

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ MOULOUD MAMMERI, TIZI-OUZOU

FACULTÉ DES SCIENCES

DÉPARTEMENT DE CHIMIE



## THÈSE DE DOCTORAT LMD

Filière : CHIMIE

Spécialité : Physico-chimie des matériaux

Présentée par :

**Karima KRIM**

Sujet :

Hydrogénation catalytique de CO<sub>2</sub> en méthanol et sa réactivité en diméthyléther sur des catalyseurs hybrides CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et HZSM5

Devant le jury d'examen composé de :

Mr. ADKHIS Ahmed	Professeur	UMMTO	Président
Mr. HOCINE Smain	Professeur	UMMTO	Rapporteur
Mr. POUILLOUX Yannick	Professeur	U. Poitiers	Co- Rapporteur
Mr. SAHMOUNE Amar	Professeur	UMMTO	Examineur
Mr. SOUALAH Ahcène	Professeur	UAMB, Bejaia	Examineur
Mme. BENAMAR Aicha	MCA	USTHB, Alger	Examinatrice
Mr. LA VALENT Anthony	MC (HDR)	U. Poitiers	invité

Année universitaire 2021/2022

Hydrogénation catalytique de CO<sub>2</sub> en méthanol et sa réactivité en diméthyléther  
sur des catalyseurs hybrides CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et HZSM5

Karima KRIM

2022

## Remerciement

Ici, je tiens à remercier toutes les personnes qui ont pu rendre possible la réalisation de cette thèse au sein des deux laboratoires : laboratoire de chimie appliquée et génie chimique (LCAGC) de l'université de Tizi-Ouzou (UMMTO) et l'Institut de Chimie, des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP), l'unité du Site Actif des Matériaux Catalytiques.

Je remercie mon directeur de thèse, le Professeur Smain HOCINE, pour m'avoir permis de travailler au sein de son équipe. Pour sa confiance, sa présence, son soutien et son accompagnement tout au long de ces années.

Un très grand merci au professeur Yannick POUILLOUX, mon co-directeur de thèse pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire IC2MP, pour m'avoir permis de travailler avec une équipe exceptionnel, pour sa gentillesse, sa confiance et sa présence tout au long de mon séjour.

Je tiens également à remercier Anthony LE VALANT maître de conférences à l'Institut IC2MP, pour son accompagnement au cours de la réalisation de ce travail, pour sa présence et sa disponibilité, je lui suis très reconnaissante pour son aide et son suivi le long de mon séjour au laboratoire IC2MP.

Une profonde reconnaissance pour Monsieur Alexander SACHSE chargé de recherche CNRS, pour son aide à la réalisation des synthèses des zéolithes.

J'exprime ma reconnaissance à Monsieur Ahmed ADKHIS, Professeur à l'UMMTO de Tizi ouzou, d'avoir accepté de présider ce jury.

J'exprime mes vifs remerciements au professeur Amar SAHMOUNE, professeur Ahcène SOUALAH et Mme Aicha BENAMAR maître de conférences d'avoir accepté de juger ce travail.

Enfin j'adresse mes plus sincères remerciements à ma famille et mes amis pour le soutien et l'amitié qu'ils m'ont toujours témoignés. Je tiens à remercier tout particulièrement mes parents, mes sœurs et mon frère pour tout ce que vous avez fait et continuerez encore à faire pour moi. Sans oublier mon époux, qui m'a toujours encouragé et motivé, un grand merci pour ta complicité et ta patience à toute épreuve.

## Résumé

Le présent travail porte sur l'étude et le développement de nouveaux systèmes catalytiques pour la synthèse de méthanol et sa déshydratation en diméthyle éther (DME) en une seule étape. La synthèse du méthanol a été réalisée à partir d'un mélange réactionnel  $\text{CO}_2/\text{H}_2$  sur un catalyseur commercial  $\text{CuO-ZnO/Al}_2\text{O}_3$  (CZA) sous une pression de 30 bar. Ce catalyseur a été ensuite couplé à un catalyseur acide, une zéolithe commerciale HZSM-5, pour convertir le méthanol en diméthyléther. Dans un premier temps, différents mélanges mécaniques ont été réalisés avec le catalyseur CZA et la zéolithe commerciale HZSM-5, d'après les résultats obtenus il s'avère que le mélange le plus intime de ces deux phases induit une perte des performances catalytiques de la zéolithe. Par la suite une zéolithe hiérarchique a été synthétisée par voie hydrothermal, combinée au catalyseur CZA, cette zéolithe présente une meilleure sélectivité en DME (77%) comparée à la zéolithe classique (73%). Les résultats obtenus ont démontré qu'en plus de la morphologie de la zéolithe, la nature des sites acides jouent un rôle crucial dans la détermination du taux de production de DME.

**Mots clés :** diméthyléther, méthanol,  $\text{CO}_2/\text{H}_2$ ,  $\text{CuO-ZnO/Al}_2\text{O}_3$ , HZSM-5, zéolithe hiérarchique.

## Abstract

The focus of the proposed work is the development of new catalytic systems for the synthesis of methanol and its dehydration to dimethyl ether (DME) in a single step. The synthesis of methanol was carried out from a  $\text{CO}_2/\text{H}_2$  reaction mixture on a commercial  $\text{CuO-ZnO/Al}_2\text{O}_3$ (CZA) catalyst under a pressure of 30 bar. This catalyst was then coupled with an acid catalyst, a commercial HZSM-5 zeolite, to convert the methanol into dimethyl-ether. At first, different mechanical mixtures were prepared with the CZA catalyst and the commercial zeolite HZSM-5, according to the results obtained it turns out that the most intimate mixture of these two phases induces a loss of the catalytic performance of the zeolite. Subsequently, a hierarchical zeolite was synthesized by hydrothermal route, combined with the CZA catalyst, this zeolite has a better selectivity for DME (77%) compared to conventional zeolite (73%). The results obtained demonstrated that in addition to the morphology of the zeolite, the nature of the acidic sites play a crucial role in determining the rate of DME production.

**Keys words:** dimethyl ether, methanol,  $\text{CO}_2/\text{H}_2$ ,  $\text{CuO-ZnO/Al}_2\text{O}_3$ , HZSM-5, hierarchical zeolite.

## Table des matières

Résumé.....	2
Table des matières.....	3
Listes des figures.....	6
Liste des tableaux.....	8
Introduction générale .....	9
Chapitre. 1 : Synthèse bibliographique.....	14
I. Contexte .....	15
I.1. Consommation d'énergie .....	15
I.2. Source d'émission de CO <sub>2</sub> .....	17
I.3. Solutions pour réduire les émission de CO <sub>2</sub> .....	18
I.3.1. Captage et stockage de CO <sub>2</sub> .....	19
I.3.2. Valorisation de CO <sub>2</sub> .....	21
I.3.1. Hydrogénation de CO <sub>2</sub> .....	22
II. Hydrogénation de CO <sub>2</sub> en méthanol.....	22
II.1. Propriétés physico-chimique et application de méthanol.....	22
II.2. Synthèse du méthanol.....	24
III. Hydrogénation de CO <sub>2</sub> en diméthyléther .....	25
III.1. Propriétés physiques et application du diméthyléther .....	25
III.2. Synthèse de diméthyléther.....	26
IV. Catalyseurs .....	27
IV. 1. Catalyseurs de synthèse de méthanol .....	27
IV. 2. Catalyseurs de déshydratation de méthanol .....	28
IV. 3. Catalyseurs bi-fonctionnel (hybrides) .....	30
V. Objectif de thèse .....	32
Chapitre. 2 : Techniques expérimentales.....	39
I. Techniques de caractérisations physico-chimiques des catalyseurs.....	40

I.1. Spectrométrie d'émission plasma inductif (ICP-OES) .....	40
I.2. Surface spécifique par la méthode BET .....	40
I.3. Thermo-désorption de la pyridine suivie par infrarouge.....	41
I.4. La désorption en température programmée d'ammoniac (TPD-NH <sub>3</sub> ) .....	42
I.5. Réduction en température programmée (RTP).....	43
I.6. Diffraction des rayons X (DRX) .....	43
I.7. Microscopie électronique à transmission (MET) .....	44
II. Test catalytique : hydrogénation du CO <sub>2</sub> .....	45
II.1. Condition opératoire .....	45
II.2. Appareillage .....	45
II.2.1. Le réacteur .....	46
II.2.2. Le système de chauffage .....	47
II.2.3. Le circuit d'alimentation en réactifs gazeux .....	47
II.2.4. Le système d'analyse des réactifs et des produits .....	48
II.4. Calcul des performances catalytiques .....	49
Chapitre. 3 : Synthèse de méthanol à partir de CO <sub>2</sub> .....	50
Introduction .....	51
I. Etude thermodynamique .....	51
I.1. Effet de la température .....	54
II. Synthèse du méthanol par hydrogénation de CO <sub>2</sub> .....	55
II.1 Caractérisation des catalyseurs.....	55
II.1.1. Analyse élémentaire (ICP), adsorption d'azote (BET).....	55
II.1.2 Diffraction des rayons X.....	56
II.1.3 Réduction en température programmée (RTP).....	58
II.1.4. La désorption en température programmée (TPD-NH <sub>3</sub> ).....	59
III. Réactivité catalytique en conversion de CO <sub>2</sub> .....	60
III.1. Effet de la température.....	61
III.2.Effet d'ajout de masse .....	63
Conclusion .....	64
Chapitre. 4 : Synthèse de diméthyléther à partir de CO <sub>2</sub> .....	68
I. Introduction .....	69
II. Etude thermodynamique .....	70

II.1. Effet de la température .....	71
II.1.2 Simulation thermodynamique .....	71
II.1.2 Test catalytique .....	72
II.2 Conclusion .....	75
III. Synthèse de diméthyléther par hydrogénation de CO <sub>2</sub> .....	75
III.1 Préparation des catalyseurs .....	76
III.2 Caractérisation des catalyseurs .....	77
III.2.1. Analyse élémentaire (ICP), adsorption d'azote (BET) .....	77
III.1.2 Réduction en température programmée (TPR) .....	78
III.1.3. La désorption en température programmée (TPD-NH <sub>3</sub> ) .....	80
IV. Réactivité catalytique .....	84
IV.1. Conversion de CO <sub>2</sub> .....	84
IV.2. Rendement en diméthyléther.....	85
IV. 3. La productivité et la sélectivité du diméthyléther .....	88
V. Conclusion .....	90
Chapitre.5 : Synthèse de zéolithe creuse mésoporeuse pour la synthèse de diméthyléther.....	93
I. Introduction .....	94
II. Préparation des catalyseurs .....	95
III. Caractérisation physico-chimique des catalyseurs .....	98
III.1. Propriétés texturales et structurales.....	98
III.1.1. Méthode Brunauer-Emmet-Teller.....	98
III.1.2 Analyse ICP-OES .....	99
III.1.3 Diffraction des rayons X .....	100
III.1.4 Microscopie électronique en transmission .....	101
III.2. Propriétés acide des zéolithes .....	102
III.2.1. Thermo-désorption de la pyridine suivie par infrarouge.....	102
III.2.2. La désorption en température programmée d'ammoniac (TPD-NH <sub>3</sub> ) .....	103
IV. Activité catalytique .....	105
V. Conclusion .....	109
Conclusion générale et perspectives .....	112

## Liste des figures

### Chapitre 1

**Figure 1 :** Croissance de la consommation moyenne mondiale d'énergie primaire entre 2010-2018.

**Figure 2 :** Croissance de la demande mondiale d'énergie primaire par régions entre 2017-2018.

**Figure 3 :** Consommation nationale d'énergie.

**Figure.4 :** Consommation nationale par forme d'énergie.

**Figure.5 :** La répartition des gaz selon le potentiel de réchauffement global à 100 ans en 2010.

**Figure.6 :** Projets intégrés de captage et de stockage du carbone (CSC) à l'échelle commerciale dans le monde. La taille des cercles est proportionnelle à la capacité de captage du CO<sub>2</sub>.

**Figure 7 :** Chaîne de valorisation de CO<sub>2</sub> en méthanol.

**Figure 8 :** Schémas de la synthèse directe et indirecte de diméthyléther.

### Chapitre 2

**Figure 1 :** Schéma du montage expérimental.

**Figure 2 :** Vue en coupe du réacteur chargé.

### Chapitre 3

**Figure.1 :** Evolution de la constante k en fonction de la température pour les réactions d'hydrogénation de CO<sub>2</sub>.

**Figure .2 :** L'évolution de (a) : conversion de CO<sub>2</sub> et rendement de CO et MeOH (b) : sélectivité de MeOH en fonction de la température.

**Figure .3a :** Diffractogramme du catalyseur CuO-ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> avant réduction.

**Figure .3b :** Diffractogramme du catalyseur CuO-ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> réduit à 400°C sous H<sub>2</sub>.

**Figure .4 :** Profils de réduction en température programmée du catalyseur.

**Figure .5 :** Profile de thermo-désorption d'ammoniac du catalyseur.

**Figure .6 :** L'évolution de (a) : conversion de CO<sub>2</sub>, (b) : rendement en méthanol, (c) : rendement en CO et (d) : Sélectivité de MeOH et CO en fonction de la température avec le catalyseur CuO-ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Figure.7 :** Evolution de la conversion de CO<sub>2</sub> et les rendements en méthanol et CO en fonction de l'ajout de masse de catalyseur CuO-ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

### Chapitre 4

**Figure.1 :** (a) : L'évolution de conversion de CO<sub>2</sub> et rendement de CO, MeOH et diméthyléther (b) : sélectivité de MeOH en fonction de la température.

**Figure.2 :** L'évolution de (a) : conversion de CO<sub>2</sub>, (b) : rendement en CO, (c) : rendement en méthanol et (d) : rendement en diméthyléther en fonction de la température avec le catalyseur CuO-ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Figure. 3 :** L'évolution des sélectivités de méthanol, diméthyléther et CO en fonction de la température.

**Figure. 4 :** Disposition des catalyseurs.

**Figure. 5 :** Isotherme d'adsorption-désorption N<sub>2</sub> de la zéolithe HZSM-5.

**Figure. 6 :** Profils de réduction en température programmée des catalyseurs.

**Figure.7 :** Profils de désorption de NH<sub>3</sub> des catalyseurs.

**Figure.8 :** L'évolution de la distribution des sites acides en fonction de la fraction massique de la zéolithe des catalyseurs.

**Figure.9 :** Evolution de la conversion de CO<sub>2</sub> en fonction de la fraction massique de la zéolithe.

**Figure.10 :** Evolution du rendement de méthanol et diméthyléther en fonction de la fraction massique de la zéolithe des catalyseurs hybrides.

**Figure.11 :** Evolution du rendement en diméthyléther et méthanol des catalyseurs hybrides.

**Figure.12 :** Evolution de la productivité en DME en fonction de la fraction massique des catalyseurs hybrides.

**Figure. 13 :** Sélectivités du méthanol et DME avec les différents catalyseurs hybrides.

## Chapitre 5

**Figure.1 :** Schéma de synthèse de la zéolithe nano-ZSM5 par méthode hydrothermal.

**Figure.2 :** Schéma de synthèse de la zéolithe creuse à partir de la zéolithe parent.

**Figure.3 :** Schéma de synthèse de la zéolithe mésoporeuse à partir de la zéolithe creuse.

**Figure 4 :** Les isothermes d'adsorption et de désorption de l'azote à 77K.

**Figure 5 :** Les profils de diffraction des rayons X des échantillons.

**Figure 6 :** Les micrographes MET de ZSM5-P(a), ZSM5-H (b) et ZSM5-HM (c).

**Figure. 7 :** Les spectres FTIR de la pyridine adsorbé des zéolithes.

**Figure. 8A:** Profils de désorption de NH<sub>3</sub> des catalyseurs, (a) CZA ; (b)ZSM5-C; (c)ZSM5-P; (d)ZSM5-H et (e) ZSM5-HM.

**Figure. 8B:** Profils de désorption de NH<sub>3</sub> des catalyseurs, (a) CZA/ZSM5-C; (b) CZA/ZSM5-P; (c) CZA/ZSM5-H et (d) CZA/ZSM5-HM.

**Figure 9 :** Mécanisme de formation de diméthyléther.

**Figure 10 :** Mécanisme réactionnel élémentaire de la formation de diméthyléther Sur un site acide de Lewis fort

## Liste des tableaux

### Chapitre 1

**Tableau 1 :** Résumé des types de catalyseurs et des conditions opératoires des procédés de synthèse de méthanol

### Chapitre 2

**Tableau 1 :** Caractéristique et condition d'analyse des colonnes utilisées

### Chapitre 3

**Tableau.1 :** Enthalpie et évolution des constantes d'équilibre des réactions 1,2 et 3.

**Tableau .2 :** Caractéristiques physicochimique du catalyseur (ICP,  $S_{BET}$ ).

**Tableau .3 :** Résultats de conversion de  $CO_2$  et les rendements, sélectivités et vitesses de MeOH et CO.

### Chapitre 4

**Tableau .1 :** Effet de la température sur les évolutions de la conversion de  $CO_2$ , rendements et sélectivités des produits.

**Tableau. 2 :** Composition des catalyseurs.

**Tableau. 3 :** Propriétés texturales et structurales de la zéolite HZSM-5.

### Chapitre 5

**Tableau. 1 :** Propriétés texturale des zéolithes préparées.

**Tableau. 2 :** Propriétés acide des différents échantillons.

**Tableau.3 :** La conversion du  $CO_2$  et les sélectivités des produits avec les différents catalyseurs hybrides à ( $P=3.0MPa$ ,  $T=225^\circ C$ ,  $H_2/CO_2$ ).

---

*Introduction générale*

---

### Introduction générale

Le CO<sub>2</sub> est connu comme l'un des principaux gaz à effet de serre d'origine anthropique, responsable du changement climatique. Aujourd'hui, beaucoup d'auteurs réfléchissent aux solutions permettant de diminuer l'impact de ce gaz sur le climat ; l'une d'elles est de le valoriser en le transformant chimiquement. L'intérêt de cette conversion se situe principalement dans la transformation d'une matière première carbonée relativement peu chère et abondante pour développer des produits valorisables tels que le méthanol et le diméthyléther (DME).

La synthèse de diméthyléther par hydrogénation du CO<sub>2</sub> peut se faire en deux étapes en utilisant deux réacteurs en série [1, 2]. La synthèse de méthanol est réalisée d'abord dans le premier réacteur sur des catalyseurs oxyde à base de cuivre, puis la transformation de méthanol en diméthyléther est réalisée dans un second réacteur en utilisant des catalyseurs acides.

L'hydrogénation directe de CO<sub>2</sub> présente des avantages majeurs sur la thermodynamique de la réaction par rapport au processus en deux étapes. Ce procédé nécessite la présence d'un catalyseur hybride (bifonctionnel), composé d'une phase oxyde-métallique contenant du cuivre comme espèce active pour la formation de méthanol et d'une phase acide pour le déshydrater et le transformer en diméthyléther qui est généralement une zéolithe. Pour avoir une bonne synergie entre l'hydrogénation du CO<sub>2</sub> et la déshydratation du méthanol la proximité entre ces deux phases actives doit être optimisée [2, 3, 4].

La zéolithe HZSM-5 est considérée comme le catalyseur principal de la conversion du méthanol en diméthyléther grâce à ces pores bien définis, sa grande surface spécifique, sa forte acidité et sa grande stabilité hydrothermale [5]. Or les pores bien définis limitent parfois la diffusion, aussi les interactions du cuivre avec les groupes hydroxyles de la zéolithe entraînent une concentration plus faible des sites acides pour la déshydratation du méthanol [6, 7]. Il a été également démontré que l'acidité des systèmes joue un rôle déterminant dans la production de diméthyléther, toute fois il est préférable d'avoir un système caractérisé par des sites acides accessibles bien répartis que d'avoir des sites acides trop forts qui favorise les réactions parasites [6, 8, 9].

Pour surmonter ces problèmes désormais deux solutions prometteuses sont proposées. La première consiste à diminuer la taille des cristaux de la zéolithe HZSM5, ou les petits cristaux permettent une plus grande accessibilité aux sites acides de Bronsted et Lewis [7,10]

La seconde solution consiste à créer des mésopores dans la structure ZSM5, ces mésopores sont créés à l'intérieur du cristal ZSM5 [11]. L'influence positive de la diminution de la taille des cristaux et l'insertion des mésopores dans la structure ZSM5 sur les performances catalytiques a été démontrée par plusieurs chercheurs [12,10].

Cependant l'application de ces matériaux dans la préparation des catalyseurs bifonctionnels pourrait être intéressante. Leurs stabilités à la désactivation et leur application à basse température pourraient contribuer à l'amélioration des performances globales du catalyseur hybride.

Dans ce contexte, l'objectif de notre travail se porte sur l'étude du comportement catalytique des catalyseurs hybrides dans la réaction d'hydrogénation de CO<sub>2</sub>. Aussi l'effet de la nature de la zéolithe ajoutée au catalyseur hybride sur la déshydratation du méthanol en diméthyléther a été étudié.

Les résultats obtenus sont discutés dans ce manuscrit, ce dernier est composé de cinq chapitres.

Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique de la synthèse de méthanol et de diméthyléther à partir de la réaction d'hydrogénation de CO<sub>2</sub>.

Le second chapitre décrit les différentes techniques de caractérisation utilisées dans notre étude, ainsi que le montage expérimental utilisé pour les tests catalytiques.

Le troisième chapitre se focalise sur la réaction de synthèse de méthanol par l'hydrogénation de CO<sub>2</sub>. Dans un premier lieu, nous avons effectué une étude thermodynamique. Par la suite nous avons réalisés des caractérisations physico-chimiques du catalyseur oxyde CuO-ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Aussi l'effet des paramètres expérimentaux sur les performances catalytiques est étudié et comparé aux résultats de la thermodynamique.

