04    | 1.54E-04    |
| Etape 3          | 1.68E-07    | 2.8 <sup>e</sup> -7 | -1.39E-07   | -1.39E-07   |
| <b>Etape 4</b>   | <b>0.99</b> | <b>0.97</b>         | <b>0.81</b> | <b>0.79</b> |

Tableau 6-6 : Valeurs de  $\Gamma$  en fonction de la concentration en  $\text{CO}_2$  pour les étapes 1 à 4

| Concentration en $\text{CO}_2$ (mol.m-3) | 100                  | 120                  | 140                  | 160                  |
|------------------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Etape 1                                  | 6 <sup>e</sup> -5    | 5.61 <sup>e</sup> -5 | 4.3 <sup>e</sup> -5  | 1.96 <sup>e</sup> -5 |
| Etape 2                                  | 7.91 <sup>e</sup> -5 | 2.28 <sup>e</sup> -5 | 3.85 <sup>e</sup> -5 | 7.84 <sup>e</sup> -5 |
| Etape 3                                  | -2.1 <sup>e</sup> -6 | 6.28 <sup>e</sup> -7 | 2.4 <sup>e</sup> -8  | 4.7 <sup>e</sup> -5  |
| <b>Etape 4</b>                           | <b>0.88</b>          | <b>0.947</b>         | <b>0.906</b>         | <b>0.957</b>         |

Le rapport  $\Gamma$  est proche de 0 pour les étapes 1, 2, 3 et très proches de 1 pour l'étape 4. **L'étape 4 est donc l'étape limitante dans la production de DMC.**

On notera que la valeur de  $\Gamma$  diminue avec la température car on se rapproche plus rapidement de l'équilibre thermodynamique.

D'autres auteurs ont proposés sur la base d'observations qualitatives effectuées en DRIFT que l'étape 4 soit l'étape limitante [21].

### 6.4.2 Diagramme d'énergie du modèle microcinétique

Le diagramme d'énergie de la réaction est proposé ci-dessous. Nous suivons l'énergie du méthanol qui se transforme en méthoxide (1), en monométhyl carbonate MC (2) puis en DMC (3). La production concomitante d'eau a été décalée et est prise en compte à la fin du diagramme (étape 2). Nous ne connaissons pas l'énergie à fournir pour accéder à l'état de transition TS3 (production du monométhyl carbonate).

La barrière importante se retrouve lors de l'insertion de la 2<sup>ème</sup> molécule de méthanol sur le MMC à l'étape 4 (+95 kJ.mol<sup>-1</sup>). Nous trouvons un ordre de grandeur comparable à ce qui est proposé par Aresta dans [21]. Dans cette étude le modèle DFT est appliqué à un complexe de niobium utilisé en catalyse homogène, et propose une barrière d'énergie pour l'état de transition de 80 kJ.mol<sup>-1</sup> sur la route (C) du mécanisme, qui est la route validée par nos mesures au chapitre 5.

