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 $CO_2$ 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 cérine-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-$CO_2$ qui constitue un liquide expansé.

Mots clés : cérine zircone, diméthyle carbonate, cinétique, relation structure-activité, pyrolyse de flamme, méthanol, $CO_2$, 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 $CO_2$ 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, $CO_2$, characterization