Le quatrième chapitre est consacré à la réaction de synthèse de diméthyléther par l'hydrogénation de CO<sub>2</sub>. Dans la première partie une étude thermodynamique est effectuée. Dans la seconde partie la préparation des catalyseurs hybrides est décrite. Aussi dans ce chapitre les propriétés physico-chimiques des catalyseurs préparés ont été caractérisés. Dans la dernière partie les résultats des performances catalytiques ont été comparés afin de cerner l'effet de la

méthode de préparation de ces catalyseurs sur leurs efficacités dans la production de diméthyléther.

Le cinquième chapitre est consacré à l'étude des zéolithes nano structurés et leur influence dans le système hybride. La première partie se focalise sur la préparation de ces nano zéolithes. Puis les résultats de leurs caractérisations physico-chimiques sont décrits. Dans la dernière partie les résultats catalytiques sont exposés.

Pour conclure, nous avons réalisé un bilan des acquis de cette étude aussi quelques perspectives ont été proposées.

**Référence**

- [1] Y. Zhu; S.Wang; X. Ge; Q. Liu; Z. Luo; K. Cen. Experimental study of improved two step synthesis for DME production. *Fuel Process Technol.* 2010: 91(4), 424-429.
- [2] F. Frusteri; G. Bonura; C. Cannilla ; G. Drago Ferrante ; A. Aloise ; E. Catizzone ; M. Migliori ; G. Giordano. Stepwise tuning of metal-oxide and acid sites of CuZnZr-MFI hybrid catalysts for the direct DME synthesis by CO<sub>2</sub> hydrogenation. *Appl. catal. B : Environ.* 2015 :176-177, 522-531.
- [3] G.Bonura; M.Cordaro; L.Spadaro; C.Cannilla; F.Arena; F.Frusteri. Hybrid Cu–ZnO ZrO<sub>2</sub>/H-ZSM5 system for the direct synthesis of DME by CO<sub>2</sub> hydrogenation. *Appl. Catal. B Envir.* 2013:140-141, 16–24.
- [4] ] L. Li ; D. Mao ; J. Xiao ;L. Li ; X. Guo ; J. Yu. Facile preparation of highly efficient CuO-ZnO-ZrO<sub>2</sub>/HZSM-5 bifunctional catalyst for one-step CO<sub>2</sub> hydrogenation to dimethyl ether: Influence of calcination temperature. *Chem. Eng. Res and Des.* 2016: 111, 100-108.
- [5] Y. Tao; H. Kanoh; L. Abrams; K. Kaneko. Mesopore-modified zeolites: preparation, characterization, and applications *Chem. Rev.* 2006 : 106, 896–910 .
- [6] A. García-Trenco; A. Vidal-Moya ; A. Martínez. Study of the interaction between components in hybrid CuZnAl/HZSM-5 catalysts and its impact in the syngas-to-DME reaction *Catal. Today.* 2012: 179, 43–51. [
- 7] V.V. Ordonsky; M. Cai; V. Sushkevich; S. Moldovan; O. Ersen; C. Lancelot; V.Valtchev; A.Y. Khodakov. The role of external acid sites of ZSM-5 in deactivation of hybrid CuZnAl/ZSM-5 catalyst for direct dimethyl ether synthesis from syngas. *Appl. Catal. A Gen.* 2014: 486, 266–275
- [8] M. Migliori; A. Aloise ; E. Catizzone; G. Giordano. Kinetic Analysis of Methanol to Dimethyl Ether Reaction over H-MFI Catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014: 53, 14885
- [9] F. Frusteri; M. Migliori; C. Cannilla; L. Frusteri; E. Catizzone; A. Aloise; G. Giordano ; G. Bonura. Acidity control of zeolite functionality on activity and stability of hybrid catalysts during DME production via CO<sub>2</sub> hydrogenation. *J. CO<sub>2</sub> Util.* 2017: 18, 353–36.
- [10] A.A. Rownaghi; F.Rezaei; M. Stante; J. Hedlund. Selective dehydration of methanol to dimethyl ether on ZSM-5 nanocrystals. *Appl. Catal. B Environ.* 2012: 119–120, 56–61.
- [11] S. Fathi ; M. Sohrabi ; C. Falamaki. Improvement of HZSM-5 performance by alkaline treatments: Comparative catalytic study in the MTG reactions. *Fuel.* 2014: 116, 529–537 .
- [12] M. Rutkowska; D. Macina; N. Mirocha-Kubień; Z. Piwowarska; L. Chmielarz. Hierarchically structured ZSM-5 obtained by desilication as new catalyst for DME synthesis from methanol. *Appl. Catal. B Environ.* 2015: 174, 336-343.

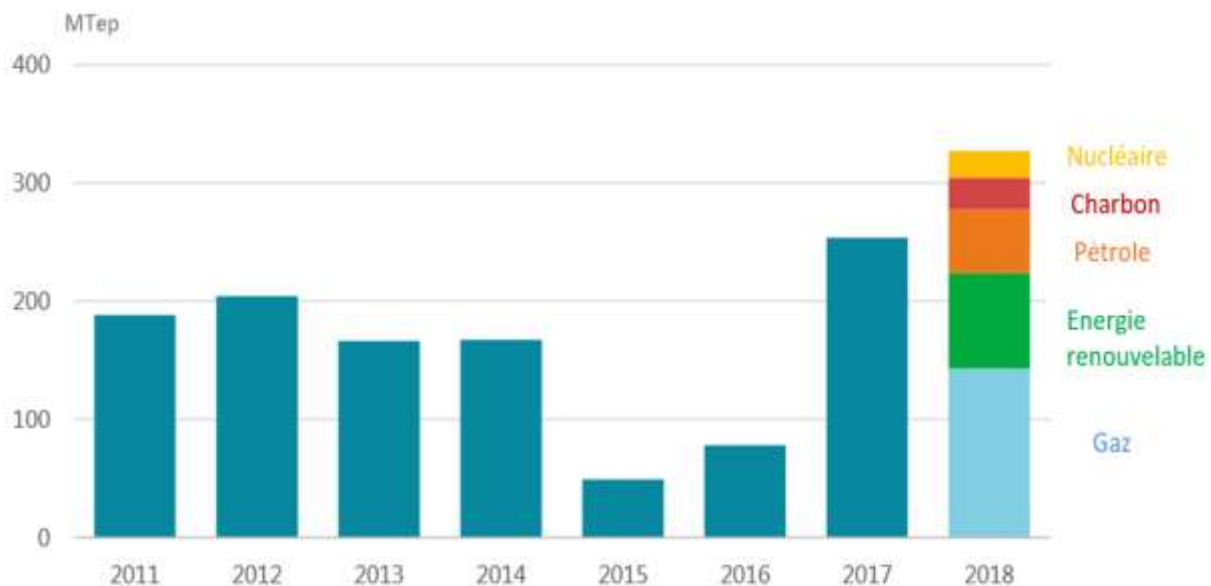
# Chapitre 1

## ***Synthèse bibliographique***

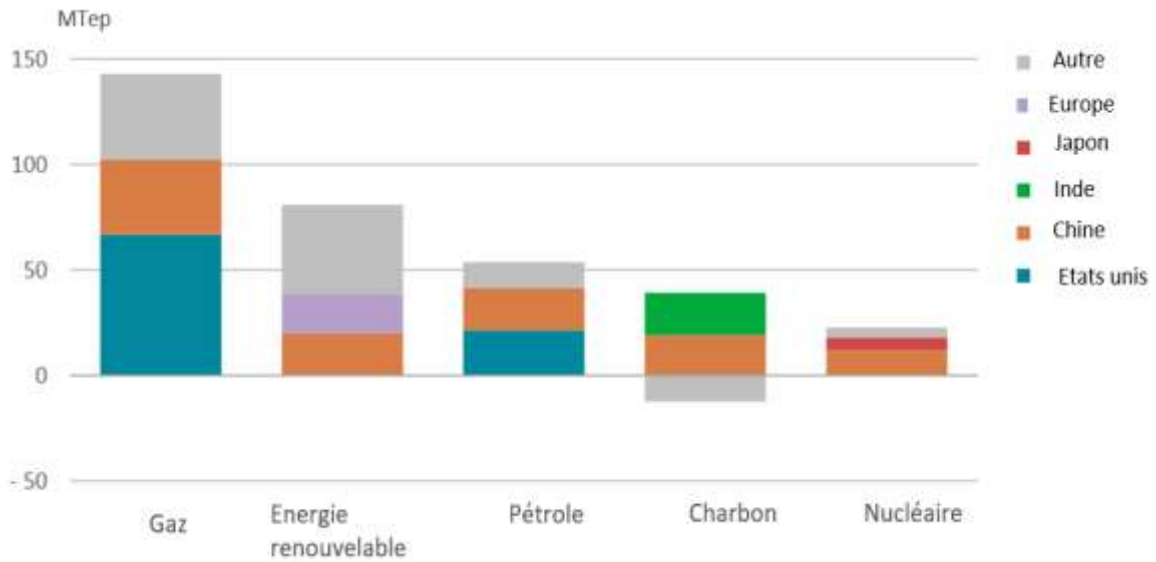
## I. Contexte

### I.1. Consommation d'énergie

Dans la société moderne, l'énergie joue un rôle important dans l'évolution des conditions de vie de la population, en particulier dans les pays développés et en voie de développement. En 2018, le taux de la consommation mondiale d'énergie primaire a doublé par rapport au taux de croissance moyen enregistré depuis 2010 (figure.1) [1]. La Chine, les États-Unis et l'Inde ont représenté ensemble près de 70 % de la hausse de la demande d'énergie. En 2019, la consommation mondiale d'énergie primaire a augmenté de 1,3% contre 2,8% en 2018 [2]. Cette hausse de la consommation a concerné pour les trois quarts, les énergies renouvelables et le gaz naturel. Toutefois, le pétrole reste de loin la principale source d'énergie consommée dans le monde (33,1% de la consommation mondiale d'énergie primaire en 2019), devant le charbon (27%) [1].

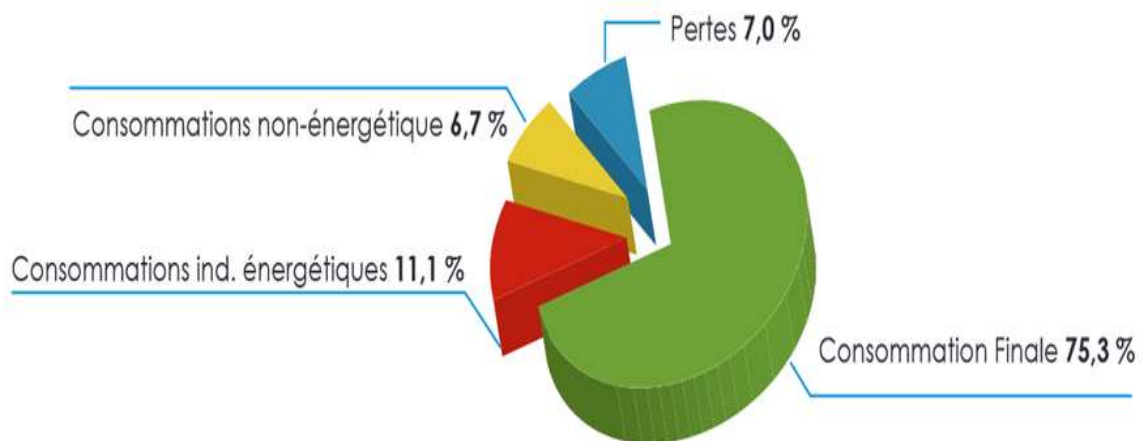


**Figure.1 :** Croissance de la consommation moyenne mondiale d'énergie primaire entre 2010-2018[1].

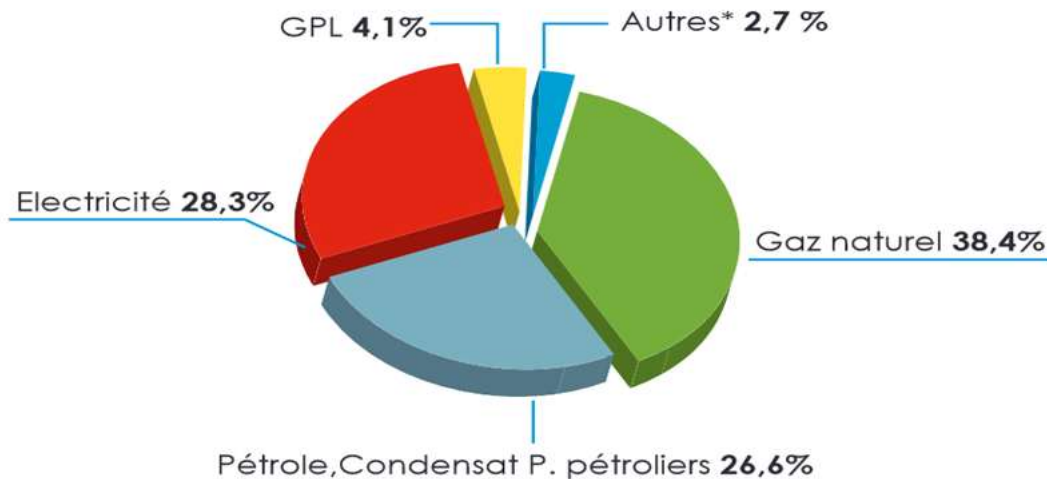


**Figure 2 :** Croissance de la demande mondiale d'énergie primaire par régions entre 2017-2018 [1].

En Algérie, la consommation d'énergie a atteint 66,9 MTep en 2019 contre 64,9 MTep en 2018, soit une hausse de 3,0% par rapport à 2018 est enregistré. A l'inverse, la consommation non énergétique qui indique les quantités consommées comme matière première dans l'industrie pétrochimique et autres a enregistré une diminution importante de (-10,3%), à la suite de la baisse des enlèvements en gaz naturel de la filière pétrochimique [3]. La structure de la consommation nationale est prédominée par le gaz naturel (39%), l'électricité (28%) et les produits liquides (pétrole et le condensat pétrole) (27%) (figure 4).



**Figure.3 :** Consommation nationale d'énergie [3].



**Figure.4 :** Consommation nationale par forme d'énergie [3].

## I.2. Source d'émission de CO<sub>2</sub>

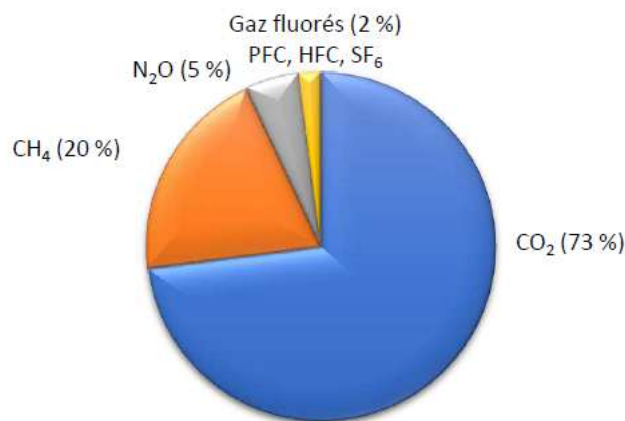
La consommation massive des énergies primaires entraîne une forte augmentation des émissions des gaz à effet de serre (GES), dont principalement le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>). Les émissions mondiales de CO<sub>2</sub> du à l'énergie ont augmenté pour atteindre 33,1 Gt, soit une hausse de 1,7 %.

La hausse de la demande énergétique a été propulsée par une économie mondiale qui a progressé de 3,7 % en 2018, soit un rythme plus élevé que la croissance annuelle moyenne de 3,5 % observée depuis 2010 [1]. Selon l'organisation météorologique mondiale (OMM) le taux d'accroissement moyen du CO<sub>2</sub> sur trois décennies consécutives (1985–1995, 1995–2005 et 2005–2015) est passé de 1,42 ppm/an à 1,86 ppm/an puis à 2,06 ppm/an [4].

La combustion des combustibles fossiles demeure la principale source humaine qui libère dans l'atmosphère des quantités très importantes de dioxyde de carbone depuis deux siècles [4-6]. Les trois combustibles les plus utilisés pour la production d'énergie sont le charbon, le pétrole et le gaz naturel. Le charbon est considéré comme la première source la plus polluante au monde avec un facteur d'émission de CO<sub>2</sub> de 43%, suivi par le pétrole avec un facteur de 37% et le gaz naturel avec un facteur de 20%. En effet, la majorité de ces émissions anthropogéniques proviennent essentiellement de l'exploitation de ces énergies pour la production de l'électricité et de la chaleur et leur utilisation dans les moteurs automobiles. Aussi certains procédés industriels tels que : le raffinage, la cimenterie et la sidérurgie sont responsables des émissions de CO<sub>2</sub> anthropogéniques avec un pourcentage plus en moins élevé.

Le Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat (GIEC) a indiqué que l'augmentation de la concentration atmosphérique de  $\text{CO}_2$  qui en résulte des activités humaines est la raison principale du réchauffement climatique [5].

En effet la température de la surface de la terre a grimpé de  $1.2^\circ\text{C}$  depuis l'ère préindustrielle. D'après le groupe (GIEC) si les émissions anthropiques du  $\text{CO}_2$  ne sont pas contrôlées, la température de la surface devrait augmenter de  $4^\circ\text{C}$  d'ici 2100 [7,8].



**Figure.5** : La répartition des gaz selon le potentiel de réchauffement global à 100 ans en 2010 [6].

### I. 3. Solutions pour réduire les émissions de $\text{CO}_2$

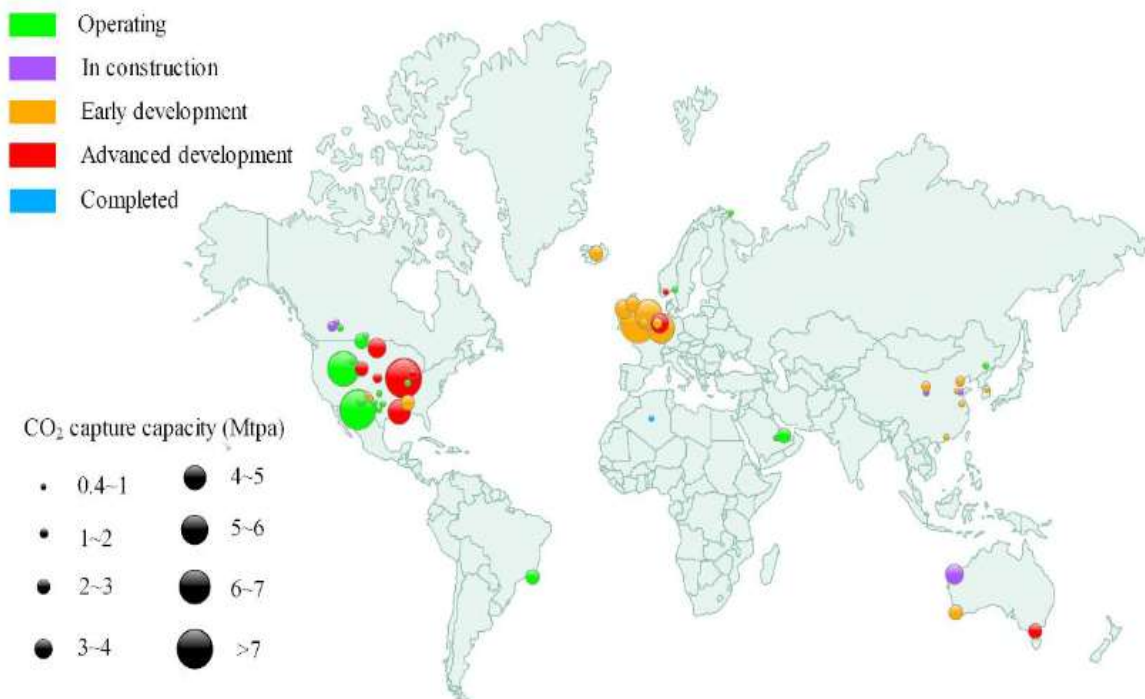
Les émissions de dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) provenant de la production d'énergie et d'autres activités industrielles augmentent de manière alarmante. Cela implique de lourde conséquence sur notre planète, comme les nombreuses catastrophes naturelles (vagues de chaleur, ouragans, incendies de forêt, sécheresses, élévation du niveau de la mer). Dans ce cas une transition profonde vers un modèle énergétique à émissions nulles, basé sur l'utilisation croissante des sources d'énergie renouvelables sera nécessaire [1,2]. Aussi les technologies de captage et de stockage/séquestration du  $\text{CO}_2$  ont fait l'objet d'une grande attention ces dernières années [9-11].

### **I.3.1. Captage et stockage de CO<sub>2</sub>(CSC)**

Actuellement la technique de captage et stockage de CO<sub>2</sub> est considéré comme la solution la plus efficace pour réduire les émissions de CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère et atténuer les problèmes climatiques potentiels qui sont associés [9]. Selon les estimations de l'agence international de l'énergie (AIE) [10], le CSC pourrait à lui seul assurer une réduction de près de 19 % des émissions mondiales de CO<sub>2</sub> d'ici 2050. En outre, le coût global pour atteindre les mêmes objectifs de réduction des émissions de CO<sub>2</sub> augmentera de 70 % sans le CSC [11], ce qui confirme son importance d'un point de vue économique et environnemental.

Le CSC est un procédé qui consiste à piéger et récupérer le CO<sub>2</sub> dégagé des sorties des installations industrielles fortement émettrices de CO<sub>2</sub>. Par la suite le gaz récupéré est purifié puis transporté vers les sites d'injection et de stockage pour le séquestrer à long terme. La séquestration s'effectue dans différents réservoirs géologiques tels que les gisements pétroliers et gaziers épuisés, océans et des aquifères salins, avec une profondeur de plus de 800m [12-14]

Actuellement il existe 51 projets d'ingénierie de CSC dans le monde entier, mais seuls 19 projet sont actuellement en cours de réalisation (figure 6)[15,16].