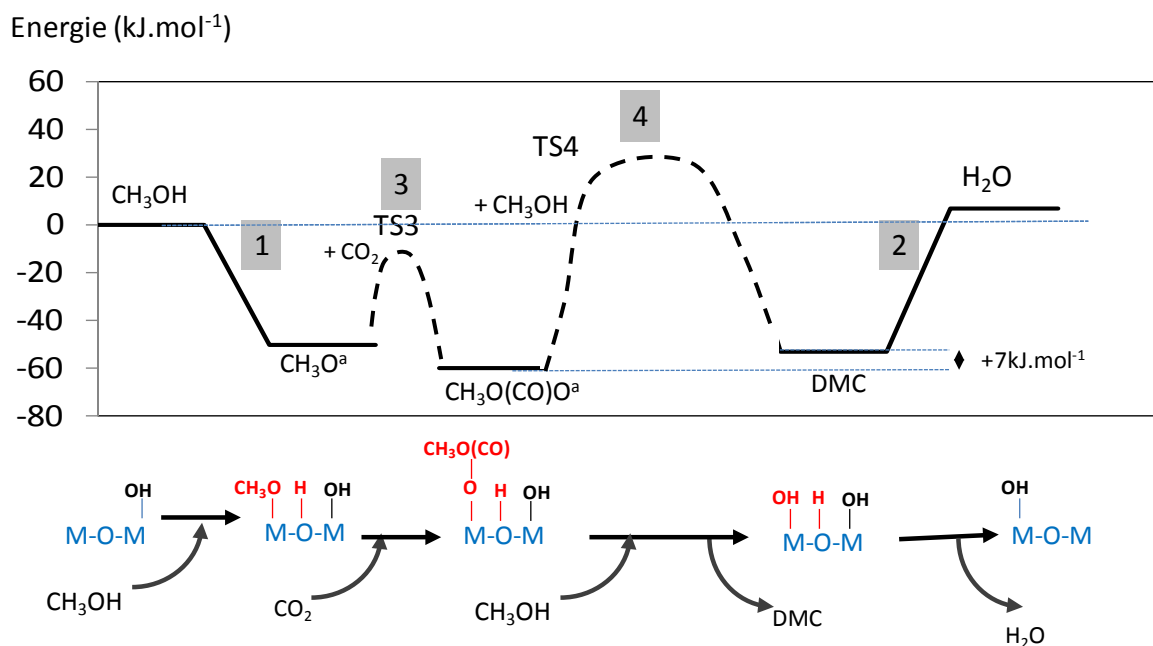


Figure 6-17 : Diagramme d'énergie de la réaction (TS : état de transition)

### 6.4.3 Taux de recouvrement des espèces

Le modèle microcinétique fait intervenir 3 espèces adsorbées :  $\text{CH}_3\text{O}^-$ ,  $\text{OH}$  et  $\text{MC}$ . La Figure 6-18 présente l'évolution des taux de recouvrements calculés par le modèle en fonction des variables  $T$ ,  $[\text{CO}_2]$ ,  $[\text{DMC}]$ ,  $[\text{H}_2\text{O}]$ .

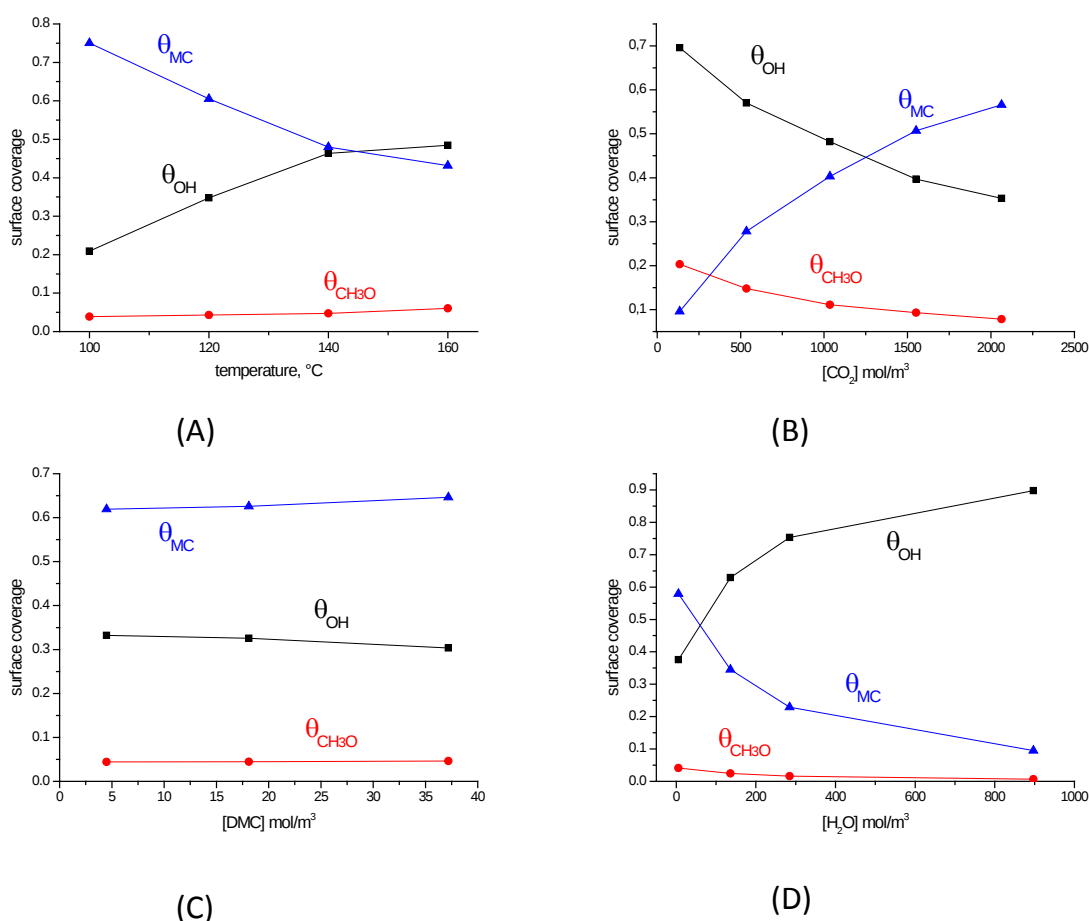


Figure 6-18 : Taux de recouvrement  $\Theta$  des espèces  $\text{OH}$ ,  $\text{MC}$  et  $\text{CH}_3\text{O}$  en fonction de (A) la température (B) la concentration en  $\text{CO}_2$  (C) la concentration en  $\text{DMC}$  (D) la concentration en eau

Le taux de recouvrement en méthoxides reste faible par rapport aux taux de recouvrement en hydroxyles et en méthyl carbonate, et ceci dans d'une façon générale indépendamment des paramètres.