**Figure.6 :** Projets intégrés de captage et de stockage du carbone (CSC) à l'échelle commerciale dans le monde. La taille des cercles est proportionnelle à la capacité de captage du CO<sub>2</sub> [16].

Le projet d'In Salah en Algérie est parmi les premiers et rares projets déjà fonctionnels dans le monde. L'injection de CO<sub>2</sub> a commencé en 2004 et depuis plus de 3,8 million de tonnes ont été stockés à une profondeur de 1,9km dans un aquifère salin situé dans le champ de Krachba [17].

Ce projet a été largement étudié et les résultats de ces études ont été rapportés dans la littérature [17-19]. Plusieurs enseignements ont été tirés de cette expérience, particulièrement dans le développement des technologies appropriées de surveillance et de sécurité pour ce type de stockage.

Bien qu'il ait été prouvé que le stockage est techniquement réalisable, son utilisation à grande échelle reste très limitée en raison des coûts élevés et des risques liés aux fuites de CO<sub>2</sub> ou pire encore les risques des secousses sismiques et des ruptures de séquestration [16, 20, 21].

Cependant une autre alternative au stockage plus sécurisé et plus efficace serait donc à envisager.

### I.3.2 Valorisation de CO<sub>2</sub>

La valorisation de CO<sub>2</sub> consiste on son utilisation comme matière première dans des procédés chimique, biologique ou bien industriels (sans transformation).

- **Valorisation sans transformation :** cette voie de valorisation permet l'utilisation directe de CO<sub>2</sub> grâce à ces propriétés physico-chimiques, il peut être utilisé comme gazéifiant dans les boissons gazeuses ou bien comme réfrigérant pour les conservations alimentaires, aussi il est utilisé dans la récupération amélioré du pétrole (EOR) pour booster le rendement d'extraction [33,42]

**Valorisation biologiques :** dans cette voie de valorisation le CO<sub>2</sub> peut être utilisé dans la synthèse des lipides à partir des microalgues, par la suite ces lipides seront extraits afin de produire des biocarburants. Aussi le CO<sub>2</sub> peut être utilisé pour synthétiser des produits d'intérêt (glucides et composés cellulosiques) [43,44].

- **Valorisation chimique :** cette voie concerne l'utilisation de CO<sub>2</sub> dans la synthèse chimique de base ou à plus haute valeur ajouté. Cependant, le CO<sub>2</sub> est déjà utilisé pour la synthèse de l'urée qui est utilisé comme un engrais, l'acide salicylique qui est utilisé dans la synthèse de l'aspirine et des polycarbonates [50,32].

En revanche, dans la majorité de ces applications le CO<sub>2</sub> utilisé est le CO<sub>2</sub> produit spécialement pour ces applications et non pas le CO<sub>2</sub> anthropologique. Par ailleurs, le CO<sub>2</sub> anthropogénique exploité ne représente que 0,5% des émissions mondiales [50]. Pour cela il est important de développer de nouvelles applications pour la valorisation de CO<sub>2</sub> anthropogénique.

L'hydrogénation catalytique du dioxyde de carbone est considérée comme l'une des méthodes les plus efficaces de la valorisation chimique de CO<sub>2</sub> après le captage [19-21]. L'intérêt de cette réaction réside dans la possibilité d'utilisation de l'hydrogène issu de l'énergie solaire ou de l'hydroélectricité ce qui le rend un procédé vert, aussi ce procédé permet de produire des produits chimiques facilement valorisable tel que (le méthanol, le diméthyléther, les oléfines...etc), ainsi que les hydrocarbures.

### I.3.3. Hydrogénation de CO<sub>2</sub>

L'hydrogénation de CO<sub>2</sub> par le dihydrogène nécessite la présence des catalyseurs performants et des conditions opératoires douces.

Il existe deux voies d'hydrogénation. La voie indirecte qui se fait en deux étapes, en premier lieu le CO est formé suivant la réaction inverse de gaz à l'eau (RWGS) ( $CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O$ ), par la suite le CO réagit avec l'hydrogène pour former du méthanol ou des hydrocarbures suivants la réaction de Fischer Tropsch. Par contre la voie directe se réalise en une seule étape, où le CO<sub>2</sub> est hydrogéné directement en méthanol ou diméthyléther.

La réaction de Fischer Tropsch a été développée dans les années 1920 et commercialisée durant la seconde guerre mondiale en Allemagne [22]. Par contre, la synthèse directe de méthanol et de diméthyléther à partir de CO<sub>2</sub> est toujours en cours de développement, cette réaction sera étudiée et détaillée dans la suite de ce manuscrit.

## II. Hydrogénation de CO<sub>2</sub> en méthanol

### II.1. Propriétés physico-chimique et application de méthanol

L'alcool méthylique, aujourd'hui nommé méthanol, est un alcool primaire le plus simple, il se présente sous forme d'un liquide incolore d'odeur agréable. Découvert par R. Boyle en 1661 et sa composition chimique (CH<sub>3</sub>OH) a été déterminée en 1834 par J. Von Liebig et J.B.A. Dumas [17,18]. Il est considéré comme l'un des meilleurs solvants organiques ou il dissout les graisses et un grand nombre de matières plastiques et de sels minéraux [19].

Le méthanol est un produit chimiquement stable dans les conditions normales d'utilisation. Il possède les propriétés générales des alcools primaires (réactions d'oxydation, de déshydrogénation, de déshydratation et d'estérification). La mobilité de son groupe hydroxyle étant la plus élevée de la série rend sa capacité réactionnelle particulièrement plus élevée.

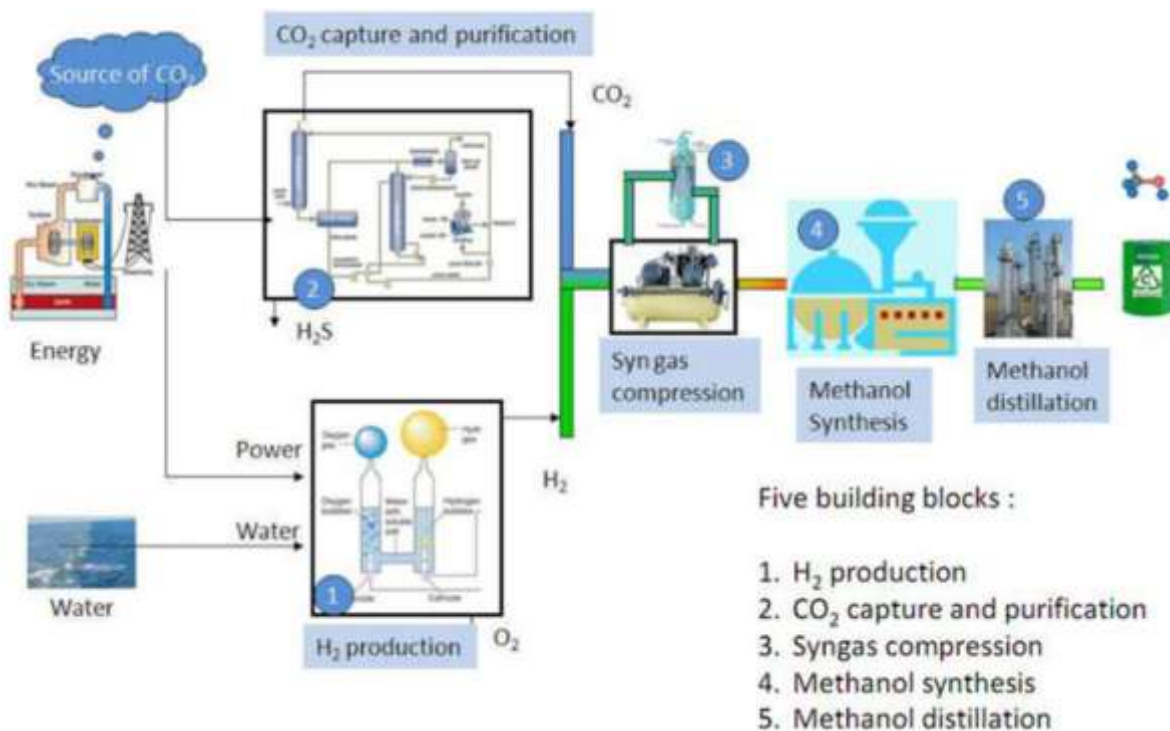
Le méthanol est un produit industriel utilisé comme matière première dans plusieurs produits chimiques et carburants industriels. Le méthanol est également présent dans l'industrie de

l'énergie en tant que combustible direct ou indirect. Il est notamment utilisé comme carburant primaire, converti en hydrogène, dans des piles à combustibles [20] afin de produire de l'électricité et avec l'émergence de la pile à combustible à méthanol direct [21,22].

Le méthanol peut également être transformé en hydrocarbure par le procédé MTG (methanol to gasoline), mis au point par la compagnie Mobil Oil dans les années 70 [23]. Ce procédé permet la production d'essence et gazole.

Par la suite, Un second procédé a été mis au point. Ce procédé permet, quand à lui, de transformer le méthanol en oléfine (MTO). Les oléfines issues de ce procédé peuvent être utilisées comme précurseurs dans la synthèse des produits de la pétrochimie, en alternatives des produits issus du pétrole [24,25].

Cependant, le méthanol est considéré comme un moyen efficace de stockage d'énergie sous forme de produit chimique stable. Il peut être une meilleure alternative aux énergies fossile pour les pays non producteurs de pétrole et de gaz naturel. Aussi il permet de réduire et recycler le CO<sub>2</sub> anthropogénique émis dans l'atmosphère selon la notion « économie de méthanol » développée par le lauréat du prix nobel de chimie George Olah en 1994 [26].



**Figure 7** : Chaîne de valorisation de CO<sub>2</sub> en méthanol [27].

## II.2. Synthèse du méthanol

La synthèse de méthanol à l'origine est basée sur la distillation de bois. Par la suite un nouveau procédé de synthèse de méthanol à partir de gaz de synthèse a été développé par le groupe chimique allemand BASF en 1913 [28,29]. Le gaz de synthèse était composé d'un mélange de gaz de CO/H<sub>2</sub> et des traces de CO<sub>2</sub>, produit à partir de charbon et de l'eau.

En 1923, le groupe BASF a réalisé pour la première fois la synthèse de méthanol à partir de syngaz à l'échelle industriel en Allemagne [30]. La synthèse était réalisée à l'aide d'un catalyseur ZnO/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, les températures opératoires étaient comprises entre 300 et 400°C et les pressions étaient supérieures à 200 bar.

En 1966, le groupe Imperial Chemical Industries ICI a réussi à développer un nouveau type de catalyseur à base d'oxyde de cuivre et d'oxyde de zinc (CuO/ZnO) [31,28]. Ce catalyseur permet d'adoucir les conditions opératoires à des températures comprises entre 200 et 300°C et une pression de 50 à 100 bar. Ce type de catalyseur a non seulement permis de réduire la consommation d'énergie durant la réaction de synthèse de méthanol mais aussi il a permis d'augmenter la sélectivité en méthanol.

**Tableau 1** : Résumé des types de catalyseurs et des conditions opératoires des procédés de synthèse de méthanol.

	Procédé	Catalyseur	Pression (bar)	Température (°C)
BASF	Haute pression	ZnO/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	200-350	300-400
ICI	Basse pression	CuO/ZnO	50-100	200-300

### III. Hydrogénation de CO<sub>2</sub> en diméthyléther

#### III.1. Propriétés physiques et application du diméthyléther

L'éther diméthylique, également connu sous le nom de méthoxyméthane, est l'éther le plus simple, sa formule chimique est CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>. Le diméthyléther est à l'état gazeux à la température et pression atmosphérique. Il peut être liquéfié à une pression de 5 bar ou à une température de -25°C, ce qui permet son stockage et son transport.

Contrairement aux carburants à base de pétrole, le diméthyléther est non cancérigène, non tératogène, non mutagène et non toxique. Le potentiel du diméthyléther repose sur ses propriétés physiques comparables à celles des carburants à base de pétrole (par exemple, le GPL, le propane et le butane). Le diméthyléther a un indice de cétane élevé (environ 60), qui indique la qualité de combustion d'un carburant diesel, plus élevé que celui du gazole et d'autres carburants alternatifs.

Dans ce cas, un indice de cétane élevé, un faible point d'ébullition de (-25°C) et une teneur élevée en oxygène (35 % en poids) sont des caractéristiques importantes du carburant permettant une vaporisation rapide et un fonctionnement sans fumée.

Cette propriété rend le diméthyléther très intéressant pour les moteurs à allumage par compression.

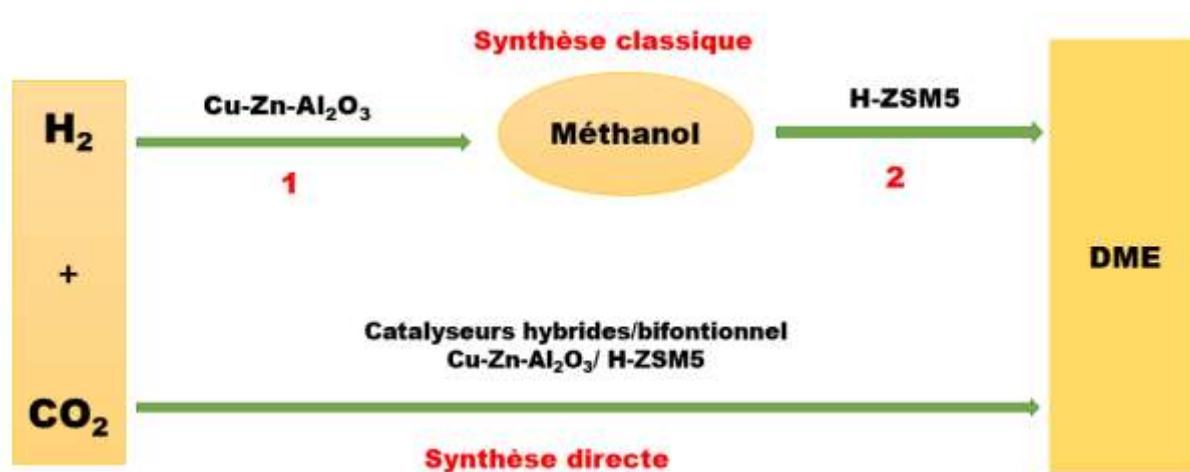
Le diméthyléther peut être utilisé comme un intermédiaire utile pour obtenir de nombreux produits chimiques valorisables. Une technologie permettant de produire des oléfines à partir de diméthyléther a été développée sous le nom de procédé DMETO. Aussi, il permet de produire de l'acétate de méthyle produit par carbonylation du diméthyléther. Comme il peut être carbonylé en anhydride acétique, qui se convertit en acide acétique, un produit chimique très précieux pour la production d'autres produits pétrochimiques. Également, le sulfate de diméthyle est un produit commercial important en tant que solvant et aussi en tant qu'électrolyte dans les batteries à haute densité d'énergie.

Il peut être utilisé également comme gaz de pétrole liquéfié (GPL) pour le chauffage et la cuisine domestique, comme carburant pour les transports, (véhicules diesel, véhicules à pile à

combustible), centrales électriques (centrales thermiques, centrales de cogénération, piles à combustible stationnaires), et comme matière première pour les produits chimiques tels que les oléfines [34-36].

### III.2. Synthèse de diméthyléther

Actuellement, la synthèse de diméthyléther à partir de gaz de synthèse  $\text{CO}_2/\text{H}_2$  suscite un grand intérêt. Il existe deux procédés de synthèse jusqu'à présent pour la production de diméthyléther [37-44]. Le premier est le procédé classique de synthèse du diméthyléther en deux étapes, dans lequel le méthanol est synthétisé à partir du gaz de synthèse, suivi de la déshydratation de ce dernier en diméthyléther dans deux réacteurs différents. Ce procédé est connu sous le nom de "synthèse indirecte". La deuxième voie est la synthèse de diméthyléther directement à partir du gaz de synthèse  $\text{CO}_2/\text{H}_2$  qui est également appelée "synthèse directe".



**Figure 8 :** Schémas de synthèse directe et indirecte de diméthyléther

La synthèse indirecte de diméthyléther est considérée comme la voie classique de synthèse de diméthyléther. Cette voie nécessite la présence de deux réacteurs consécutifs : le premier réacteur est destiné à la formation du méthanol sur un catalyseur oxyde à une pression de (50 à 100 bar) et une température de (220 à 280), le second réacteur est destiné à la déshydratation du méthanol sur un catalyseur acide à la pression atmosphérique. La réaction de déshydratation du méthanol en diméthyléther se produit facilement à des températures

relativement basses entre 250°C et 300°C en phase vapeur [39]. Théoriquement, la déshydratation du méthanol est favorisée à des températures plus basses car il s'agit d'une réaction exothermique et la formation de sous-produits tels que les oléfines et le coke n'est pas possible.

La synthèse directe du diméthyléther à partir de gaz de synthèse est une réaction catalytique de synthèse et déshydratation de méthanol in-situ pour l'obtention du diméthyléther. La réaction se déroule dans un seul réacteur sur un catalyseur hybrides combiné d'un catalyseur oxyde et un catalyseur acide [38, 40].

La synthèse directe du diméthyléther est plus favorable d'un point de vue économique et thermodynamique. En effet, la synthèse directe de diméthyléther permet de déplacer l'équilibre thermodynamique de la synthèse de méthanol par conséquent elle donne lieu à une meilleure conversion du gaz de synthèse par rapport à la synthèse du méthanol. Aussi, le coût de la production global du DME par le procédé direct est estimé à environ deux tiers du coût de la production de DME par le procédé en deux étapes [41].

## **IV. Catalyseurs**

### **IV. 1. Catalyseurs de synthèse du méthanol**

Depuis la découverte du catalyseur de synthèse de méthanol CuO/ZnO par le groupe BASF, plusieurs travaux ont été menés afin de comprendre au mieux son fonctionnement et d'essayer d'améliorer son efficacité.

Effectivement, afin de savoir l'espèce active dans la synthèse de méthanol à partir de CO<sub>2</sub>, différents métaux ont été testés pour remplacer le cuivre comme le fer, l'argent, l'or... [45]. Mais aucun de ces métaux ne s'avère actif pour cette réaction. Finalement, le cuivre reste le seul métal privilégié pour la réaction de synthèse de méthanol [22,47].

Des études plus profondes ont été menées pour démontrer la nature des sites du catalyseur à base de cuivre dans ce cas plusieurs hypothèses ont été émises.

Klier et al [48], ont considérés que le  $\text{Cu}^+$  présent à la surface de ZnO est l'espèce active pour la réaction de synthèse de méthanol. Alors qu'un autre groupe d'auteurs [49,51], ont démontré que le cuivre métallique est l'espèce active dans la réaction d'hydrogénation de  $\text{CO}_2$ . Aussi, Fujitani et al [52,53] supposent que l'activité du catalyseur CuO/ZnO ne dépend pas uniquement du cuivre métallique mais aussi d'autres sites tels que le Cu-Zn. D'après ces auteurs, la réaction de synthèse de méthanol est catalysée par la combinaison du cuivre métallique et les sites actifs Cu-Zn.

Pour améliorer d'avantage le catalyseur CuO/ZnO des oxydes métalliques ont été associés à ce dernier comme support. L'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) est parmi les oxydes les plus utilisés [54]. L'alumine permet une meilleure dispersion des particules de cuivre et favorise la formation de particules de petite taille, également elle permet une meilleure stabilité thermique du catalyseur au cours du temps.

En effet, désormais le catalyseur ( $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ ) est devenu le catalyseur classique pour la synthèse de méthanol à partir de gaz de synthèse  $\text{H}_2/\text{CO}/\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2/\text{CO}_2$ .

## IV. 2. Catalyseurs de déshydratation de méthanol

Les catalyseurs responsables de la déshydratation du méthanol en DME en phase gazeuse sont les catalyseurs acides. Les catalyseurs acides pour la déshydratation de méthanol qui existent déjà sont les  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  classiques, la montmorillonite K10,  $\text{TiO}_2$  et les zéolites acides (HZSM-5, HY, FER...etc),

Généralement, le  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  est le matériau le plus utilisé pour la déshydratation de méthanol, en raison de leur faible coût et de leur haute stabilité thermique et mécanique [55, 56]. Vu que, le  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  présente uniquement des sites acides de Lewis et une hydrophilie élevée plusieurs modifications ont été portées sur ce dernier pour améliorer son activité.

Chang et al. [57] ont montré que le  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$  présentait une meilleure activité catalytique que le  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Aussi, le  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  dopé avec le  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ont montré une activité plus élevée dans la région des basses températures par rapport aux catalyseurs non modifiés. [58].

Kenan et al [59] ont démontré que l'ajout des sites acides de Brønsted améliore les performances catalytiques de  $\gamma$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ce résultat est obtenu par l'imprégnation du SBA-15 avec de l'alumine.

D'autres auteurs se sont intéressés à l'effet de la taille des cristaux sur l'activité catalytique [60]. Leurs résultats ont montré que les échantillons avec une taille de cristallite plus petite possédaient une concentration plus élevée de sites acides moyens et présentaient une meilleure activité catalytique.

Vu les désavantages du  $\gamma$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en raison de la stabilité insuffisante de ce catalyseur et l'absence des sites acides de Brønsted, les chercheurs se sont intéressés à d'autres catalyseurs acides solides tels que les zéolites, en particulier la HZSM-5, en raison de son caractère hydrophobe et de sa possession des sites acides de Brønsted [61]. Les zéolites présentent également une activité et une stabilité beaucoup plus élevées lors de la réaction de déshydratation du méthanol [62, 63].