La température (Figure 6-18 A) fait chuter le recouvrement méthyl carbonate de façon importante au profit d'un recouvrement plus important en hydroxyles. Nous avons observé ce phénomène en DRIFT : l'intermédiaire  $\text{MC}$  était bien visible à  $100^{\circ}\text{C}$ , mais beaucoup moins observable à  $200^{\circ}\text{C}$  (Figure 6-19). Ceci a orienté le choix de la température vers  $100^{\circ}\text{C}$  pour faire les mesures transitoires (chapitre 5).

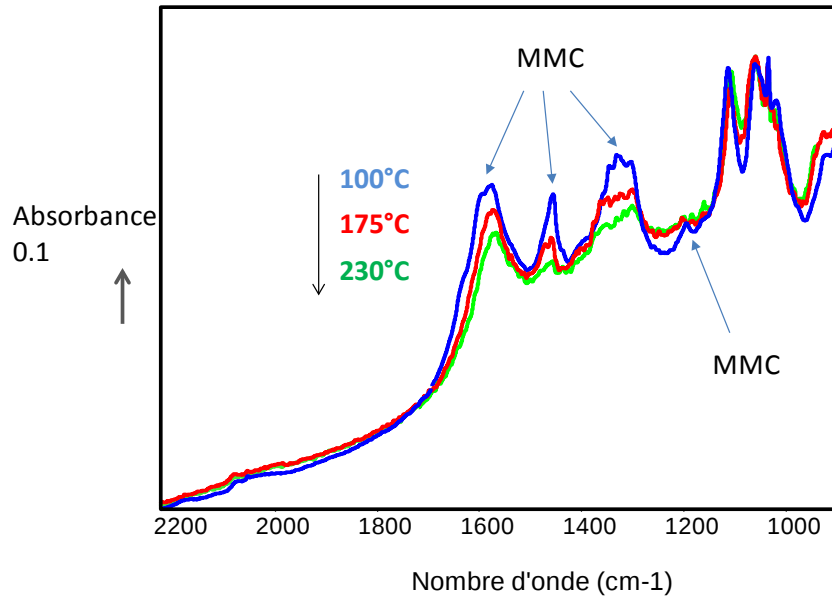


Figure 6-19 : DRIFT : CeO<sub>2</sub> sous 1% MeOH +0.5% CO<sub>2</sub> à 100, 175 et 230°C

Le taux  $\Theta_{MC}$  augmente avec la pression en CO<sub>2</sub> (Figure 6-18B). D'autres auteurs ont déjà observé ce phénomène en DRIFT [22]. Ce recouvrement s'effectue au détriment des méthoxides créés par l'adsorption de méthanol dans l'étape élémentaire 1, qui sont transformés en MC sous la pression de CO<sub>2</sub>.

La quantité de DMC dans le milieu réactionnel n'a pas d'effet sur les taux de recouvrement.

Une forte concentration d'eau fait chuter le recouvrement en MC et méthoxides au profit des hydroxyles.

#### 6.4.4 Expression analytique de la vitesse

Dans ce paragraphe, nous déterminons une expression analytique de la vitesse de réaction en posant :

Eq. 6-15  $r_1=r_2=r_3 \approx 0$  (en pseudo-équilibre)

Eq. 6-16  $r_{DMC}=r_4$  (la vitesse de réaction est celle de l'étape limitante)

Eq. 6-17  $\Theta^v = 1 - \Theta^{MC} - \Theta^{CH_3O} - \Theta^{OH}$  (conservation du site actif)

L'expression analytique de la vitesse donne :

$$\text{Eq. 6-18} \quad r_{DMC} = \frac{k_4 K_1 K_3 [CH_3OH]^2 [CO_2]}{1 + \frac{[H_2O]}{K_2} + K_1 K_3 [CH_3OH][CO_2] + K_1 * [CH_3OH]} * (1 - \beta)$$

Avec l'approche à l'équilibre  $\beta$  :

$$\text{Eq. 6-19} \quad \beta = \frac{1}{K_{eq}} * \frac{[DMC] * [H_2O]}{[CO_2] * [MeOH]^2}$$

L'expression analytique ne fait pas apparaître la concentration de DMC ce qui confirme un ordre en DMC à 0. La concentration d'eau au dénominateur confirme l'effet inhibiteur de l'eau sur la vitesse de réaction. A de fortes concentrations de  $CO_2$  on observe également que la vitesse de réaction tend vers une valeur limite proportionnelle à  $K_4 [MeOH]$ .