D'après les résultats des recherches réalisés auparavant [64-67], on peut conclure que les sites acides trop faibles diminuent le taux de déshydratation de méthanol, alors que une acidité trop forte conduit à la formation des produits indésirables tels que les hydrocarbures et un dépôt de coke qui désactive le catalyseur. Pour cela il est donc très important de contrôler l'acidité des zéolites avant de les employer comme catalyseur de déshydratation du méthanol.

Pour réaliser cela les chercheurs se sont orientés vers la modification de ces zéolites par des traitements alcalins contrôlés. Ces traitements permettent de contrôler l'acidité des zéolites en ajustant le rapport Si/Al, de contrôler la taille des cristallites et de créer une structure hiérarchique. La structure hiérarchique permet d'améliorer la mésoporosité ainsi que la surface spécifique et la taille des pores de ces zéolites

Ying et al [68] ont étudié la ZSM-5 traitée en milieu alcalin avec différents rapports Si/Al. Le traitement alcalin a permis de créer une mésoporosité supplémentaire, a modéré l'acidité et a amélioré la capacité de diffusion de la zéolite H-ZSM-5. Ainsi, le catalyseur traité a montré une performance catalytique améliorée avec presque 100% de sélectivité de DME, près de 84% de conversion de méthanol et une excellente stabilité dans la déshydratation de méthanol en diméthyléther.

M.Rutkowska et al [69] ont montré que les zéolithes micro-mésoporeuses synthétisées par lixiviation alcaline contrôlée, sont très actifs pour la synthèse de diméthyléther à partir du méthanol et plus résistante à la formation du coke.

Aussi la relation entre la taille des cristallites des zéolithes ZSM-5 et la performance catalytique dans la réaction de déshydratation du méthanol en diméthyléther (MTD) a été étudiée [70]. Une conversion plus élevée du méthanol a été observée avec les zéolithes de petites tailles de cristaux dans la gamme de température comprise entre 180-320°C. Les catalyseurs à nanocristaux uniformes ont montré une plus grande activité et stabilité pour la déshydratation du méthanol en diméthyléther en raison de l'amélioration de diffusion des réactifs.

Yang et al. [71] ont synthétisé une série de HZSM-5 mésoporeux hiérarchiques en utilisant un polymère cationique comme agent directeur de la méso-structure pour ajuster la mésoporosité. Comparé à la zéolite HZSM-5 conventionnelle, la zéolite HZSM-5 mésoporeuse hiérarchique a montré une meilleure stabilité et une excellente sélectivité du DME en raison du rapport relativement élevé entre les sites acides faibles et forts, de la quantité appropriée d'acidité totale et du grand volume des mésopores. Ces résultats suggèrent qu'une zéolite avec une acidité et une structure mésoporeuse appropriée peut être utilisée pour la production de diméthyléther par déshydratation de méthanol.

### **IV. 3. Catalyseurs bi-fonctionnel (hybrides)**

Le catalyseur bi-fonctionnel pour la synthèse directe du diméthyléther est composé d'une fonction oxyde métallique pour catalyser la synthèse du méthanol et d'une fonction acide pour la déshydratation du méthanol en diméthyléther. Les catalyseurs bifonctionnels doivent être finement dispersés d'une manière à avoir un contact plus étroit mais sans qu'ils réagissent l'un avec l'autre.

Cependant, la conception d'un catalyseur bi-fonctionnel efficace pour la synthèse directe de diméthyléther présente deux défis majeurs : la méthode de préparation du catalyseur et la composition optimisée du catalyseur.

Les catalyseurs hybrides sont préparés de différentes manières notamment par mélange physique du catalyseur de synthèse du méthanol et du catalyseur acide solide [67, 72], par coprécipitation [73], l'imprégnation et la combinaison coprécipitation-ultrasons [74].

Dans le cas des catalyseurs préparés par mélange mécanique chaque phase est préparée séparément, puis les poudres des deux fonctions sont mélangées mécaniquement [67, 72, 75]. Pendant la préparation de ces catalyseurs, il faut faire très attention à ne pas supprimer les fonctionnalités individuelles de chaque phase telles que les sites actifs pour la synthèse du méthanol ou les sites acides pour la déshydratation du méthanol. Dans certains cas [76, 77, 46], les interactions entre les deux fonctions entraînent un blocage partiel des micropores de la zéolithe par les catalyseurs de synthèse du méthanol, cela par la migration des espèces  $\text{Cu}^{2+}$  ou par leur échange avec les protons des zéolithes. Il en résulte une désactivation et une perte d'acidité ou une indisponibilité des espèces de cuivre actives pour la synthèse du méthanol.

L'influence des méthodes de mélange sur les performances des catalyseurs hybrides CuZnAl/HZSM-5 a été étudiée par García et al [76]. Une série de catalyseurs a été préparée en utilisant différentes méthodes de mélange afin d'analyser l'existence possible d'interactions entre les composants et leur influence sur la synthèse de diméthyléther. Trois mélanges ont été préparés : le premier mélange est réalisé par le broyage des catalyseurs en poudre, le second mélange est réalisé par le mélange de deux solides en solution (séchage et granulation). Les deux premières méthodes ont entraîné une réduction drastique de la quantité d'acide de Brønsted en raison de l'interaction entre deux composants actifs, y compris le blocage partiel des micropores de la zéolithe, et l'échange d'espèces  $\text{Cu}^{2+}$ . Ce qui a été confirmé par la spectroscopie EPR. En conséquence, une activité catalytique plus faible a été observée par rapport au catalyseur préparé par mélange physique simple.

De même, d'autres auteurs [77, 37] ont étudié différentes procédures de combinaison pour la préparation des catalyseurs hybrides, les résultats obtenus ont montré que les catalyseurs bifonctionnels obtenus par mélange mécanique sont les plus performants pour la productivité du diméthyléther.

D'autre part, García-Trenco et al. [72] ont étudiés l'impact de la topologie de la zéolithe sur la performance des catalyseurs hybrides dans la conversion du gaz de synthèse en diméthyléther. Les auteurs ont étudié la déshydratation directe du méthanol sur les zéolithes seules à la

pression atmosphérique et ont trouvé que la désactivation était causée par le dépôt de carbone dont la nature dépendait de la topologie de la zéolithe utilisée. Alors que la perte d'activité des hybrides s'est avérée être liée principalement à la teneur en aluminium extra-réseau de la zéolithe. Ceci a été expliqué par une interaction néfaste entre le composant Cu/ZnO et les protons de la zéolithe.

## V. Objectif de thèse

Dans ce contexte, l'objectif de cette thèse est de développer un système bi-fonctionnel plus performant pour la synthèse de diméthyléther à partir de CO<sub>2</sub> et de surmonter les problèmes de blocage partiel des micropores de la zéolithe par la migration des espèces Cu<sup>2+</sup> ou par leur échange avec les protons des zéolithes. Pour cela nous avons synthétisés une zéolithe nanométrique sur laquelle nous avons créé des mésopores sur la coquille.

En un premier lieu, nous avons préparés différents catalyseurs hybrides par mélange mécanique pour optimiser la meilleure composition et disposition de ce mélange. Dans ce cas, un catalyseur CuO-ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et une zéolite microporeuse classique ont été utilisés. La composition optimale sera considérée pour préparer des catalyseurs hybrides dans la suite de ce travail.

Par la suite, une zéolite ZSM-5 nanométrique est synthétisée, nous avons réalisé un premier traitement sur cette zéolithe pour créer une structure creuse, ensuite, nous avons créé des mésopores par un second traitement alcalin.

Finalement, des catalyseurs hybrides à bases de la zéolithe classique et des nano- zéolithes synthétisées au préalable ont été préparés afin d'étudier l'effet de la structure et de la nature des sites acides de la zéolithe sur la performance des catalyseurs hybrides.

## Références

- [1] Global Energy and CO<sub>2</sub> Status Report 2018. International energy agency. Mars 2019.
- [2] BP Statistical Review of World Energy, Juin 2020.
- [3] Bilan énergétique national, année 2019, édition 2020.
- [4] les concentrations de gaz à effet de serre dans l'atmosphère ont atteint de nouveaux sommets en 2018. Organisation météorologique mondiale. 25 novembre 2019. <https://public.wmo.int/fr/medias/communiqués-de-presse/la-tendance-à-la-hausse-se-poursuit-les-concentrations-de-gaz-à-effet>
- [5] GIEC, (2007), Bilan carbone (2008).
- [6] CDC Climat Recherche, Repères - Chiffres clés du climat France et Monde (2014).
- [7] O. E. Ramon P. Madruga, Y. Sokona, K. Seyboth, P. Eickemeier, P. Matschoss, G. Hansen, S. Kadner, S. Schlomer, T. Zwickel, C. Von Stechow. Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA. 2011: 1-1088.
- [8] GIEC changement climatique, 2013.
- [9] P. Brinckerhoff. Accelerating the Uptake of CCS: Industrial Use of Captured Carbon Dioxide; Global CCS Institute. 2011.  
<https://www.globalccsinstitute.com/archive/hub/publications/14026/accelerating-uptake-ccs-industrial-use-captured-carbon-dioxide.pdf>
- [10] IEA. Energy Technology Perspectives, Scenarios and Strategies to 2050.
- [11] IEA. Technology Roadmap Carbon Capture and Storage.
- [12] F. Lecomte; P. Broutin ; E. Lebas. Le captage du CO<sub>2</sub>, Edition Technip (2010).
- [13] D. Chery ; L. Virginie ; C. Michel. Overview on CO<sub>2</sub> valorization: challenge of molten carbonates. *Frontiers in Energy Research*. 2015: 3, 43.
- [14] M. A. Celia; S. Bachu; J. M. Nordbotten ; K. W. Bandilla. Status of CO<sub>2</sub> storage in deep saline aquifers with emphasis on modeling approaches and practical simulations." *Water Resources Research*. 2015: 51(9), 6846-6892.
- [15] GCCSI. Status CCS Project Database. <https://co2re.co/FacilityData>
- [16] C. Cheng; L. Hejuan; H. Zhengmeng; M. Faisal; L. Jianxing; F. Wentao. A Review of CO<sub>2</sub> Storage in View of Safety and Cost-Effectiveness. *Energies*. 2020:13(3), 600.
- [17] A. Mathieson; J. Midgely; I. Wright; N. Saoula; P. Ringrose. In Salah CO<sub>2</sub> Storage JIP: CO<sub>2</sub> sequestration monitoring and verification technologies applied at Krechba, Algeria. *Energy Procedia*. 2011: 4, 3596-3603.

- [18] P.S. Ringrose et al. The In Salah CO<sub>2</sub> storage project: lessons learned and knowledge transfer. *Energy Procedia*. 2013: 37, 6226-6236.
- [19] B. Reციoui; N. Settou; A. Khalfi; A. Gouareh; S. Rahmouni; R. Ghedamsi. Valorization of carbon dioxide by conversion into fuel using renewable energy in Algeria. *Trans. Res Part D: Trans and Envir.* 2016: 43, 145-157.
- [20] R.J. Pawar; G.S. Bromhal; J.W. Carey; W. Foxall; A. Korre; P.S. Ringrose et al. Recent advances in risk assessment and risk management of geologic CO<sub>2</sub> storage. *Int. J. Greenh. Gas Control*. 2015: 40, 292–311.
- [21] S.R. Gislason; E.H. Oelkers. Carbon storage in basalt. *Science*. 2014: 344, 373–374.
- [22] W. Wang; S. Wang; X. Ma; J. Gong. Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide *Chemical Society reviews*. 2011: 40, 3703–3727.
- [23] H. HINDMAN. Methanol to gasoline technology. In: *The Twenty-third International Offshore and Polar Engineering Conference*. OnePetro. 2013.
- [24] P. Tian; Y. Wei; M. Ye; Z. Liu. Methanol to olefins (MTO): from fundamentals to commercialization. *Acs Catalysis*. 2015: 5(3), 1922-1938.
- [25] X. Sun ; S. Mueller ; H. Shi; G.L. Haller ; M. Sanchez-Sanchez ; A.C. van Veen ; J.A. Lercher. On the impact of co-feeding aromatics and olefins for the methanol-to-olefins reaction on HZSM-5. *J Catal.* 2014: 314, 21-31.
- [26] G. A. Olah. After oil and gas: methanol economy. *Catalysis Letters*. 2004 : 93, 1–2.
- [27] Askja Energy. (2013) [Online]. <http://askjaenergy.org/2013/07/22/green-methanol-produced-in-iceland/>
- [28] S. Lee, *Methanol Synthesis Technology*, Edition CRC Press (1990)
- [29] P. J. Tijm; F. Waller; D. Brown. *Applied Catalysis A: General*. 2001: 221. 275–282
- [30] J.P. Lange. *Catalysis Today*. 2001: 64, 3–8.
- [31] W.H. Cheng; H. H. Kung. *Methanol Production and Use*, Edition Marcel Dekker - New York (1994).
- [32] M. Aresta; A. Dibenedetto; A. Angelini. Converting “Exhaust” Carbon into “Working” Carbon. *Advances in Inorganic Chemistry*. 2014: 66, 259–288.
- [33] C. Song. Global challenges and strategies for control, conversion and utilization of CO<sub>2</sub> for sustainable development involving energy, catalysis, adsorption and chemical processing. *Catalysis Today*. 2006: 115, 2-32.
- [34] T. Fleisch; A. Basu; R. Sills. Introduction and advancement of a new clean global fuel: The status of DME developments in China and beyond. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. 2012: 9, 94-107.

- [35] Y. Kikkawa; I. Aoki. Dimethyl Ether Fuel Proposed as an Alternative to LNG. *Oil and Gas Journal*, 1998: 96(14).
- [36] T.S. Zhao; T. Takemoto; N. Tsubaki. Direct synthesis of propylene and light olefins from dimethyl ether catalyzed by modified H-ZSM-5. *Catalysis Communications*. 2006 : 7, 647-650.
- [37] G.Bonura; M.Cordaro; L.Spadaro; C.Cannilla; F.Arena; F.Frusteri. Hybrid Cu–ZnO ZrO<sub>2</sub>/H-ZSM5 system for the direct synthesis of DME by CO<sub>2</sub> hydrogenation. *Appl. Catal. B Envir.* 2013:140-141, 16–24.
- [38] F. Frusteri; G. Bonura; C. Cannilla ; G. Drago Ferrante ; A. Aloise ; E. Catizzone ; M. Migliori ; G. Giordano. Stepwise tuning of metal-oxide and acid sites of CuZnZr-MFI hybrid catalysts for the direct DME synthesis by CO<sub>2</sub> hydrogenation. *Appl. catal. B : Environ.* 2015 :176-177, 522-531.
- [39] Y. Zhu; S.Wang; X. Ge; Q. Liu; Z. Luo; K. Cen. Experimental study of improved two step synthesis for DME production. *Fuel Process Technol.* 2010: 91(4), 424-429
- [40] L. Li ; D. Mao ; J. Xiao ;L. Li ; X. Guo ; J. Yu. Facile preparation of highly efficient CuO-ZnO-ZrO<sub>2</sub>/HZSM-5 bifunctional catalyst for one-step CO<sub>2</sub> hydrogenation to dimethyl ether: Influence of calcination temperature. *Chem. Eng. Res and Des.* 2016: 111, 100-108.
- [41] T. Witoon et al. Direct synthesis of dimethyl ether from CO<sub>2</sub> hydrogenation over Cu–ZnO–ZrO<sub>2</sub>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>–ZrO<sub>2</sub> hybrid catalysts: effects of sulfur-to-zirconia ratios. *Catal. Sci. Technol.*2015: 5(4), 2347-2357.
- [42] P. Jaramillo ; W. M. Griffin ; S. T. McCoy. Life cycle inventory of CO<sub>2</sub> in an enhanced oil recovery system. *Environmental Science & Technology*. 2009 : 43, 8027–8032.
- [43] ADEME et ALCIMED, Panorama des voies de valorisation du CO<sub>2</sub> (2010). [https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/\\_Public/47/069/47069766.pdf](https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/47/069/47069766.pdf)
- [44] Y. Chisti. Biodiesel from microalgae. *Biotechnology Advances*. 2007: 25, 294–306.
- [45] S. Sugawa; K. Sayama; K. Okabe; H. Arakawa. Methanol synthesis from CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> over silver catalyst. *Energy Convers. Manag.* 1995: 36(6-9), 665-668.
- [46] V. V. Ordonsky; M. Cai; V. Sushkevich; S. Moldovan; O. Ersen; C. Lancelot; V. Valtchev; A.Y. Khodakov. The role of external acidsites of ZSM-5 in deactivation of hybrid CuZnAl/ZSM-5 catalyst for direct dimethyl ether synthesis from syngas. *Appl. Catal. A Gen.* 2014:486, 266–275
- [47] Masahiro Saito. R&D activities in Japan on methanol synthesis from CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>. *Catalysis Surveys From Japan* 2 (1998) 175–184.
- [48] K. Klier. Methanol synthesis. *Advanced in Catalysis*. 1982: 31, 243-313.
- [49] P. B. Rasmussen; P. M. Holmblad; T. Askgaard; C. V. Ovesen; P. Stoltze; J. K. Nørskov; I. Chorkendorff. Methanol synthesis on Cu(100) from a binary gas mixture of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>. *Catal. Lett.* 1994: 3-4(26), 373-381, 1994.

- [50] D. J. Darensbourg. Darensbourg, D. J. (2007). Making plastics from carbon dioxide: salen metal complexes as catalysts for the production of polycarbonates from epoxides and CO<sub>2</sub>. *Chemical Reviews*. 2007: 107, 2388–2410.
- [51] P. B. Rasmussen; M. Kazuta; I. Chorkendorff; Synthesis of methanol from a mixture of H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> on Cu(100). *Surf. Sci.* 1994: 318(3), 267-280.
- [52] T Fujitani ; I. Nakamura ; T. Uchijima. The kinetics and mechanism of methanol synthesis by hydrogenation of CO<sub>2</sub> over a Zn-deposited Cu (111) surface. *Surface science*. 1997: 383, 285–298.
- [53] T. Fujitani; J. Nakamura. The chemical modification seen in the Cu/ZnO methanol synthesis catalysts. *Applied Catalysis A : General*.2000: 191, 111–129.
- [54] M. Saito; T. Fujitani; M. Takeuchi; T. Watanabe. Development of copper/zinc oxide-based multicomponent catalysts for methanol synthesis from carbon dioxide and hydrogen. *Applied Catalysis A : General*.1996: 138, 311–318
- [55]A.R. Keshavarz; M. Rezaei; F. Yaripour. Nanocrystalline gamma-alumina: A highly active catalyst for dimethyl ether synthesis, *powder technol.* 2010: 199(2), 176-179.
- [56] Z. Azizi; M. Rezaeimanesh; T. Tohidian ; Rahimpour. Dimethyl ether: A review of technologies and production challenges. *Chem. Eng and Proces: Process Intensification*. 2014 : 82, 150-172.
- [57] C.W. Seo; K.D. Jung; K.Y. Lee; K.S. Yoo. Influence of structure type of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on dehydration of methanol for dimethyl ether synthesis *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2008: 47, 6573-6578.
- [58] D. Liu; C. Yao; J. Zhang; D. Fang; D. Chen. Liu, D., Yao, C., Zhang, J., Fang, D., & Chen, D. (2011). Catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether over modified  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *Fuel*. 2011: 90, 1738-1742.
- [59] K.C. Tokay; T. Dogu; G. Dogu; Dimethyl ether synthesis over alumina based catalysts. *Chem. Eng Journal*. 2012: 184, 278-285.
- [60] S.Y. Hosseini; M.R.K. Nikou. Investigation the effect of temperature and weight hourly space velocity in dimethyl ether synthesis from methanol over the nano-sized acidic gamma-alumina catalyst *Journal of American Science*.2012, 8(3).
- [61] D.P. Serrano; G. Calleja; J.A. Botas; F.J. Gutierrez. Characterization of adsorptive and hydrophobic properties of silicalite-1, ZSM-5, TS-1 and Beta zeolites by TPD techniques. *Separation and purification technology*. 2007: 54, 1-9.
- [62] S. Jiang; J.S. Hwang; T. Jin; T. Cai; W. Cho; Y.s. Baek; S.E. Park. Dehydration of methanol to dimethyl ether over ZSM-5 zeolite. *Bulletin-Korean Chemical Society*. 2004: 25, 185-189.
- [63] V. Vishwanathan; K.W. Jun; J.W. Kim; H.S. Roh. Vapour phase dehydration of crude methanol to dimethyl ether over Na-modified H-ZSM-5 catalysts. *Applied Catalysis A: General*. 2004: 276, 251-255.

- [64] F. Ramos; A.D. de Farias; L.E.P. Borges; J. Monteiro; M.A. Fraga; E.F. Sousa-Aguiar; L.G. Appel. Role of dehydration catalyst acid properties on one-step DME synthesis over physical mixtures. *Catalysis Today*. 2005: 101, 39-44.
- [65] F. Yaripour; F. Baghaei; I. Schmidt; J. Perregaard. Catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether (DME) over solid-acid catalysts. *Catalysis Communications*. 2005: 6, 147-152.
- [66] M. Xu; J.H. Lunsford; D.W. Goodman; A. Bhattacharyya. Synthesis of dimethyl ether (DME) from methanol over solid-acid catalysts. *Applied Catalysis A: General*. 1997: 149, 289-301.
- [67] K.S. Yoo; J.H. Kim; M.J. Park; S.J. Kim; O.S. Joo; K.D. Jung. Influence of solid acid catalyst on DME production directly from synthesis gas over the admixed catalyst of Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and various SAPO catalysts. *Applied Catalysis A: General*. 2007: 330, 57-62.
- [68] Y. Wei; P.E. de Jongh; M.L. Bonati; D.J. Law; G.J. Sunley; K.P. de Jong. Enhanced catalytic performance of zeolite ZSM-5 for conversion of methanol to dimethyl ether by combining alkaline treatment and partial activation. *Applied Catalysis A: General*. 2015: 504, 211-219.
- [69] M. Rutkowska; D. Macina; N. Mirocha-Kubień; Z. Piwowarska; L. Chmielarz. Hierarchically structured ZSM-5 obtained by desilication as new catalyst for DME synthesis from methanol. *Appl. Catal. B Environ*. 2015: 174, 336-343.
- [70] A.A. Rownaghi; F.Rezaei; M. Stante; J. Hedlund. Selective dehydration of methanol to dimethyl ether on ZSM-5 nanocrystals. *Appl. Catal. B Environ*. 2012: 119–120, 56–61.
- [71] Q. Yang; H. Zhang; M. Kong; X. Bao; J. Fei; X. Zheng. Hierarchical mesoporous ZSM-5 for the dehydration of methanol to dimethyl ether. *Chinese Journal of Catalysis*. 2013: 34, 1576-1582.
- [72] A. García-Trenco; S. Valencia; A. Martínez. The impact of zeolite pore structure on the catalytic behaviour of CuZnAl/zeolite hybrid catalysts for the direct DME synthesis. *Appl. Catal. A Gen*. 2013: 468, 102-111
- [73] J.W. Jung; Y.J. Lee; S.H. Um; P.J. Yoo; D.H. Lee; K.-W. Jun; J.W. Bae. Effect of copper surface area and acidic sites to intrinsic catalytic activity for dimethyl ether synthesis from biomass-derived syngas. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2012: 126, 1-8.
- [74] R. Khoshbin; M. Haghghi. Direct conversion of syngas to dimethyl ether as a green fuel over ultrasound-assisted synthesized CuO–ZnO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HZSM-5 nanocatalyst: effect of active phase ratio on physicochemical and catalytic properties at different process conditions. *Catalysis Science & Technology*. 2014: 4, 1779-1792.
- [75] D. Mao; W. Yang; J. Xia; B. Zhang; Q. Song; Q. Chen. Highly effective hybrid catalyst for the direct synthesis of dimethyl ether from syngas with magnesium oxide-modified HZSM-5 as a dehydration component. *Journal of Catalysis*. 2005: 230, 140-149.

[76] A. García-Trenco; A. Vidal-Moya ; A. Martínez. Study of the interaction between components in hybrid CuZnAl/HZSM-5 catalysts and its impact in the syngas-to-DME reaction Catal. Today. 2012: 179, 43–51.

[77] G.Bonura; M.Cordaro; C.Cannilla; A.Mezzapica; L.Spadaro; F.Arena; F.Frusteri. Catalytic behaviour of a bifunctional system for the one step synthesis of DME by CO<sub>2</sub> hydrogenation. Catal. Today. 2014: 228, 51-57

## Chapitre 2

# *Techniques expérimentales*

# I. Techniques de caractérisations physico-chimiques des catalyseurs

## I.1. Spectrométrie d'émission plasma inductif (ICP-OES)

Les teneurs massiques en éléments dans les matériaux en été déterminé à l'aide de la spectroscopie d'émission optique à plasma inductif, sur un appareil OPTIMA2000DV (Perkin-Elmer).

Cette technique repose sur l'excitation thermique des ions dans le plasma et d'analyse de la lumière émise par ces ions excités. Chaque élément émet des longueurs d'onde caractéristique mesurées par un spectromètre, la concentration est ensuite déterminée par confrontation à une calibration externe.

## I.2. Surface spécifique par la méthode BET

La surface spécifique des catalyseurs est estimée à partir de la quantité d'azote adsorbée en relation avec sa pression à la température d'ébullition de l'azote liquide et sous une pression atmosphérique normale. Les informations sont interprétées selon le modèle de Brunauer, Emmett et Teller (méthode BET).

La surface spécifique ( $S_{BET}$ ) des échantillons a été calculée à partir de la théorie de Brunauer, Emmett et Teller. L'équation B.E.T. sous sa forme linéaire est la suivante :

$$\frac{\frac{p}{p_0}}{V(1-\frac{p}{p_0})} = \frac{1}{V_{mono} \cdot C} + \frac{C-1}{V_{mono} \cdot C} \times \frac{p}{p_0} \quad (\text{Equation 1}).$$

Avec :

- $V$  : est le volume de diazote adsorbé à la pression d'équilibre  $p$  ( $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$  STP),
- $V_{mono}$  : est le volume de la monocouche de diazote adsorbé sur le solide ( $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$  STP),
- $P_0$  : est la pression de saturation de la vapeur de diazote,
- $C$  : est la constante qui dépend de la chaleur molaire d'adsorption de la première couche à la surface du matériau (E1) et de la chaleur molaire de liquéfaction du diazote (EL).  
De fortes interactions adsorbant-adsorbat sont caractérisées par une grande valeur de la constante  $C$ .

$$C = \exp\left(\frac{E_L - E_L}{RT}\right) \quad (\text{Equation 2}).$$

Avec :

- R : est la constante des gaz parfaits,  $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ .
- T : est la température en °K.

Une fois la valeur de  $V_{\text{mono}}$  calculée, la surface spécifique du matériau ( $S_{\text{BET}}$ ) est obtenue à partir de l'équation:

$$S_{\text{BET}} = n \times N \times \sigma = \frac{V_{\text{mono}} \times N \times \sigma}{V_{\text{STP}}} = 4,35 \times V_{\text{mono}} \quad (\text{Equation 3}).$$

Avec :

- n : est le nombre de moles de gaz contenues dans une monocouche et égal à  $V_{\text{mono}}/V_m$  ( $V_m$  = est le volume molaire du gaz dans les conditions STP =  $22,4 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).
- N : est le nombre d'Avogadro ( $6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ).
- $\sigma$  : est la surface occupée par une molécule de diazote adsorbée ( $16,2 \text{ \AA}^2$ ).<sup>5</sup>

### Condition opératoire :

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote à  $-196^\circ\text{C}$  ont été obtenues à l'aide de deux appareils Micromeritics ASAP 2000 et Tristar par injection automatique d'azote.

Les échantillons de catalyseur sont prétraités sous vide primaire à  $90^\circ\text{C}$  pendant 1 h puis sous vide secondaire à  $350^\circ\text{C}$  pendant 8 h pour la zéolithe et à  $250^\circ\text{C}$  pendant 4 h pour les oxydes. L'injection automatique d'azote est assistée par un ordinateur couplé au Micromeritics. Cinquante-deux mesures sont généralement effectuées pour des pressions relatives d'azote variant de 0 à 1. Les calculs de surface BET sont effectués à partir des logiciels ASAP 2000 et Tristar.

### I.3. Thermo-désorption de la pyridine suivie par infrarouge

La pyridine est employée comme molécule sonde basique pour évaluer l'acidité des catalyseurs. La technique utilisée est fondée sur l'interaction entre la pyridine et les sites acides (Brönsted et/ou Lewis) disposés la surface du catalyseur. Les sites de Brönsted protonés par la pyridine en espèces  $\text{PyH}^+$  et les sites de Lewis sont coordonnés en espèces  $\text{PyL}$ . En effet, les bandes caractérisant ces sites sont totalement différentes, puisque les sites acides forts de Brönsted  $\text{PyH}^+$  sont liés à la bande vibrationnelle de la pyridine apparaissant au nombre d'onde

1545  $\text{cm}^{-1}$ . Les bandes correspondant aux sites acides faibles de Lewis apparaissent aux nombres d'ondes 1450  $\text{cm}^{-1}$  et 1605  $\text{cm}^{-1}$ . La quantité de sites acides  $Q$ , exprimée en micromoles par gramme de catalyseur ( $\mu\text{mol.g}^{-1}$ ), a été calculée à l'aide de la relation suivante :

$$Q (\mu\text{mol/g}) = \frac{A \times S}{\epsilon \times m} \times 1000 \quad (\text{Equation 4}).$$

où  $A$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) représente l'aire intégrale de la bande d'adsorption,  $S$  ( $\text{cm}^2$ ) la surface de la pastille,  $m$  (mg) la masse de la pastille et  $\epsilon$  ( $\text{cm} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$ ), ce coefficient est déterminé pour chaque site tel que  $\epsilon_{\text{Lewis}}$  soit égal à 1,28  $\text{cm} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$  et  $\epsilon_{\text{Brønsted}}$  et égal à 1,13  $\text{cm} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$ .

La pastille de zéolithe préparée est disposée dans la cellule en verre, et prétraitée sous hydrogène à 400°C pendant une heure avec un temps de montée en température de 5°C.min<sup>-1</sup>, par la suite un vide secondaire (6 à 7.10<sup>-6</sup> mbar) est effectué afin d'évacuer l'hydrogène et la température est baissée à 200°C, l'acquisition du blanc et d'un spectre d'analyse est ensuite réalisé. Après cette étape la thermo-désorption de la pyridine est effectuée. Le catalyseur est saturé par injection de la pyridine, sous une pression de 1.5 mbar pendant 5 minutes, après saturation de la pastille un vide secondaire est effectué afin d'évacuer l'excès de la pyridine non adsorbée. L'acquisition des spectres est ensuite réalisée à 150°C, 250°C, 350°C et 450 en plaçant la pastille dans le four à la température indiquée. La pyridine est désorbée en fonction de sa force d'interaction avec les sites acides du catalyseur. Au bout d'une heure, la pastille est ensuite placée dans le spectrophotomètre pour analyse. Les spectres infrarouges, enregistrés dans la région IR 1700-1200  $\text{cm}^{-1}$  correspondent au domaine d'adsorption des sites acides en interaction avec la pyridine.

#### **I.4. La désorption en température programmée d'ammoniac (TPD-NH<sub>3</sub>)**

**Principe :** Cette technique est utilisée pour quantifier le nombre total des sites acides. Cependant, cette technique ne permet pas de discriminer la nature des sites, elle permet d'obtenir une distribution de la force des sites.

**Conditions opératoires :** La TPD-NH<sub>3</sub> a été réalisée dans un microréacteur (en U) connecté à un détecteur à conductivité thermique (TCD). Les échantillons sont d'abord prétraités à 400 °C sous H<sub>2</sub> pendant 1h, puis refroidis à 100 °C. L'échantillon est alors placé sous flux d'ammoniac

durant 30 min. Le  $\text{NH}_3$  physisorbé est ensuite éliminé en purgeant avec l'hélium à 100 °C pendant 1h. La désorption de l'ammoniac chimisorbée est réalisée pour des températures comprises entre 100 et 750 °C avec une rampe de 2 °C.min<sup>-1</sup>.

### **I.5. Réduction en température programmée (RTP)**

La réduction en température programmée permet d'étudier la réduction par l'hydrogène des catalyseurs hybrides, grâce à un suivi de la quantité d'hydrogène consommée en fonction de la température. Dans des conditions expérimentales données, la connaissance de la quantité d'hydrogène consommée durant la réduction en température programmée ainsi que la température correspondante aux maxima de réduction constituent une véritable empreinte du matériau solide.

Toutes les analyses ont été réalisées sur un analyseur de chimisorption Micromeritics Autochem II dans les mêmes conditions que le test catalytique afin de pouvoir les comparer. Une masse du catalyseur introduite dans un tube en quartz en forme de U est soumise à un flux gazeux constitué d'un mélange 10%  $\text{H}_2/\text{Ar}$  (30mL.min<sup>-1</sup>). La réduction en température programmée est réalisée dans une gamme de température comprise entre 25°C et 400°C pendant 30 minutes avec une rampe de 5°C.min<sup>-1</sup>. La consommation d'hydrogène est suivie à l'aide d'un détecteur à conductivité thermique (TCD).

### **I.6. Diffraction des rayons X (DRX)**

**Principe :** La technique de diffraction de rayons X permet de déterminer rapidement la nature cristallographique des solides. D'autres informations telles que la taille des cristallites, les paramètres de maille, ou la présence de micro distorsions peuvent être extraites du diffractogramme d'un échantillon. La méthode consiste à envoyer un faisceau de rayons X monochromatique sur un échantillon solide. Les corps cristallins peuvent être considérés comme des assemblages de plans atomiques, appelés plans réticulaires, séparés d'une distance caractéristique, la distance inter-réticulaire ( $d_{hkl}$ ). Lorsqu'un faisceau de rayons X irradie un matériau cristallin, il est réfléchi par une famille de plans d'indice de Miller (h k l) rencontrés sous un certain angle, appelé angle de Bragg ( $\theta$ ). Les rayons X diffractés lors du balayage angulaire de la surface de l'échantillon sont collectés par un détecteur. Chaque pic de diffraction

correspond donc à un angle  $\theta$  qui peut être relié à la distance inter-réticulaire d'après la loi de Bragg:

$$2d_{hkl} \times \sin\theta = n \times \lambda \quad (\text{Equation 5}).$$

Avec :

- $d$  : est la distance entre deux plans d'indice de Miller,
- $\lambda$  : est la longueur d'onde de rayons X,
- $n$ : est l'ordre de diffraction,
- $\theta$  : est l'angle d'incidence de faisceau de rayon X (angle de Bragg).

L'identification des phases cristallines présentes se fait par comparaison du diffractogramme expérimental avec ceux de référence contenus dans la base de données internationale ICDD (International Center for Diffraction Data).

### ***Conditions opératoires***

Les analyses sont effectuées sur un diffractomètre D8 Advance équipé du détecteur LynxEye XE-T et d'une chambre chauffante AntonPaar XRK900 motorisée en Z.

L'échantillon est analysé dans un support en macor « traversé », en température jusqu'à 400°C, sous balayage d'H<sub>2</sub> (20ml /min). Trois acquisition sous hydrogène sont réalisées : à 25°C avant traitement thermique, à 400°C et à 25°C après traitement thermique.

La montée et la descente en température sont +/-5°C/min avec un palier en température de 30min avant chaque acquisition.

L'acquisition a été effectuée de 8 à 90° (2 $\theta$ ) avec un pas de 0.03° (raies larges) et un temps de comptage par pas de 2s pour une durée par diffractogramme de 1h36min et un temps d'analyse total de 8h18min.

## **I.7. Microscopie électronique à transmission (MET)**

La microscopie électronique à transmission est une technique particulièrement puissante pour la caractérisation physico-chimique des matériaux, elle permet d'obtenir des informations sur la structure, la composition chimique, la morphologie de l'échantillon jusqu'à l'échelle atomique.

### **Description de l'appareil :**

Microscope Haute Résolution, 0.14 nm, équipé d'un spectromètre à dispersion d'énergie JEOL JED 2200, d'un détecteur champ sombre annulaire grand angle HAADF, et d'une caméra CCD Gatan.

Cet appareil permet de faire du TEM conventionnel (champ clair), de la Haute Résolution (HREM), de la Diffraction, du STEM (HAADF et Bright field), du DARK FIELD (champ sombre) et de l'EDS.

Le détecteur HAADF permet l'obtention d'une image en Z contraste. Il permet une analyse quantitative de la densité atomique projetée puisque l'intensité des images est directement liée au numéro atomique.

## **II. Test catalytique : hydrogénation du CO<sub>2</sub>**

### **II.1. Condition opératoire**

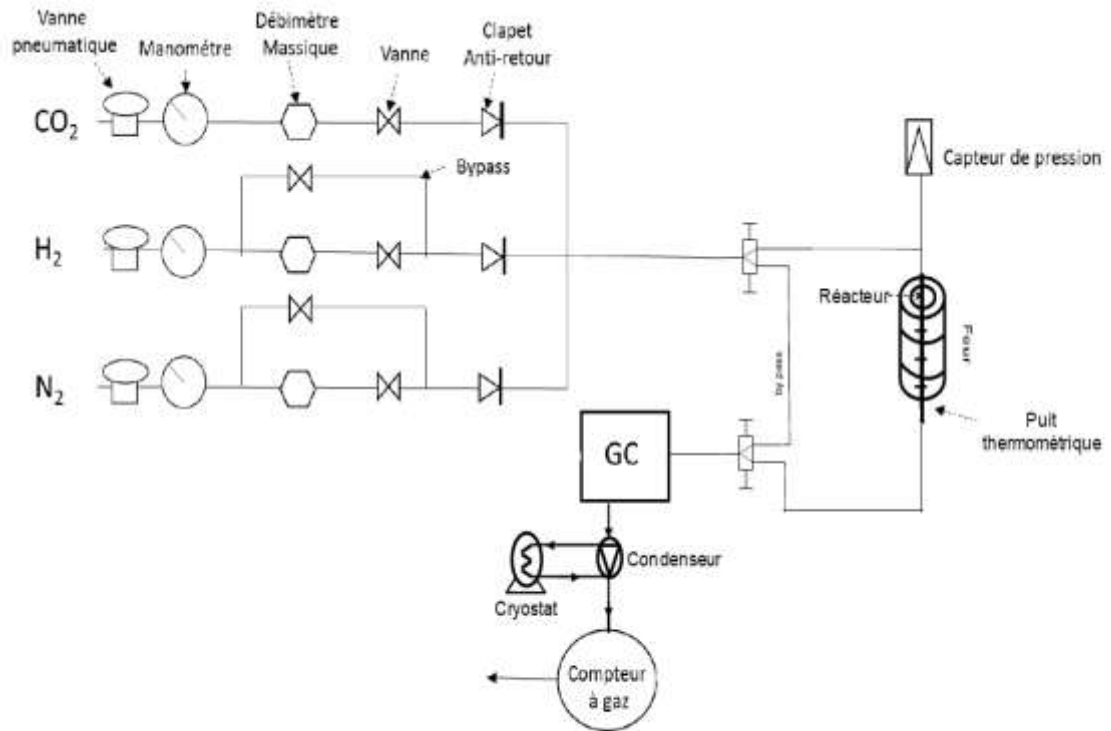
Les tests catalytiques sont réalisés sous une pression de 30 bars à des températures qui varie entre 200°C et 300°C selon le test, le débit des réactifs H<sub>2</sub>+CO<sub>2</sub> introduit est fixé à 9L/h et un rapport molaire H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>=3.

Avant réaction, le catalyseur est réduit à 400°C sous un débit d'hydrogène de 1,8 L/h pendant 30min avec une montée en température de 5°C/min.

### **II.2. Appareillage**

Le montage expérimental utilisé est composé de quatre parties (figure 1)

- le réacteur
- le système de chauffage
- le circuit d'alimentation en réactifs gazeux
- le système d'analyse des réactifs et des produits

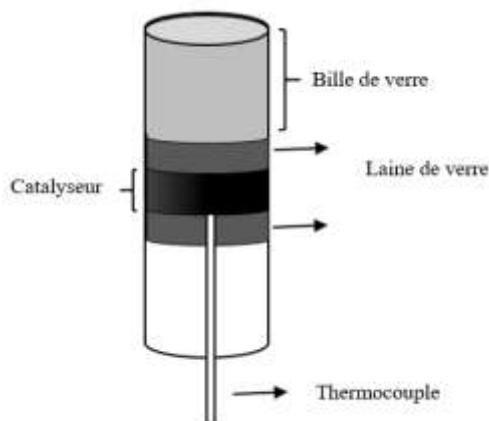


**Figure1 : Schéma du montage expérimental**

### II.2.1. Le réacteur

Le test catalytique est effectué dans un réacteur en acier inoxydable (**Figure 2**) dont les caractéristiques sont les suivantes :

- Longueur : 40 cm ;
- Diamètre extérieur : 1,7 cm ;
- Diamètre intérieur : 1,3 cm.



**Figure 2 : Vue en coupe du réacteur chargé**

Le catalyseur est placé dans la partie centrale du réacteur protégé par la laine de verre, la masse du catalyseur varie selon la composition. Afin d'homogénéiser le flux de gaz introduit dans le réacteur des billes de verre seront placés à l'entrée du réacteur.

### II.2.2. Le système de chauffage

Le chauffage est assuré par trois coquilles chauffantes « VINCI » enveloppant le réacteur. Sur chaque coquille est reliée à un thermocouple permettant une lecture de la température en surface du réacteur. Les résistances sont reliées à des régulateurs électroniques permettant d'obtenir et de maintenir les températures de consigne.

### II.2.3. Le circuit d'alimentation en réactifs gazeux

L'alimentation des gaz ( $N_2$ ,  $H_2$  et  $CO_2$ ) est assurée par des débitmètres massiques (5850TR Brooks) équipés de clapet anti-retour. Le système mis en place permet l'introduction des gaz dans le système à des pressions comprises entre 1 et 40 bars.

Afin de piéger les réactifs et les produits et éviter l'entrée de l'eau dans le système d'analyse, un condenseur régulé par un cryostat (Huber) est placé à la suite du système d'analyse. La température au sein du cryostat est fixée à  $0^\circ C$ . Un compteur à gaz (Ritter) est placé à la suite du condenseur pour mesurer le débit des gaz en continu.

## II.2.4. Le système d'analyse des réactifs et des produits

Les produits de réaction et les réactifs sont analysés en ligne par chromatographie en phase gazeuse équipé de 2 détecteurs, un détecteur à ionisation de flamme (en anglais *Flame Ionization Detector* ou FID) pour l'analyse des composés organiques (méthanol, diméthyléther, diéthyléther et hydrocarbures), et un détecteur à conductivité thermique pour l'analyse des gaz (monoxyde de carbone (CO), dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) et méthane (CH<sub>4</sub>)).