#### 6.4.5 Apport du modèle micro-cinétique

En nous basant sur les résultats du chapitre 5, nous proposons un modèle micro-cinétique qui prend en compte nos observations expérimentales.

L'ajustement obtenu est satisfaisant. Les écarts entre certains points calculés par le modèle et l'expérience sont expliqués par

- les incertitudes sur la composition du milieu (concentration en méthanol et en  $CO_2$ , volume de la phase liquide) qui sont nécessaires au calcul
- par l'ajustement de l'équilibre thermodynamique qui est intégré au modèle

Les valeurs d'adsorption du méthanol et de désorption de l'eau ont été fixées par des valeurs de la littérature. Les paramètres de l'étape de formation du DMC ont été estimés. Les paramètres d'adsorption estimés ou fixés respectent les règles de la thermodynamique.

Les valeurs de  $\Delta_r H$  de l'étape 3 et de l'étape 4 sont corrélées dans le modèle. Néanmoins les valeurs obtenues sont cohérentes et peuvent être comparées à d'autres valeurs estimées en catalyse homogène.

Le degré de contrôle de la vitesse (Campbell) permet d'identifier la dernière étape du mécanisme comme étant l'étape limitante de la réaction. A notre connaissance c'est la première fois qu'un modèle cinétique permet d'identifier l'étape limitante dans la synthèse

du DMC, en intégrant les corrections de l'équilibre liquide-vapeur, et que l'effet inhibiteur de l'eau est clairement mis en évidence.

Le modèle développé permet de fixer les conditions d'un procédé dans lequel la vitesse serait optimale :

- il existe une concentration en  $\text{CO}_2$  optimale pour la vitesse. Au delà de cette concentration la vitesse atteint un palier

- ce sont des concentrations en méthanol élevées qui permettront d'augmenter davantage la vitesse à partir d'une concentration en  $\text{CO}_2$  optimale

- le soutirage de l'eau est indispensable, car l'eau a un effet inhibiteur sur la vitesse. Ce point est déjà appliqué dans de nombreuses études mais la raison invoquée est en générale thermodynamique pour déplacer la réaction vers des conversions plus élevées.

- la présence de DMC n'a pas d'effet sur la vitesse de réaction.

## Références bibliographiques

- [1] E. Brunner, W. Hültenschmidt, Fluid mixtures at high pressures VIII. Isothermal phase equilibria in the binary mixtures: (ethanol + hydrogen or methane or ethane), *J. Chem. Thermodyn.* 22 (1990) 73–84. doi:10.1016/0021-9614(90)90033-M.
- [2] Q. Cai, B. Lu, L. Guo, Y. Shan, Studies on synthesis of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide, *Cat.Com.* 10 (2009) 605–609 doi:10.1016/j.catcom.2008.11.002.
- [3] F. Bustamante, A.F. Orrego, S. Villegas, A.L. Villa, Modeling of Chemical Equilibrium and Gas Phase Behavior for the Direct Synthesis of Dimethyl Carbonate from CO<sub>2</sub> and Methanol, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 8945–8956. doi:10.1021/ie300017r.
- [4] S.K. Kabra, E. Turpeinen, R.L. Keiski, G.D. Yadav, Direct synthesis of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide: A thermodynamic and experimental study, *J. Supercrit. Fluids.* 117 (2016) 98–107. doi:10.1016/j.supflu.2016.05.039.
- [5] H.J. Hofmann, A. Brandner, P. Claus, Direct Synthesis of Dimethyl Carbonate by Carboxylation of Methanol on Ceria-Based Mixed Oxides, *Chem. Eng. Technol.* 35 (2012) 2140–2146. doi:10.1002/ceat.201200475.
- [6] K. Tomishige, Y. Furusawa, Y. Ikeda, M. Asadullah, K. Fujimoto, CeO<sub>2</sub> – ZrO<sub>2</sub> solid solution catalyst for selective synthesis of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide, *Catal. Letters.* 76 (2001) 71–74.
- [7] M. Aresta, A. Dibenedetto, C. Pastore, C. Cuocci, B. Aresta, S. Cometa, et al., Cerium ( IV ) oxide modification by inclusion of a hetero-atom : A strategy for producing efficient and robust nano-catalysts for methanol carboxylation, *Catal. Today.* 137 (2008) 125–131. doi:10.1016/j.cattod.2008.04.043.
- [8] B.A. V Santos, C.S.M. Pereira, V.M.T.M. Silva, J.M. Loureiro, A.E. Rodrigues, Kinetic study for the direct synthesis of dimethyl carbonate from methanol and CO<sub>2</sub> over CeO<sub>2</sub> at high pressure conditions, *Appl. Catal. A Gen.* 455 (2013) 219–226. doi:10.1016/j.apcata.2013.02.003.
- [9] M. Honda, M. Tamura, Y. Nakagawa, K. Nakao, K. Suzuki, K. Tomishige, Organic carbonate synthesis from CO<sub>2</sub> and alcohol over CeO<sub>2</sub> with 2-cyanopyridine: Scope and mechanistic studies, *J. Catal.* 318 (2014) 95–107. doi:10.1016/j.jcat.2014.07.022.
- [10] C.M. Marin, L. Li, A. Bhalkikar, J.E. Doyle, X.C. Zeng, C.L. Cheung, Kinetic and mechanistic investigations of the direct synthesis of dimethyl carbonate from carbon dioxide over ceria nanorod catalysts, *J. Catal.* 340 (2016) 295–301. doi:10.1016/j.jcat.2016.06.003.
- [11] D.R. Mullins, The surface chemistry of cerium oxide, *Surf. Sci. Rep.* 70 (2015) 42–85. doi:10.1016/j.surfrep.2014.12.001.
- [12] A.C. Hindmarsh, ODEPACK, A Systematized Collection of ODE Solvers, *IMACS Trans. Sci. Comput.* (1983) 55–64.
- [13] C. Yang, F. Bebensee, A. Nefedov, C. Wöll, T. Kropp, L. Komissarov, et al., Methanol adsorption on monocrystalline ceria surfaces, *J. Catal.* 336 (2016) 116–125. doi:10.1016/j.jcat.2016.01.003.
- [14] Z. Wu, M. Li, D.R. Mullins, S.H. Overbury, Probing the Surface Sites of CeO<sub>2</sub> Nanocrystals with Well-Defined Surface Planes via Methanol Adsorption and Desorption, *ACS Catal.* 2 (2012) 2224–2234. doi:10.1021/cs300467p.