Les caractéristiques et conditions d'analyse des colonnes utilisées sont résumées dans le tableau (1)

**Tableau 1 :** Caractéristique et condition d'analyse des colonnes utilisées

	Colonne double		HP-INNOWAX
	HP-PLOT SA	HP-PLOT Q	
Produit détectés	H <sub>2</sub> , CO	CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O	Méthanol, diméthyléther
Longueur (m)	60		30
Diamètre interne (µm)	530		530
Épaisseur du film (µm)	25		1
Pression	9,5057		3,8039
Débit (ml/min)	6,0000		6,0000
Détecteur	TCD		FID
Température du détecteur (°C)	250		250
Température de l'injecteur (°C)	250		250

## II.4. Calcul des performances catalytiques

A partir des résultats obtenus par chromatographie en phase gazeuse pour la réaction d'hydrogénation du CO<sub>2</sub> les calculs suivants ont été faits :

- Le rendement des différents formules de produit i, Y<sub>i</sub> : est définie comme le rapport de la quantité de produit i et la quantité initiale du réactif :

$$rdt_i(\%) = \frac{a_i}{a_{CO_2(t=0)}} * 100 \quad \text{(Equation 6)}$$

- La conversion du CO<sub>2</sub> est déterminée à partir du rendement des produits selon l'équation II.7

$$X_{CO_2} = \sum rdt_i \quad \text{(Equation 7)}$$

- La sélectivité est déterminée à partir de l'équation II.8

$$S_i = \frac{rdt_i}{X_{CO_2}} \quad \text{(Equation 8)}$$

- La vitesse de formation des produits a été obtenue à partir de l'équation 9

$$V_i = \frac{rdt_i * 0,01 * \Phi_{CO_2(t=0)}}{m_{catalyseur}} \quad \text{(Equation 9)}$$

## Chapitre 3

# *Synthèse de méthanol à partir de CO<sub>2</sub>*

## Introduction

La synthèse de méthanol par hydrogénation de CO<sub>2</sub> peut jouer un rôle important dans le recyclage de CO<sub>2</sub>.

Effectivement, le méthanol produit par hydrogénation de CO<sub>2</sub> est considéré comme un produit intéressant, vu qu'il permet de stocker de l'énergie sous forme de produit chimique tout en valorisant le CO<sub>2</sub> [1, 2], il est aussi le produit intermédiaire dans le procédé de synthèse directe de diméthyléther à partir de CO<sub>2</sub>. La conversion directe de CO<sub>2</sub> en diméthyléther peut être réalisé dans le même réacteur en utilisant un catalyseur bifonctionnel qui permet la synthèse et la déshydratation direct du méthanol [3, 4, 5].

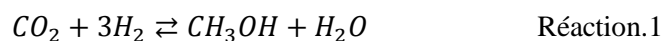
La conversion directe du CO<sub>2</sub> en diméthyléther sera étudié dans la suite de nos travaux, avant cela, il est important d'étudier l'étape intermédiaire qui est la synthèse de méthanol afin de cerner les différents paramètres cinétiques et leurs influences sur l'équilibre thermodynamiques.

## I. Etude thermodynamique

Ces dernières années plusieurs chercheurs se sont intéressés à l'étude de la réaction d'hydrogénation de CO<sub>2</sub> en méthanol sur des catalyseurs à base de cuivre [6,7]. Ces études ont démontré que cette réaction n'est pas aussi simple qu'elle y paraissait. Effectivement cette réaction est limitée thermodynamiquement et pour déterminer l'efficacité du catalyseur, il faut dans un premier temps s'intéresser à cet équilibre thermodynamique.

La réaction d'hydrogénation de CO<sub>2</sub> est décrite par suite de trois réactions impliquant :

- La synthèse de méthanol par hydrogénation du CO<sub>2</sub>



- Réaction inverse de la conversion du gaz a l'eau (reverse water gas shift RWGS)



## Synthèse de méthanol à partir de CO<sub>2</sub>

- Synthèse du méthanol par hydrogénation du CO



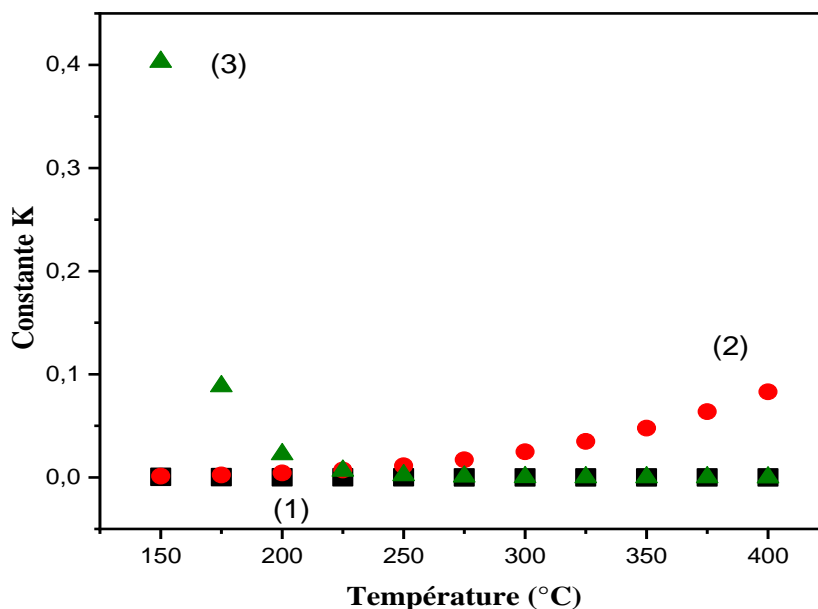
La réaction de synthèse de méthanol (réaction.1) est souvent en concurrence avec la réaction de synthèse de CO (réaction.2) qui est un produit indésirable dans cette réaction, pour cela il est important d'étudier la thermodynamique de la réaction de conversion de CO<sub>2</sub>.

Les calculs thermodynamique ont été réalisés à l'aide du logiciel de simulation HSC Chemistry, les conditions utilisées lors de la simulation sont identique aux conditions réelles utilisées pour le test catalytique.

Le tableau .1 et la figure.1 illustre l'évolution des constantes d'équilibre des réactions 1, 2 et 3 en fonction de la température.

**Tableau.1** : Enthalpie et évolution des constantes d'équilibre des réactions 1,2 et 3

Réaction	$\Delta H^0$ ( <i>kJ mol<sup>-1</sup></i> )	K										
		150°C	175°C	200°C	225°C	250°C	275°C	300°C	325°C	350°C	375°C	400°C
1	-49.4	5.12 10 <sup>-4</sup>	2.13 10 <sup>-4</sup>	9.60 10 <sup>-5</sup>	4.63 10 <sup>-5</sup>	2.37 10 <sup>-5</sup>	1.28 10 <sup>-5</sup>	7.21 10 <sup>-6</sup>	4.24 10 <sup>-6</sup>	2.58 10 <sup>-6</sup>	1.63 10 <sup>-6</sup>	1.06 10 <sup>-6</sup>
2	+41.2	1.27 10 <sup>-3</sup>	2.41 10 <sup>-3</sup>	4.26 10 <sup>-3</sup>	7.10 10 <sup>-3</sup>	1.12 10 <sup>-2</sup>	1.70 10 <sup>-2</sup>	2.48 10 <sup>-2</sup>	3.49 10 <sup>-2</sup>	4.78 10 <sup>-2</sup>	6.37 10 <sup>-2</sup>	8.30 10 <sup>-2</sup>
3	-90.6	4.03 10 <sup>-1</sup>	8.84 10 <sup>-2</sup>	2.25 10 <sup>-2</sup>	6.52 10 <sup>-3</sup>	2.11 10 <sup>-3</sup>	7.51 10 <sup>-4</sup>	2.91 10 <sup>-4</sup>	1.21 10 <sup>-4</sup>	5.40 10 <sup>-5</sup>	2.55 10 <sup>-5</sup>	1.27 10 <sup>-5</sup>



**Figure.1** : Evolution de la constante k en fonction de la température pour les réactions d'hydrogénation de CO<sub>2</sub>

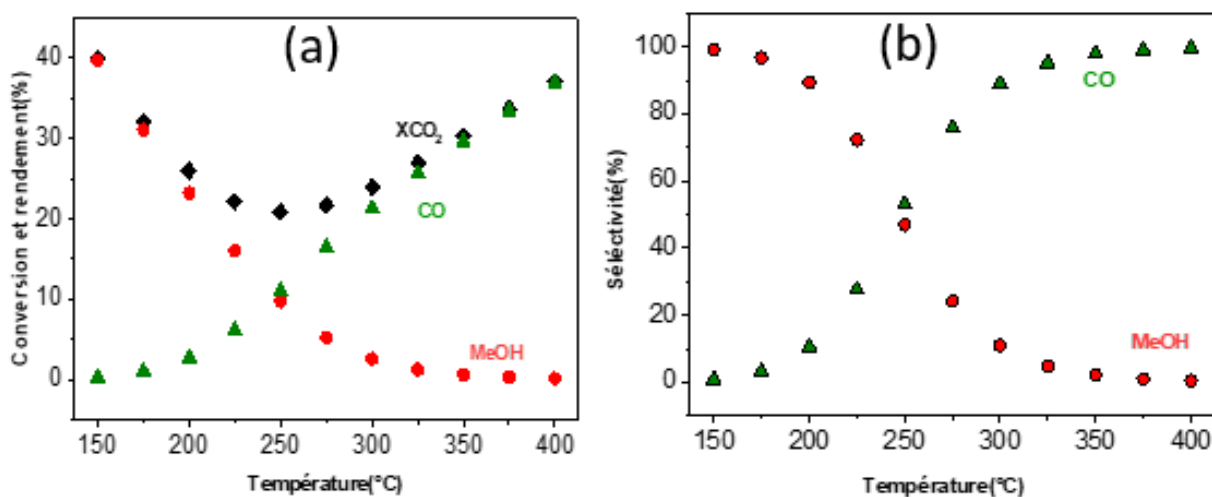
D'après les enthalpies reportées dans le tableau.1 on constate que les réactions (1) et (3) sont des réactions exothermiques, par contre la réaction (2) est une réaction endothermique qui nécessite un apport de chaleur externe. Selon la loi de le Chatelier la réaction qui dégage de la chaleur, ici la synthèse de méthanol, est favorisée à basse température.

Effectivement, La figure.1 montre que la réaction (3) est favorisée à des basses températures. Cependant, parce que c'est une réaction réversible exothermique sa constante d'équilibre diminue avec l'augmentation de la température, ainsi une température plus élevée est un inconvénient au rendement de méthanol [8].

L'évolution des constantes d'équilibre dans la figure.1 montre qu'au-delà de 250°C l'équilibre thermodynamique se déplace vers la formation de CO, donc les températures plus élevées favorisent la réaction (2). Par contre pour la réaction (1) les résultats de la thermodynamique montrent qu'elle est défavorisée mais pas impossible.

## I.1. Effet de la température

Afin d'optimiser la température idéal pour la production maximal du méthanol nous avons réalisés une simulation thermodynamique, sous une pression constante de 30bar et un mélange réactionnel composé de dioxyde de carbone et de dihydrogène avec un rapport molaire de ( $H_2/CO_2=3$ ), en faisant varier la température du réacteur entre 150°C et 400°C.



**Figure .2 :** L'évolution de (a) : conversion de CO<sub>2</sub> et rendement de CO et MeOH (b) : sélectivité de MeOH en fonction de la température

D'après la figure 2(a) on constate que l'augmentation de la température mène à une diminution de la conversion de CO<sub>2</sub> pour atteindre 20% à 250°C. Au-delà de cette température la conversion de CO<sub>2</sub> augmente jusqu'à 45% à 400°C.

Le rendement maximum en méthanol est atteint à une température plus basse et il diminue jusqu'à la disparition total à 400°C, par contre le rendement en CO augmente avec la hausse de la température pour atteindre 45% à 400°C.

A des températures inférieures à 200°C la conversion de CO<sub>2</sub> dépend de la réaction (1), alors qu'à des températures supérieures à 300°C la conversion de CO<sub>2</sub> se fait via la réaction (2). Entre [200°C et 300°C] le CO<sub>2</sub> est convertit en méthanol et CO simultanément (possibilité de la combinaison de la réaction (2) et (3)).

La figure 2(b) représente les sélectivités en méthanol et CO en fonction de la température. D'après cette figure on constate que la sélectivité en méthanol diminue de 100% à 100°C jusqu'à la disparition totale à 400°C alors que le rendement en CO augmente de 0% à 100%. A 250°C un équilibre de 50% de sélectivité en méthanol et de 50% en CO est enregistré.

## II. Synthèse du méthanol par hydrogénation de CO<sub>2</sub>

Actuellement, les catalyseurs les plus souvent utilisés dans la synthèse du méthanol sont des catalyseurs à base de cuivre, d'oxyde de zinc et d'alumine [9,10, 11]

Effectivement parmi les différents métaux testés le cuivre s'est avéré le plus réactif, par contre, le cuivre seul reste faiblement actif l'addition de ZnO améliore considérablement l'activité du catalyseur [13] par dispersion de ce dernier sur le cuivre et formation de sites actifs (Cu-Zn ou Cu-O-Zn) [13,14], aussi l'ajout de l'aluminium améliore la stabilité thermique des oxydes CuO/ZnO et la dispersion des particules de cuivre [14].

Dans cette étude la synthèse du méthanol a été réalisée sur un catalyseur industriel (CuO-ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) de référence (Copper based methanol synthesis catalyst, Alfa Aesar) dont les performances catalytiques sont évaluées afin d'optimiser les conditions opératoires (masse du catalyseur, température de réaction) permettant de produire un meilleur rendement en méthanol. La pression est fixée à 30 bars et le débit des réactifs H<sub>2</sub>+CO<sub>2</sub> est fixé à 9 l/h avec un rapport H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> =3.

Avant de discuter les résultats des tests catalytiques, des tests de caractérisation ont été réalisés pour déterminer ses propriétés physicochimiques.

### II.1 Caractérisation des catalyseurs

#### II.1.1. Analyse élémentaire (ICP), adsorption d'azote (BET)

Le tableau 2 présente les résultats obtenus en analyse élémentaire (ICP) et l'adsorption d'azote (BET) sur le catalyseur CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> frais.

**Tableau .2** : Caractéristiques physicochimiques du catalyseur (ICP, S<sub>BET</sub>)

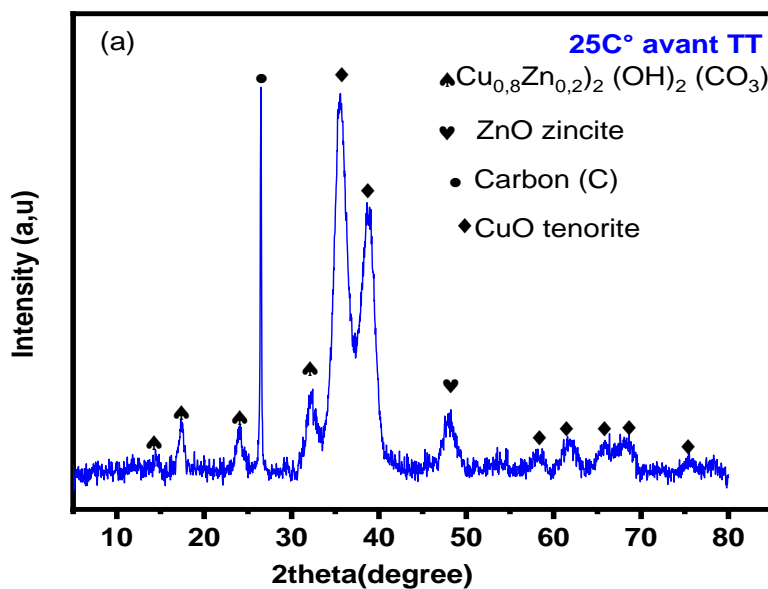
	Teneur (% massique)				Cu/Zn	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g <sub>cat</sub> )
	Cu	Zn	Al	Mg		
<b>CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	44,2	17,4	4,15	0,68	2,5	108

La composition massique des différents éléments présents dans le catalyseur CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> frais obtenu par analyse élémentaire est présentée dans le tableau .2. La teneur en zinc est assez élevés ce qui permis une meilleur dispersion de cuivre, aussi cela améliore la basicité du catalyseur ce qui implique une meilleur adsorption de CO<sub>2</sub> [14]. L'ajout de MgO dans catalyseur réduit le frittage du cuivre et privilégie l'activité, au détriment cependant de la sélectivité en CH<sub>3</sub>OH [15].

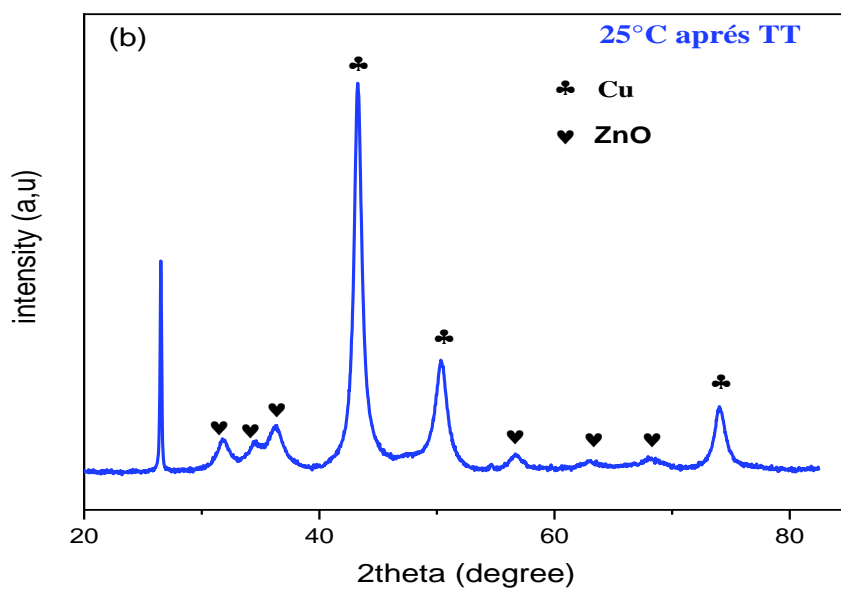
La surface spécifique enregistré avec Le catalyseur utilisé (108 m<sup>2</sup>/g<sub>cat</sub>) est assez proche ou voir même supérieur à la littérature [16,17]. D'après la littérature une surface BET élevée se traduit généralement par une grande porosité du catalyseur. Aussi l'ajout du support Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fournit une structure hautement dispersé ce qui implique une augmentation de la surface spécifique du catalyseur CuO/ZnO [18].

### II.1.2 Diffraction des rayons X

Les figures 3 (a) et (b) présentent les diffractogrammes des rayons X du catalyseur CuO-ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à 25°C avant et après traitement thermique à 400°C sous un flow d'hydrogène de 20ml/min. L'acquisition a été effectuée de 8 à 90° (2θ) avec un pas de 0,03° (raies larges).



**Figure .3a** : Diffractogramme du catalyseur CuO-ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> avant réduction.



**Figure .3b** : Diffractogramme du catalyseur CuO-ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> réduit à 400°C sous H<sub>2</sub>.

Le diffractogramme obtenu avant réduction (figure 3a), présente plusieurs pics caractéristiques correspondant à l'oxyde de cuivre (CuO) les pics les plus intenses sont enregistrés à  $2\theta = 35,6^\circ$  et  $38,8^\circ$  alors que le ZnO est caractérisé par un seul pic à  $2\theta = 48^\circ$  [19,20].

Des raies de diffraction correspondant à  $(\text{Cu}_{0,8}\text{Zn}_{0,2})_2(\text{OH})_2(\text{CO}_3)$  sont observées aux bas angles à  $2\theta = 14^\circ\text{-}32^\circ$ . Aussi un pic observé à  $2\theta = 26,6$ , ce pic indique la présence du carbone dans le catalyseur CuO-ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Par ailleurs, aucun pic de diffraction correspondant à l'alumine n'est observé, suggérant qu'il se trouve dans un état amorphe [21, 22], ou bien dans une configuration d'oxyde mixte tels que ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [23, 24], en présumant que les raies de ces oxydes mixtes se superposent à celles de l'oxyde de zinc.

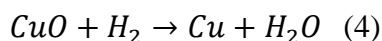
Après réduction (figure 3b), on constate un changement dans le profil de diffraction, effectivement, aucune raie de diffraction correspondant à l'oxyde CuO n'est observé, alors que des raies de diffractions correspondant au cuivre métallique nouvellement former sont observées à  $2\theta = 43,2^\circ, 50,3^\circ$  et  $74^\circ$  [20]. Cela confirme la réduction totale des particules d'oxyde de cuivre en cuivre métallique.

Par ailleurs, on remarque la formation de nouvelles raies de diffraction correspondantes à l'oxyde ZnO et la disparition des pics correspondant à  $(\text{Cu}_{0,8}\text{Zn}_{0,2})_2(\text{OH})_2(\text{CO}_3)$ , cela peut être expliqué par la décomposition totale de ce derniers à haute température.

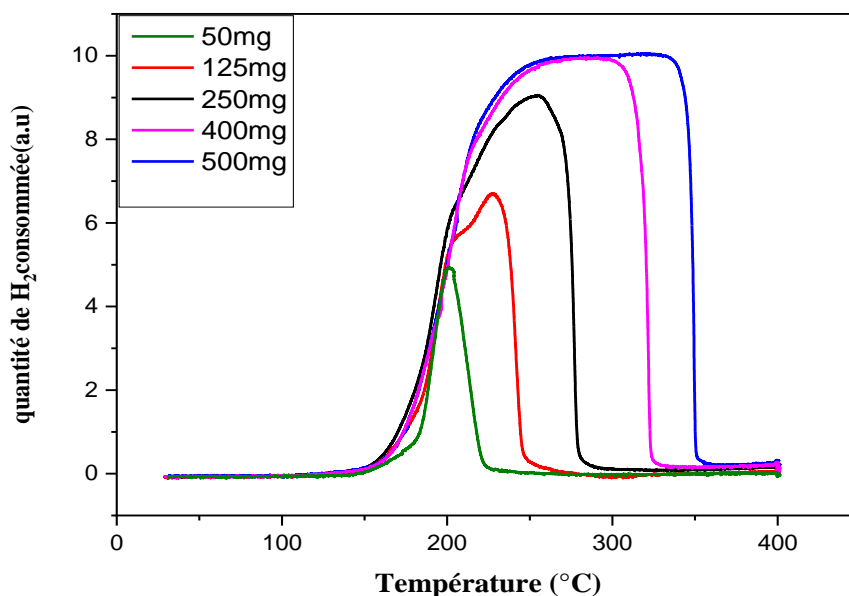
### II.1.3 Réduction en température programmée (RTP)

Le catalyseur frais étant sous forme CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, une réduction sous Hydrogène est nécessaire avant la réaction afin de former la phase active Cu<sup>0</sup>.