- [15] M. Watkins, A. Foster, A. Shluger, Hydrogen Cycle on CeO<sub>2</sub>(111) Surfaces: Density Functional Theory Calculations, *J.Phys. Chem.C.* 111 (2007) 15337-15341. doi:10.1021/jp071715s.
- [16] Z. Yang, Q. Wang, S. Wei, D. Ma, Q. Sun, The Effect of Environment on the Reaction of Water on the Ceria(111) Surface: A DFT+U Study, *J. Phys. Chem. C.* 114 (2010) 14891–14899. doi:10.1021/jp101057a.
- [17] M. Molinari, S.C. Parker, D.C. Sayle, M.S. Islam, Water Adsorption and Its Effect on the Stability of Low Index Stoichiometric and Reduced Surfaces of Ceria, *J. Phys. Chem. C.* 116 (2012) 7073–7082. doi:10.1021/jp300576b.
- [18] R.C. de Souto, N. Rosenbach Jr., C.J.A. Mota, A DFT Study of the Conversion of CO<sub>2</sub> in Dimethylcarbonate Catalyzed by Sn(IV) Alkoxides, *J. Braz. Chem. Soc.* (2014). doi:10.5935/0103-5053.20140240.
- [19] Djéga-Mariadassou G., Boudart M., *Kinetics of Heterogeneous Catalytic Reactions*, Princeton University Press 1984.
- [20] C.T. Campbell, Future Directions and Industrial Perspectives Micro- and macro-kinetics: Their relationship in heterogeneous catalysis, *Top. Catal.* 1 (1994) 353–366. doi:10.1007/BF01492288.
- [21] M. Aresta, A. Dibenedetto, C. Pastore, A. Angelini, B. Aresta, I. Pápai, Influence of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the performance of CeO<sub>2</sub> used as catalyst in the direct carboxylation of methanol to dimethylcarbonate and the elucidation of the reaction mechanism, *J. Catal.* 269 (2010) 44–52. doi:10.1016/j.jcat.2009.10.014.
- [22] Y. Yoshida, Y. Arai, S. Kado, K. Kunimori, K. Tomishige, Direct synthesis of organic carbonates from the reaction of CO<sub>2</sub> with methanol and ethanol over CeO<sub>2</sub> catalysts, *Catal. Today.* 115 (2006) 95–101. doi:10.1016/j.cattod.2006.02.027.

## **CONCLUSION GENERALE**



## Conclusion générale

### -Apports théoriques

Dans cette thèse, nous avons étudié la synthèse directe du carbonate de diméthyle à partir du méthanol et du CO<sub>2</sub> ( $\text{CO}_2 + 2 \text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons \text{DMC} + \text{H}_2\text{O}$ ).

#### *Etat de l'art*

Les premières études sur cette réaction datent des années 2000. Cette réaction est **fortement limitée par l'équilibre thermodynamique** inférieur à 1%. Le déplacement de l'équilibre par soutirage de l'eau permet d'augmenter le rendement et a fait l'objet de nombreuses investigations : introduction de déshydratants dans le milieu réactionnel, conception de procédés membranaires. Par contre, à cause des difficultés techniques liées à la forte limitation thermodynamique, très peu d'études se sont attachées à décrire de façon détaillée le mécanisme de la réaction et la cinétique. Notre étude bibliographique montre que les résultats catalytiques annoncés sont assez dispersés et souvent ne peuvent être comparés car les conditions de mise en œuvre sont différentes ou manquantes (réacteur lit fixe en phase gaz vs phase liquide sous pression). A l'issue de cette revue, nous concluons que les conditions optimales pour mesurer l'activité catalytique sont **en phase liquide sous pression**. La synthèse du DMC peut être envisagée en catalyse homogène ou hétérogène et les catalyseurs étudiés ont des compositions très disparates. Néanmoins différents groupes de recherche ont confirmé l'intérêt de la **zirconie** puis plus tard de la **cérine**.

#### *Mesure de l'activité*

Un préalable indispensable à l'étude est la mise au point d'un protocole de mesure de l'activité catalytique qui soit fiable et qui permette des mesures cinétiques, c.a.d idéalement à moins de 20% de l'équilibre thermodynamique. Les contraintes thermodynamiques de la réaction et les objectifs de ce travail posent des difficultés techniques pour gérer l'alimentation en CO<sub>2</sub> et l'analyse du DMC produit. Nous avons mis en œuvre un pousse seringue spécifique qui est capable de délivrer à haute pression soit des quantités fixées de CO<sub>2</sub> soit une pression de CO<sub>2</sub> constante pendant la durée de la réaction. Cet équipement nous a permis de maîtriser nos conditions de réaction de façon reproductible. Par ailleurs, nous avons montré que la **quantité d'eau** présente dans les réactifs de départ (MeOH, CO<sub>2</sub>, catalyseur) peut être équivalente à la quantité d'eau produite au cours de la réaction. Un des premiers enjeux de ce travail était de développer un banc de mesures et un protocole qui permette de contrôler les paramètres sensibles de la réaction (quantité de CO<sub>2</sub> et eau) afin d'obtenir des mesures d'activités reproductibles.

### *Criblage catalytique*

Le choix de catalyseurs actifs a été réalisé en effectuant un criblage catalytique sur une bibliothèque d'une centaine de catalyseurs. Tous les catalyseurs à base de cérine se sont révélés actifs et 100% sélectifs. Parmi les oxydes mixtes basés sur le cérium, les **oxydes de cérium-zirconium (CZ)** sont les plus actifs. Sans pouvoir établir des relations évidentes composition-activité, on pourra noter que **les cérines « dopées » sont plus actives que les cérines seules.**

### *Résultats d'activité catalytique*

Suite aux résultats de criblage, nous avons sélectionné deux méthodes de synthèse pour préparer les CZ : **la coprécipitation (CP)** suivie de traitements thermiques et **la pyrolyse de flamme (FSP)**. **Les catalyseurs FSP sont nettement plus actifs que les catalyseurs préparés par coprécipitation**, et ceci quelle que soit la composition. Cette comparaison reste valable par unité de masse ou de surface. Par ailleurs, les CZ coprécipitées qui ont subi un **traitement thermique à 850°C sont plus actives que celles traitées à 500°C. Pour toutes les séries de catalyseurs étudiées, les activités les plus élevées sont obtenues pour des compositions molaires  $x$  intermédiaires ( $0.3 < x < 0.8$ ).**

### *Relation structure-activité*

Pour les deux voies de synthèse, les CZ étudiées sont des **poudres divisées** avec des tailles de cristallite de 5 à 15nm. **La taille nanométrique de la poudre engendre des difficultés d'interprétation ou de calcul pour certaines méthodes de caractérisation, notamment pour l'affinement de Rietveld en DRX, mais également en XPS, Raman.** Il devient difficile de différencier les propriétés de cœur de celles de surface. Bien que les poudres préparées par FSP et CP présentent des surfaces spécifiques similaires, elles se distinguent par une morphologie cristalline différente observée en microscopie à transmission.