La réduction de l'oxyde de cuivre par l'hydrogène est souvent décrite dans la littérature par la réaction (4) [25, 26].



Afin d'évaluer la réductibilité du catalyseur, des mesures de réduction en température programmée ont été réalisées avec différentes masses de catalyseurs.



**Figure .4 :** Profils de réduction en température programmée du catalyseur

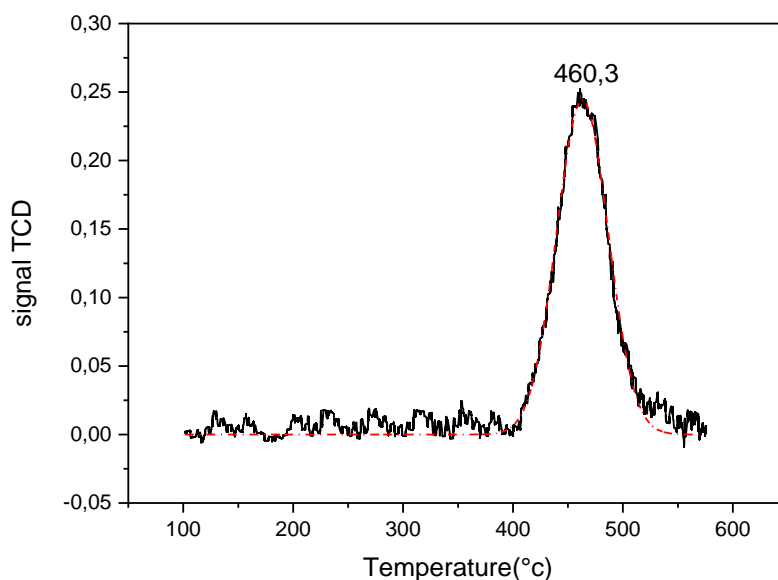
Les profils de consommation en hydrogène en fonction de la température obtenus par TPR sont présentés dans la Figure 4.

Les profils de réduction en température programmée enregistrés présentent un pic principal de consommation et un épaulement vers de basses températures. Les pics à basse température correspondent à la réduction du CuO hautement dispersé par contre les pics à haute température correspondent à la réduction de CuO de bulk [27,28].

Par la même figure, on constate que la température maximale de réduction du catalyseur augmente avec l'augmentation de la masse de catalyseur, à 500mg le catalyseur ne se réduit totalement qu'à partir de 380°C.

#### II.1.4. La désorption en température programmée (TPD-NH<sub>3</sub>)

Généralement, l'ammoniac est considéré comme une excellente molécule sonde pour caractériser l'acidité des catalyseurs solides. L'ammoniac permet de détecter les sites acides situés même dans les pores les plus étroits grâce à sa forte basicité et sa petite taille moléculaire.



**Figure .5 :** Profile de thermo-désorption de l'ammoniac du catalyseur

Le profil de TPD-NH<sub>3</sub> du catalyseur CuO-ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtenu est représenté sur la figure IV.5, le catalyseur se caractérise par une capacité d'adsorption élevée (0,41 mmol/g<sub>cat</sub>) relative à l'ammoniac désorbé à haute température à partir des sites acides forts [3,28,29].

### III. Réactivité catalytique en conversion de CO<sub>2</sub>

Dans la suite de cette partie, le catalyseur CuO-ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sera testé dans la réaction de d'hydrogénation de CO<sub>2</sub> en méthanol. Ces tests permettront de mettre au point les conditions opératoires, également ils permettront d'observer l'influence de la température et l'effet de l'ajout de masse du catalyseur sur le rendement en méthanol.

Durant ces tests catalytiques réalisés avec le catalyseur CuO-ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> commercial, la pression total et le mélange réactionnel sont gardés constant avec un rapport molaire de H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>=3 et une pression de P=30bars. Le catalyseur est pré-réduit à 400°C avant chaque test.

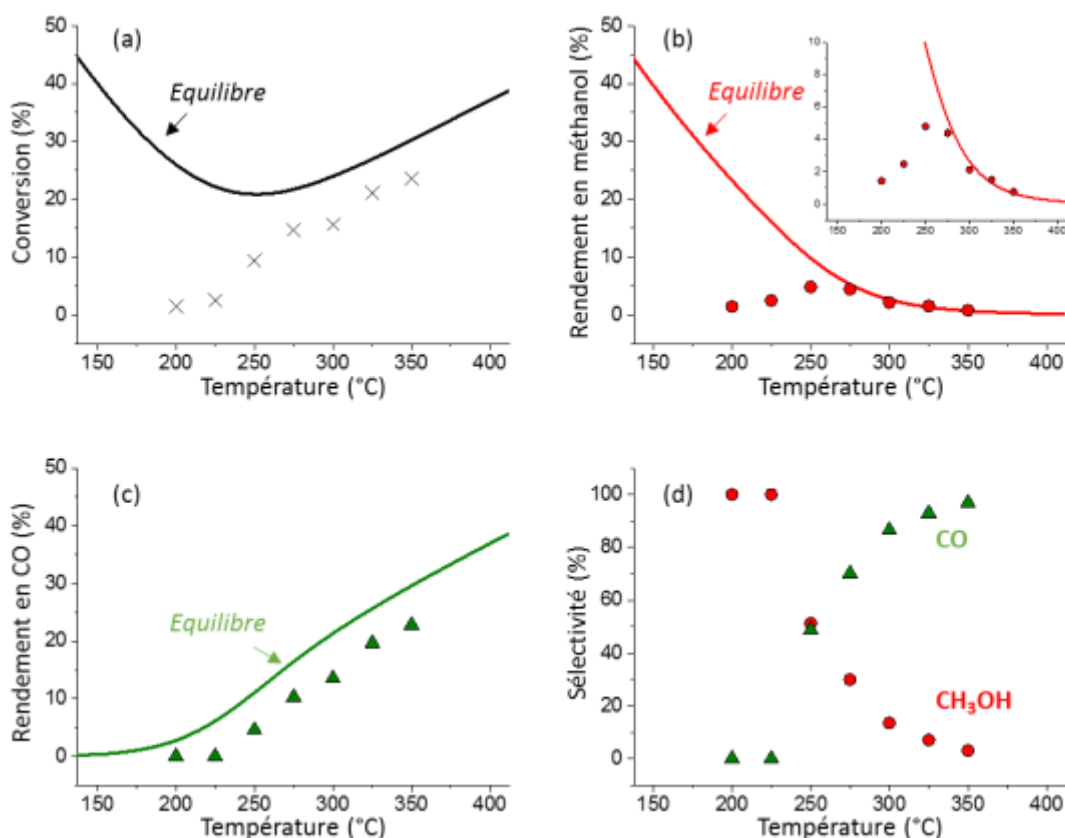
### III.1. Effet de la température

L'effet de la température de réaction a été étudié en variant la température entre 200 et 350°C, les résultats obtenus sont représentés dans le tableau.3

**Tableau .3 :** Résultats de conversion de CO<sub>2</sub> et les rendements, sélectivités et vitesses de méthanol et CO.

T°C	XCO <sub>2</sub> (%)	Rendement (%)		Sélectivité (%)		Vitesse (mol h <sup>-1</sup> kg <sup>-1</sup> )		
		MeOH	CO	MeOH	CO	CO <sub>2</sub>	MeOH	CO
<b>200</b>	1.41	1.41	0.00	100.0	0.0	11.3	11.3	0.0
<b>225</b>	2.46	2.46	0.00	100.0	0.0	19.7	19.7	0.0
<b>250</b>	9.34	4.78	4.56	51.2	48.8	75.0	38.4	36.6
<b>275</b>	14.65	4.38	10.26	29.9	70.1	117.7	35.2	82.5
<b>300</b>	15.61	2.11	13.50	13.5	86.5	125.4	16.9	108.5
<b>325</b>	21.10	1.49	19.62	7.0	93.0	169.5	11.9	157.6
<b>350</b>	23.52	0.74	22.78	3.2	96.8	188.9	6.0	183.0

Le tableau.3 résume les différentes valeurs de conversion, rendement et sélectivité en méthanol et CO ainsi que les vitesses de formation des produits. Toutes ces valeurs seront détaillées et comparées à l'équilibre thermodynamique dans les figures suivantes.



**Figure .6 :** L'évolution de (a) : conversion de CO<sub>2</sub>, (b) : rendement en méthanol, (c) : rendement en CO et (d) : sélectivité de MeOH et CO en fonction de la température avec le catalyseur CuO-ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

L'évolution de la conversion de CO<sub>2</sub> en fonction de la température ne suit pas la thermodynamique à des températures inférieures à 275°C, aussi elle est très limitée par la cinétique. Cela est dû au fait que la conversion de CO<sub>2</sub> en méthanol à cette gamme de température se fait via la réaction (1) qui est limitée cinétiquement. Au-delà de 275°C la conversion de CO<sub>2</sub> suit l'équilibre thermodynamique avec des valeurs inférieures à celle prédites par la thermodynamique.

La figure.6 (b) montre que le rendement en méthanol est cinétiquement limité à des températures plus basses et thermodynamiquement limitées à des températures élevées. Ce phénomène entraîne un faible rendement en méthanol de 4,78% à 250°C. Les mêmes résultats ont été rapportés dans la littérature [8,30]. Au-delà de 250°C le rendement en méthanol diminue suivant l'équilibre thermodynamique.

La figure .6 (c) montre que le rendement en CO augmente avec la hausse de température en suivant parfaitement l'équilibre thermodynamique, par contre les valeurs enregistrées sont inférieures à l'équilibre thermodynamique ceci peut être due aux erreurs expérimentales et au faible temps de contact.

Les sélectivités du CO et méthanol enregistrés sont identiques à celles prédites par la thermodynamique. Une sélectivité de 100% de méthanol à des températures plus basses et de 100% de CO à des températures plus élevées sont enregistrées.

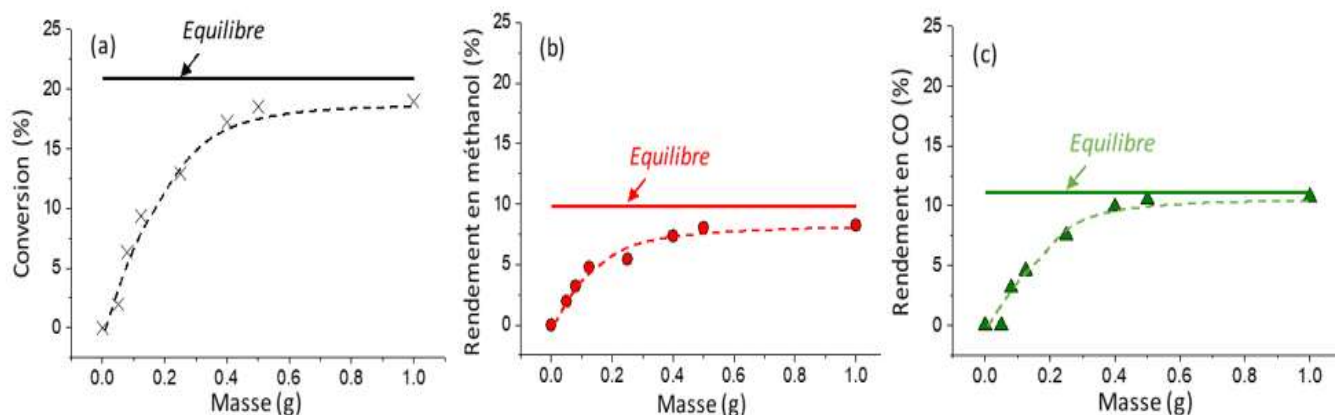
Ces observations permettent de constater que :

-Le rendement maximum en méthanol est obtenu à 250°C, or à cette température le CO est aussi présent avec une sélectivité de 50%.

-A 225°C une sélectivité de 100% en méthanol est obtenue avec un rendement moins important.

### III.2.Effet d'ajout de masse

Pour savoir l'effet d'ajout de masse du catalyseur sur la conversion de CO<sub>2</sub> et les rendements en méthanol et CO, des tests ont été réalisés à 250°C (température d'équilibre d'après les paragraphes précédents) et les masses du catalyseur varient entre 0 et 1g.



**Figure.7 :** Evolution de la conversion de CO<sub>2</sub> et les rendements en méthanol et CO en fonction de l'ajout de masse de catalyseur CuO-ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

D'après la figure.7 (a) on constate que l'évolution de la conversion en CO<sub>2</sub> augmente entre [0 et 0,3g], au-delà de 0,3g l'évolution de la conversion suit parfaitement l'équilibre thermodynamique avec des valeurs légèrement inférieures.

Les figures.7 (b) et (c) montrent que l'évolution du rendement en méthanol et CO augmente avec l'ajout de masse jusqu'à 0,2g au-delà de cette température en atteint un palier qui suit l'équilibre thermodynamique.

### **Conclusion**

Dans ce chapitre, l'objectif était de fixer les conditions opératoires pour la synthèse de méthanol et de DME pour la suite des travaux. En effet, une étude thermodynamique et des tests catalytiques ont été réalisés sur le catalyseur CuO-ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, il ressort de cette étude que :

- la meilleure température pour la synthèse de méthanol sur ce catalyseur est 250°C.
- La meilleure sélectivité en méthanol est obtenue à 225°C.
- la masse idéale du catalyseur utilisé pour avoir un meilleur rendement en méthanol est entre 0,1 et 0,2g.

Aussi, dans ce chapitre différentes techniques d'analyses ont été utilisées pour la détermination des caractéristiques physicochimiques du catalyseur oxyde.

- Les résultats obtenus par ICP montrent que le catalyseur possède une bonne composition.
- Les résultats obtenus par réduction en température programmée ont confirmé la présence de l'oxyde de cuivre (petites particules et CuO massique) qui se réduisent à basses et hautes températures, respectivement.
- l'analyse par diffraction des rayons X a démontré que l'oxyde de cuivre se réduit totalement en cuivre métallique à 400°C sous un flux d'hydrogène.
- La thermo-désorption d'ammoniac a montré la présence des sites acides forts avec une capacité de désorption élevée.

**Références**

- [1] R.Raudaskoski; E. Turpeinen; R. Lenkkeri; E.Pongracz; RL. Keiski. Catalytic activation of CO<sub>2</sub>: use of secondary CO<sub>2</sub> for the production of synthesis gas and for methanol synthesis over copperbased zirconia-containing catalysts. *Catal Today* 2009: 144(3–4), 318–323.
- [2] F. Wang; Y. Liu; Y. Gan; W.Ding; W. Fang; Y.Yang. Study on the modification of Cu-basedcatalysts with cupric silicate for methanol synthesis from synthesis gas. *Fuel Process Technol.* 2013: 110, 190–196
- [3] G.Bonura; M.Cordaro; L.Spadaro; C.Cannilla; F.Arena; F.Frusteri. Hybrid Cu–ZnO ZrO<sub>2</sub>/H-ZSM5 system for the direct synthesis of DME by CO<sub>2</sub> hydrogenation. *Appl. Catal. B Envir.* 2013:140-141, 16–24.
- [4] A.T. Aguayo, J. Erenã, I. Sierra, M. Olazar, J. Bilbao. Deactivation and Regeneration of Hybrid Catalysts in the Single-step Synthesis of Dimethyl Ether from Syngas and CO<sub>2</sub>. *Catal. Today.* 2005: 106, 265-270.
- [5] F.S.Ramos; A.M.D de Farias; L.E.P.Borges; J.L.Monteiro; M.A.Fraga; E.F.Sousa-Aguiar; L.G.Appel. Role of dehydration catalyst acid properties on one-step DME synthesis over physical mixtures. *Catal. Today.* 2005: 101(1), 39–44.
- [6] J. H. Lee; S. W. Kim; B. S. Ahn; D. J. Moon. Methanol Synthesis Over Cu–ZnO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst at Low Pressure. *J. Nanosc and Nanotech.* 2015: 15, 400-403.
- [7] J.F. Portha; K. Parkhomenko; K. Kobl; A. C. Roger; S. Arab; J. M. Commenge; L. Falk. Kinetics of Methanol Synthesis from Carbon Dioxide Hydrogenation over Copper–Zinc Oxide Catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2017: 56, 13133-13145.
- [8] X.M. Liu; G. Q. Lu ; Z.F. Yan ; J. Beltramini. Recent Advances in Catalysts for Methanol Synthesis via Hydrogenation of CO and CO<sub>2</sub>. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2003: 42, 6518-6530.
- [9] H.W.Lim; M.J.Park; S.H.Kang; H.J.Chae; J.W.Bae; K.W.Jun. Modeling of the Kinetics for Methanol Synthesis using Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> Catalyst: Influence of Carbon Dioxide during Hydrogenation *Ind. Eng. Chem. Res.* 2009: 48, 10448–10455.
- [10] M. Bahmani; B. Vasheghani Farahani; S. Sahebdehfar. Preparation of high performance nano-sized Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> methanol synthesis catalyst via aluminum hydrous oxide sol. *Appl. Catal. A Gen.* 2016: 520, 178–187.
- [11]T. Riedel; G. Schaub; K.W. Jun; K.W. Lee. Kinetics of CO<sub>2</sub> Hydrogenation on a K-Promoted Fe Catalyst *Ind. Eng. Chem. Res.* 2001: 40, 1355-1363.
- [12]Y. Nitta; O. Suwata; Y. Okamoto. Copper-zirconia catalysts for methanol synthesis from carbon dioxide: Effect of ZnO addition to Cu-ZrO<sub>2</sub> catalysts. *Catal. Lett.* 1994: 26, 345.
- [13]J.Nakamura; T.Uchijima; Y.Kanai; T.Fujitani. The role of ZnO in Cu/ZnO methanol synthesis catalysts. *Catal. Today.* 1996: 28, 223–230.

- [14] M. Saito; T. Fujitani; M. Takeuchi; T. Watanabe. Development of copper/zinc oxide-based multicomponent catalysts for methanol synthesis from carbon dioxide and hydrogen. *Appl. Catal. A Gen.* 1996: 138, 311-318.
- [15] J. Słoczyński; R. Grabowski; A. Kozłowska; P. Olszewski; M. Lachowska; J. Skrzypek; J. Stoch. Effect of Mg and Mn oxide additions on structural and adsorptive properties of Cu/ZnO/ZrO<sub>2</sub> catalysts for the methanol synthesis from CO<sub>2</sub>. *Appl. Catal. A: Gen.* 2003: 249, 129-138.
- [16] R. Yang; X. Yu; Y. Zhang; W. Li; N. Tsubaki. A new method of low-temperature methanol synthesis on Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts from CO/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>. *Fuel.* 2008: 87, 443-450.
- [17] I. Melian Cabrera; M. L. Granados; J. L. G. Fierro. Reverse Topotactic Transformation of a Cu-Zn-Al Catalyst during Wet Pd Impregnation: Relevance for the Performance in Methanol Synthesis from CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> Mixtures. *J. Catal.* 2002: 210, 273-284.
- [18] C. Li; X. Yuan; K. Fujimoto. Development of highly stable catalyst for methanol synthesis from carbon dioxide. *Appl. Catal. A Gen.* 2014: 469, 306-311.
- [19] J. W. Bae; S. H. Kang; G. M. Dhar; K.W. Jun. Effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content on the adsorptive properties of Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for removal of odorant sulfur compounds. *Inter. J. Hyd. Ener.* 2009: 34, 8733-8740.
- [20] H. Ahouari; A. Soualah ; A. Le Valant ; L. Pinard ; Y. Pouilloux. Hydrogenation of CO<sub>2</sub> into hydrocarbons over bifunctional system Cu-ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + HZSM-5: Effect of proximity between the acidic and methanol synthesis sites. *C. R. Chimie* 2015:18, 1264-1269 b.
- [21] Y. Guo; W. Meyer-Zaika; M. Muhler; S. Vukojević; M. Epple. Cu/Zn/Al xerogels and aerogels prepared by a sol-gel reaction as catalysts for methanol synthesis. *Euro. J. Inorg. Chem.* 2006: 2006, 4774-4781.
- [22] S. Allahyari; M. Haghighi; A. Ebadi; S. Hosseinzadeh; H. Gavam Saeedi. The beneficial use of ultrasound irradiation and nitrate/acetate metal precursors in the co-precipitation synthesis and characterization of nanostructured CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for methanol synthesis. *React. Kinet. Mech. Cat.* 2014: 112 101-116.
- [23] Y.T. Tsai; X. Mo; J. G. Goodwin Jr. Synergy of Components in CuZnO and CuZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on Methanol Synthesis: Analysis at the Site Level by SSITKA. *Top. Catal.* 2012: 55, 757-770.
- [24] S. Miao; R. N. D'Alnoncourt; T. Reinecke; I. Kasatkin; M. Behrens; R. Schlögl; and M. Muhler. A Study of the Influence of Composition on the Microstructural Properties of ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Mixed Oxides. *Euro. J. Inorg. Chem.* 2009, 2009 910-921.
- [25] S. H. Kang; J. W. Bae; P. S. Sai Prasad; J.H. Oh; K. W. Jun; S. L. Song; K. S. Min. Influence of Ga addition on the methanol synthesis activity of Cu/ZnO catalyst in the presence and absence of alumina. *J. Ind. Eng. Chem.* 2009: 15, 665-669.
- [26] J.A. Rodriguez ; J.Y. Kim ; J.C. Hanson ; M. Pérez ; A.I. Frenkel. Reduction of CuO in H<sub>2</sub>: In Situ Time-Resolved XRD Studies. *Catal. Letters.* 2003: 85, 247-254.
- [27] M.RHODES; A.BELL. The effects of zirconia morphology on methanol synthesis from CO and H<sub>2</sub> over Cu/ZrO<sub>2</sub> catalysts: Part I. Steady-state studies. *J. Catal.* 2005: 233(1), 198-209.