Plusieurs auteurs ont proposé une corrélation entre l'acidité et la basicité totale des CZ et l'activité catalytique. Contrairement à eux, nous n'observons pas une corrélation entre l'activité et la densité totale de sites acides ou basiques. Par contre, nous montrons une **corrélation (possible) entre l'activité catalytique et la densité de méthoxides à la surface** à teneur en cérium fixée. Nous mettons également en évidence par spectroscopie infrarouge **une variation de la coordinence de surface des cations visible sur les hydroxyls et les méthoxides entre FSP et CP**, à teneur en cérium fixée. Nous pensons que **le site catalytique est une paire acide-base de Lewis, dont la force et la structure reste complexe à caractériser et à quantifier.**

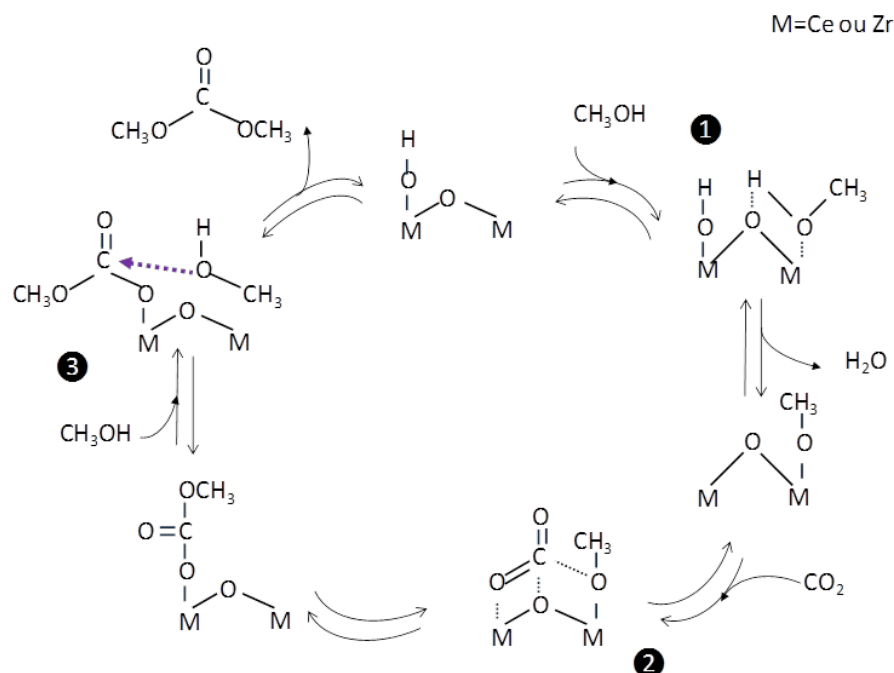
### *Etude mécanistique*

L'étude du mécanisme porte sur l'identification des espèces réactives et/ou intermédiaires de la réaction. Encore une fois, les conditions opératoires (phase liquide sous pression entre

## Conclusion générale

100 et 200 bar) sont difficilement compatibles avec les techniques operando classiquement utilisées (phase gaz, faible pression). Nous avons utilisé une stratégie de marquage isotopique. Le marquage du catalyseur à l'O<sub>2</sub><sup>18</sup> nous a permis de démontrer que **la réaction ne procède pas selon un mécanisme rédox** où l'oxygène de la CZ viendrait s'insérer dans le DMC. C'est la première fois que l'absence de participation des oxygènes de bulk est directement démontrée. Le marquage au CH<sub>3</sub>O<sup>18</sup>H a permis de montrer que lors de la dernière étape le DMC est formé par **addition d'un méthoxide sur un méthyl carbonate**. C'est également la première fois que ceci est démontré dans la synthèse directe du DMC sans utilisation d'un déshydratant.

Nous avons caractérisé l'intermédiaire réactionnel **mono méthyl carbonate** en DRIFT en identifiant les fréquences qui le caractérisent. Nos observations démontrent que cet intermédiaire est **consommé par le méthanol gazeux pour produire le DMC**, et non par les espèces méthoxides adsorbées. Sur ces bases, nous proposons un mécanisme catalytique complet et affiné par rapport à l'état de l'art.



### Modèle microcinétique

L'objectif initial était de développer un réacteur continu parfaitement agité pour pouvoir effectuer des mesures de cinétique sans évolution de la composition du milieu réactionnel vers l'équilibre thermodynamique. Malheureusement, les solides à bases de cérine en notre possession souffrent d'attrition et la génération de  *fines*  engendre le bouchage du déverseur. Malgré nos efforts pour diminuer les conditions d'attrition et pour augmenter la tenue mécanique du catalyseur, ce problème n'a pas été résolu. Le fonctionnement continu de ce

## Conclusion générale

réacteur sur 24h nous a tout de même permis d'évaluer un TON de 500 avec notre meilleur catalyseur, sans perte d'activité.

Nous avons donc utilisé un **réacteur parfaitement agité « semi batch »** qui permet de mesurer l'évolution de la conversion en DMC au cours du temps à pression de  $\text{CO}_2$  constante. Le milieu réactionnel composé d'un **gaz expansé par un liquide** introduit une difficulté pour accéder à la composition des concentrations et au volume de phase liquide dans le réacteur. En effet **nous ne travaillons pas à volume de liquide constant** et par conséquent la concentration de catalyseur dans le milieu n'est pas constante non plus. Une revue de la littérature montre que la modélisation du binaire-méthanol  $\text{CO}_2$  en température et en pression propose une description éloignée des mesures réelles. Nous préférons donc un calcul point par point basé sur des mesures issues de la littérature. Bien que cette étude thermodynamique soit un prérequis au développement d'un modèle cinétique, **aucune étude sur la cinétique de la synthèse du DMC n'a pourtant abordé l'aspect de la variation du volume.**

Le modèle microcinétique que nous proposons est basé sur notre mécanisme réactionnel. L'ajustement des paramètres du modèle est réalisé sur des données expérimentales et inclus la conversion à l'équilibre thermodynamique. On observe que **l'étape de désorption du DMC n'a pas d'influence** sur les modèles testés, elle n'a donc pas été intégrée au modèle final. Les paramètres d'adsorption de l'eau et du méthanol sur la cérine ont été fixés d'après des valeurs de la littérature. Le modèle obtenu décrit correctement l'effet de la température et des produits de la réaction sur la vitesse. **L'eau a un effet inhibiteur alors que le DMC n'a pas d'effet sur la vitesse.** L'effet de la concentration en  $\text{CO}_2$  sur la vitesse est plus difficile à ajuster en raison des erreurs sur le calcul du volume de phase liquide. La tendance est que **la pression en  $\text{CO}_2$  a un effet positif sur la vitesse. L'étape limitante est clairement identifiée** par le critère de Campbell : il s'agit de l'insertion de la 2<sup>ème</sup> molécule de méthanol sur le méthyl carbonate adsorbé. Le modèle cinétique permet de fixer les conditions optimales d'un procédé catalytique pour la synthèse du DMC : soutirage d'eau, optimisation de la pression en  $\text{CO}_2$ .

Les paramètres thermodynamiques ajustés par le modèle sont en adéquation avec la thermodynamique et avec les rares ordres de grandeurs disponibles. **Ce modèle microcinétique est le premier modèle développé pour décrire la réaction sans desséchant, en prenant en compte le diagramme binaire MeOH- $\text{CO}_2$ .**

## Perspectives

**-expérimentales :** Des caractérisations complémentaires pourraient être effectuées pour compléter la relation structure activité.

-La différence de coordinence de surface observée entre FSP et CP incite à s'intéresser à l'orientation des plans cristallins. De nombreuses études récentes sur des cérines attribuent des réactivités de surface différentes à l'orientation des plans et à la coordination des cations terminaux. Par contre peu d'investigations en ce sens ont été menées sur des CZ. L'une des raisons est que l'insertion du zirconium dans la cérine limite la possibilité de synthétiser préférentiellement tel ou tel type de plan.

Des expériences complémentaires permettraient d'améliorer la robustesse du modèle micro-cinétique :

Des mesures de coadsorption du méthanol et de l'eau seraient une piste prometteuse. La mesure de paramètres d'adsorption en phase liquide peut également être envisagée par calorimétrie en phase liquide mais reste compliquée. Le volume de phase liquide du mélange MeOH + CO<sub>2</sub> peut être mesuré en température et en pression dans des cellules à volume variable utilisées en thermodynamique des fluides.

### **- théoriques :**

Le mécanisme d'insertion du CO<sub>2</sub> dans la liaison métal-oxygène reste une étape de la réaction à élucider. La modélisation par des calculs DFT paraît une approche intéressante pour caractériser le complexe activé de cette étape.

-Les résultats du modèle microcinétique orientent vers la recherche de nouveaux catalyseurs possédant à la fois des caractéristiques hydrophobes et la capacité d'activer le méthanol. Le design de tels matériaux est ambitieux car les molécules de méthanol et d'eau possèdent de nombreuses similarités chimiques.

### **-industrielles et économiques :**

Une étude technico-économique réalisée dans CARENA démontré que, dans la fabrication du DMC à partir du méthanol et du CO<sub>2</sub>, les coûts de séparation des liquides en aval du réacteur par distillation sont plus importants que les coûts de synthèse du DMC. Pour cette raison à l'heure actuelle, la principale limitation à la mise en œuvre de cette réaction à l'échelle industrielle se situe après la synthèse catalytique du DMC.