[28] F.Frusteri; M.Cordaro; C.Cannilla; G.Bonura. Multifunctionality of Cu–ZnO–ZrO<sub>2</sub>/H-ZSM5 catalysts for the one-step CO<sub>2</sub>-to-DME hydrogenation reaction. *Appl. Catal. B Env.* 2015: 162, 57–65.

[29] G.Bonura; C.Cannilla; L.Frusteri; A.Mezzapica; F.Frusteri. DME production by CO<sub>2</sub> hydrogenation: Key factors affecting the behaviour of CuZnZr/ferrierite catalysts. *Catal. Today.* 2017: 281, 337–344.

[30] Q.Sun; Y.L. Zhang; H.Y.Chen; J.F.Deng; D.W. Song; S.Y.Chen. A Novel Process for the Preparation of Cu/ZnO and Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ultrafine Catalyst: Structure, Surface Properties, and Activity for Methanol Synthesis from CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>. *J. Catal.* 1997: 167(1), 92-105.

## Chapitre 4

# *Synthèse de diméthyléther à partir de CO<sub>2</sub>*

## I. Introduction

La conversion du CO<sub>2</sub> en produits chimiques utiles, est un moyen intéressant de réduire les émissions de gaz à effet de serre [1-5]. L'intérêt de cette conversion se situe principalement dans la transformation d'une matière première carbonée relativement peu chère et abondante pour développer des produits valorisable tels que le méthanol et le diméthyléther (DME).

La synthèse de diméthyléther par hydrogénation du CO<sub>2</sub> peut se faire en deux étapes en utilisant deux réacteurs en série [1, 2].

La synthèse de méthanol est réalisée dans le premier réacteur sur des oxydes (Cu-Zn-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu-Zn-ZrO<sub>2</sub> ou Fe-Zn-ZrO<sub>2</sub> à T=250-300°C et P=30-80 bars). La transformation de méthanol en diméthyléther est réalisée dans un second réacteur en utilisant une zéolithe (HZSM-5, SAPO-34 à T=250-360°C et P=30-100 bars).

Récemment, plusieurs études ont montré que la synthèse du diméthyléther par hydrogénation catalytique du CO<sub>2</sub> peut se faire dans un seul réacteur en utilisant un catalyseur hybride (bifonctionnel) ou la proximité entre les phases actives des différents procédés serait optimisée [2, 3, 4].

Par conséquent, l'objectif de notre travail est d'étudier le comportement d'un système hybride, constitué d'un catalyseur de synthèse de méthanol Cu-Zn-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et une zéolithe de type MFI (HZSM-5). Le but étant d'évaluer l'effet de la composition et de la proximité sur l'activité, la sélectivité et la productivité du système catalytique dans l'hydrogénation directe du CO<sub>2</sub>-DME.

## II. Etude thermodynamique

La synthèse directe du diméthyléther à partir de CO<sub>2</sub> implique la synthèse catalytique du méthanol et la déshydratation in situ pour obtenir du diméthyléther. La réaction se déroule dans un seul réacteur. Une synthèse combinée en une seule étape dites la synthèse directe du diméthyléther [5, 6, 7]. Le principal avantage de la synthèse directe du diméthyléther est d'atténuer la limitation thermodynamique, qui restreint normalement la conversion du CO<sub>2</sub> en méthanol dans la synthèse indirecte. Le procédé de conversion directe du CO<sub>2</sub> en diméthyléther se déroule en trois étapes de réaction :

Hydrogénation du CO<sub>2</sub> en méthanol, déshydratation du méthanol en diméthyléther et réaction de transfert de gaz à l'eau (RWGS). Les réactions se déroulent selon les équations chimiques (1)-(3) suivantes comme indiqué ci-dessous :



Dans le procédé de synthèse directe de DME, le méthanol formé par la réaction (1) est consommé dans la formation de DME (2). Les réactions (1) et (2) sont accompagnées par la réaction inverse de la conversion du gaz à l'eau (RWGS) (3), au cours de laquelle le CO<sub>2</sub> est convertie en CO. La réaction (RWGS) possède une valeur positive de  $\Delta H^0$ , cela montre que la réaction (3) est endothermique, donc elle est favorisée à haute température. Alors que, Les enthalpies correspondantes aux réactions (1) et (2) sont négatives, indiquant que ces réactions sont exothermiques et favorisées à basse température.

Par conséquent, il est important d'optimiser la température de la réaction pour obtenir un meilleur rendement en diméthyle éther.

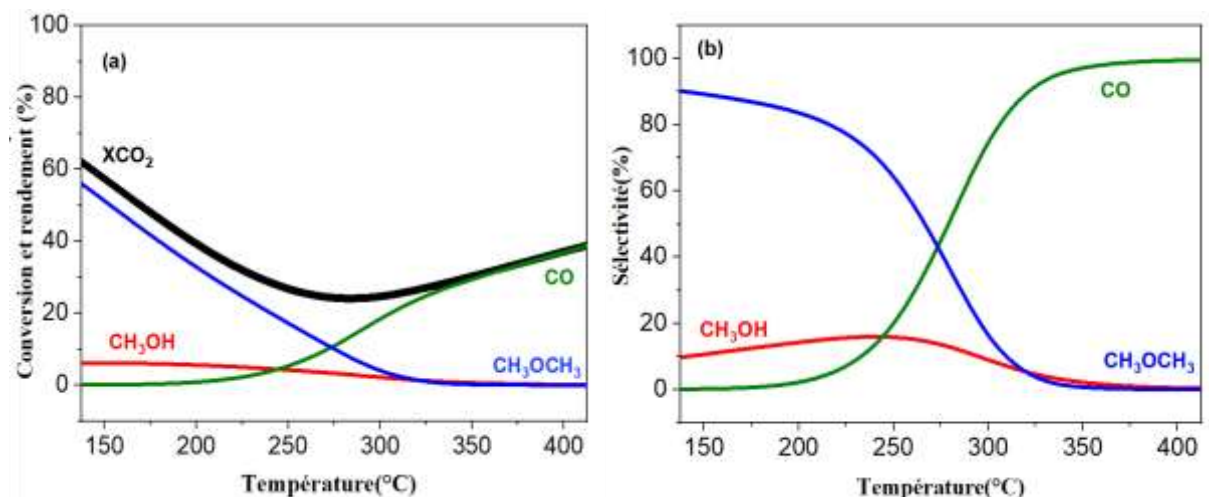
## II.1. Effet de la température

D'après les résultats obtenus précédemment (chapitre synthèse de méthanol, paragraphe III.1) le rendement maximum en méthanol est obtenu à 250°C avec une sélectivité de 50% en CO, or à 225°C une sélectivité en méthanol de 100% est obtenue bien que le rendement soit moins important. Vu que le méthanol est considéré comme étant le produit intermédiaire pour la synthèse directe de diméthyléther, on peut supposer qu'un bon rendement en diméthyléther pourrait être obtenu dans les mêmes conditions opératoires.

Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons réalisé une simulation thermodynamique, ainsi qu'un test catalytique sous une pression constante de 30bar et un mélange réactionnel composé de dioxyde de carbone et de dihydrogène avec un rapport molaire de ( $H_2/CO_2=3$ ), en faisant varier la température du réacteur entre 150°C et 400°C.

### II.1.2 Simulation thermodynamique

La figure.1 ci-dessous représente l'évolution des profils thermodynamique de la conversion de CO<sub>2</sub>, les rendements en CO, méthanol et diméthyléther ainsi que les sélectivités en CO, méthanol et DME en fonction de la température.



**Figure.1** : (a) : L'évolution de conversion de CO<sub>2</sub> et rendement de CO, MeOH et DME

(b) : sélectivité de MeOH en fonction de la température

## Synthèse de diméthyléther à partir de CO<sub>2</sub>

L'évolution de la conversion de CO<sub>2</sub> diminue avec l'augmentation de la température jusqu'à une valeur minimale de 23% à 275°C. au-delà de cette température, la conversion de CO<sub>2</sub> augmente pour atteindre 40% à 400°C.

Il ressort de cette figure que pour des températures comprises entre 150°C et 250°C, le CO<sub>2</sub> est transformé en méthanol et DME, avec un rendement maximum de 58% de DME et de 8% de méthanol à 150°C. Ce rendement des produits diminue avec l'augmentation de la température jusqu'à la disparition total à 300°C. Au-delà de 300°C le CO<sub>2</sub> est transformé uniquement en CO via la réaction (3), la formation de CO augmente pour atteindre 40% à 400°C

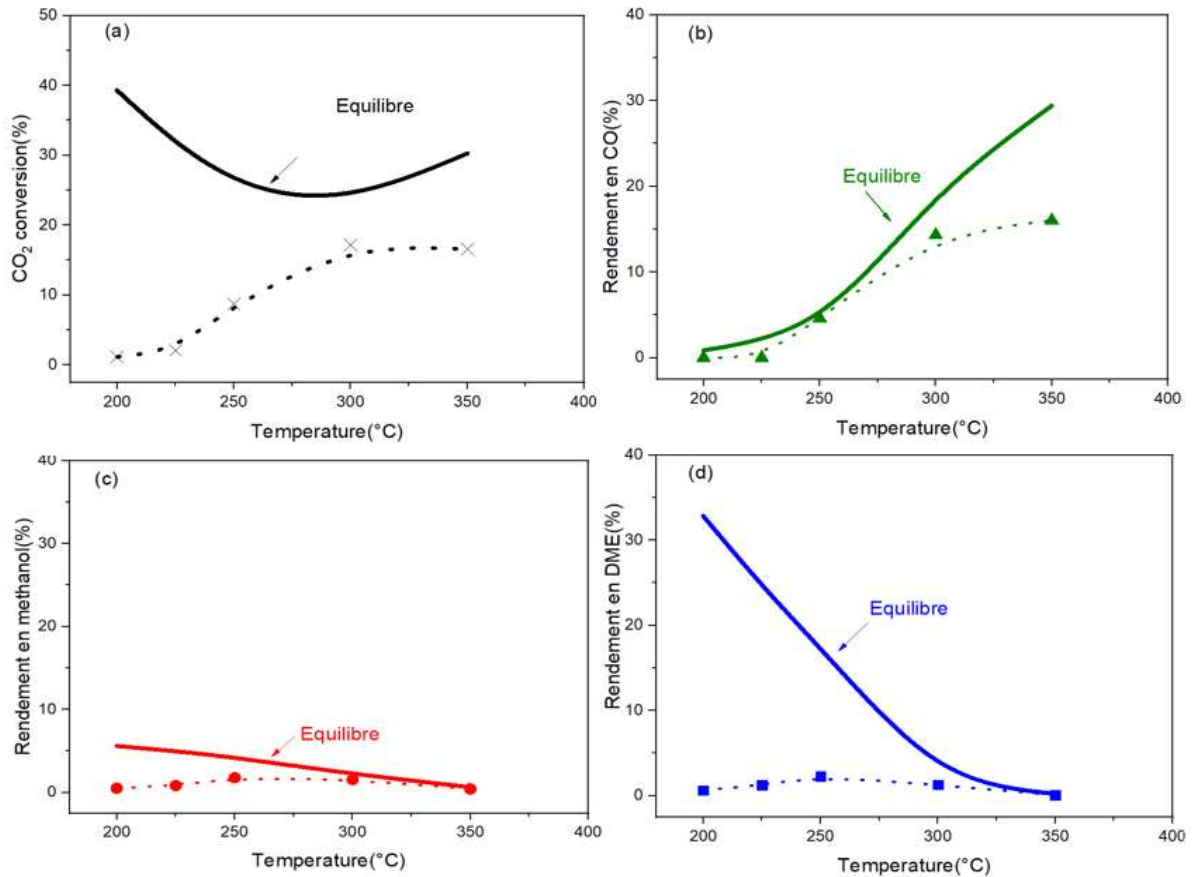
D'après la figure (1b) on constate que la sélectivité en DME est de 90% et de 10% en méthanol à 150°C. Au-delà de cette température la sélectivité en DME diminue progressivement jusqu'à la disparition total à 325°C. Par contre la sélectivité en méthanol augmente légèrement puis diminue à partir de 250°C jusqu'à la disparition total à 325°C.

A partir de 325°C une sélectivité en CO de 100% est enregistré.

### II.1.2 Test catalytique

Un test catalytique a été réalisé avec un catalyseur hybride composé de catalyseur de synthèse de méthanol CuO-ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et d'une zéolithe HZSM-5. Ce test est réalisé afin de comparer les évolutions cinétiques de la conversion de CO<sub>2</sub>, les rendements et les sélectivités en méthanol et diméthyléther, par rapport aux évolutions prédites par la thermodynamique.

La figure.2 représente l'évolution de CO<sub>2</sub> et les rendements en méthanol, diméthyléther et CO en fonction de la température.



**Figure.2 :** L'évolution de (a) : conversion de CO<sub>2</sub>, (b) : rendement en CO, (c) : rendement en méthanol et (d) : rendement en DME en fonction de la température avec le catalyseur CuO-ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

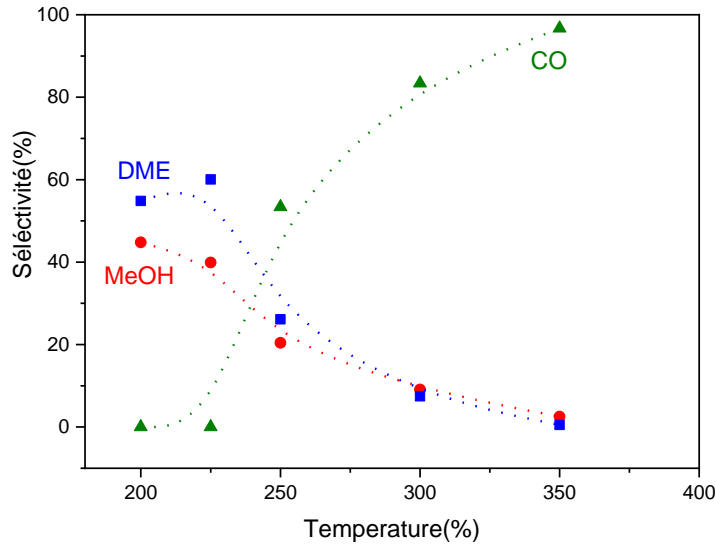
Il ressort de cette figure que l'évolution de la conversion du CO<sub>2</sub> ne suit pas l'équilibre thermodynamique, à 200°C aucune conversion du CO<sub>2</sub> n'est enregistrée alors que la valeur prédite par la thermodynamique à cette température est de 40%. Au-delà de cette température la conversion augmente pour atteindre un maximum de 15% à 300°C.

Par ailleurs, le rendement en CO (figure 2b) suit parfaitement l'équilibre thermodynamique avec des valeurs inférieures à celle prédite par la thermodynamique.

La figure (2c) montre que le rendement en méthanol à de basse température est limité cinétiquement et ne suit pas l'équilibre thermodynamique. Au-delà de 250°C l'évolution du rendement en méthanol suit l'équilibre thermodynamique avec des valeurs légèrement inférieures.

Il ressort de la figure (2d) que le rendement en diméthyléther est limité cinétiquement. Des valeurs très basses que celles prédites par la thermodynamique ont été obtenus. Un rendement maximum en diméthyléther est obtenu à 250°C.

La figure. 3 représente l'évolution des sélectivités en diméthyléther, méthanol et CO en fonction de la température.



**Figure. 3 :** l'évolution des sélectivités de méthanol, DME et CO en fonction de la température.

D'après cette figure on constate qu'à des températures inférieures à 225°C la sélectivité en DME est de 60% et la sélectivité en méthanol est de 40% supérieure à celle prédite par la thermodynamique. Au-delà de cette température les sélectivités diminuent jusqu'à la disparition totale à 350°C. Alors que le CO est quasiment inexistant à des températures inférieures à 225°C, au-delà de cette température la sélectivité en CO augmente avec l'augmentation de la température pour atteindre 100% à 350°C.

## II.2 Conclusion

Pour finaliser cette étude thermodynamique, nous avons résumé les résultats obtenus dans le tableau (1) ci-dessous.

**Tableau. 1 :** Effet de la température sur les évolutions de la conversion de CO<sub>2</sub>, rendements et sélectivités des produits.

	à 225°C	à 250°C	Inférieures à 250°C	Supérieures à 250°C
Conversion de CO <sub>2</sub>	2,1%	8,8%	Augmente	Augmente
Rendement en méthanol	0,9%	1,8%	Augmente	Diminue
Rendement en DME	1,38%	2,38%	Augmente	Diminue
Rendement en CO	0,14%	4,55%	Augmente	Augmente
Sélectivité en méthanol	40%	21%	Diminue	Diminue
Sélectivité en DME	60%	26%	Diminue	Diminue
Sélectivité en CO	0%	53%	Augmente	Augmente

Il ressort de cette étude thermodynamique que le rendement maximum en diméthyléther est obtenu à 250°C avec une sélectivité en DME de 26% contre 53% en CO.

Par contre à 225°C une conversion en diméthyléther plus basse est enregistré par rapport à celle enregistré à 250°C (2,1% contre 8,8%), mais il est intéressant de noter qu'à cette température une sélectivité de 60% est obtenu et aucune présence de CO n'est observé.

Le choix des conditions opératoires s'est fait dans l'objectif de produire un rendement maximum en diméthyléther et de limiter la production de CO qui est un produit indésirable. Pour cela la température opératoire choisie pour la suite de ce travail est la température 225°C.

## III. Synthèse de diméthyle éther par hydrogénation de CO<sub>2</sub>

Les catalyseurs utilisés dans la réaction de synthèse de diméthyléther à partir du CO<sub>2</sub> doivent pouvoir catalyser efficacement la synthèse du méthanol et la déshydratation du méthanol. Ceci peut être réalisé en utilisant des catalyseurs bifonctionnels ou hybrides, généralement composés d'un catalyseur de synthèse du méthanol à base de Cu-ZnO [8,9] et d'un acide solide, tel que - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [10,11] ou la zéolite H-ZSM5 [12,13].

### III.1 Préparation des catalyseurs

Les catalyseurs hybrides étudiés sont préparés par mélange physique de deux catalyseurs, un oxyde commercial CuO-ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de référence (Copper based methanol synthesis catalyst, Alfa Aesar), noté CZA dans la suite de ce travail et une zéolithe HZSM-5 obtenu par calcination à 500°C de la zéolithe microporeuse commerciale NH<sub>4</sub>ZSM-5 (Zeolyst Int. CBV 3024E).

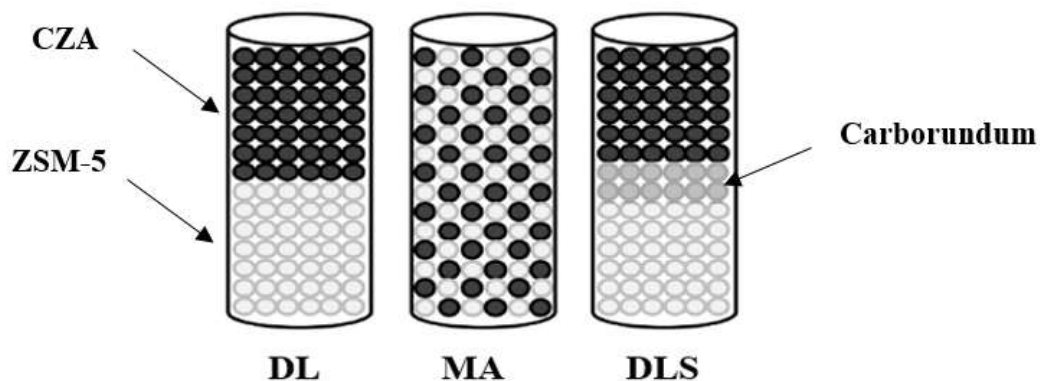
Les catalyseurs ont été pressés à quatre tonne, broyés puis tamisés pour obtenir des tailles de grains compris entre (0,2-0,4mm), par la suite ces grains sont utilisés pour la préparation des mélanges mécaniques.

Afin de déterminer l'effet de la proximité oxyde/zéolithe, trois dispositions ont été préparées (double lit, double lit séparé, mélange aléatoire).

**Double lit (DL)** : les deux catalyseurs oxyde et zéolithe sont disposés en série.

**Double lit séparé (DLS)** : l'oxyde et la zéolithe sont disposés en série séparés par du carborundum.

**Mélange aléatoire (MA)** : les deux catalyseurs sont mélangés d'une manière aléatoire.



**Figure. 4** : Disposition des catalyseurs

Pour déterminer l'effet d'ajout de masse de zéolithe sur le rendement en diméthyléther, différentes compositions ont été préparées en variant la masse de la zéolithe comme montré sur le tableau 2

**Tableau. 2 :** Composition des catalyseurs

Masse oxyde(g)	Masse zéolithe(g)	Fraction massique
0,125	0	0,00
0,125	0,0028	0,02
0,125	0,0107	0,08
0,125	0,025	0,17
0,125	0,0625	0,33
0,125	0,125	0,50
0,125	0,25	0,67
0,125	0,5	0,80

## III.2 Caractérisation des catalyseurs

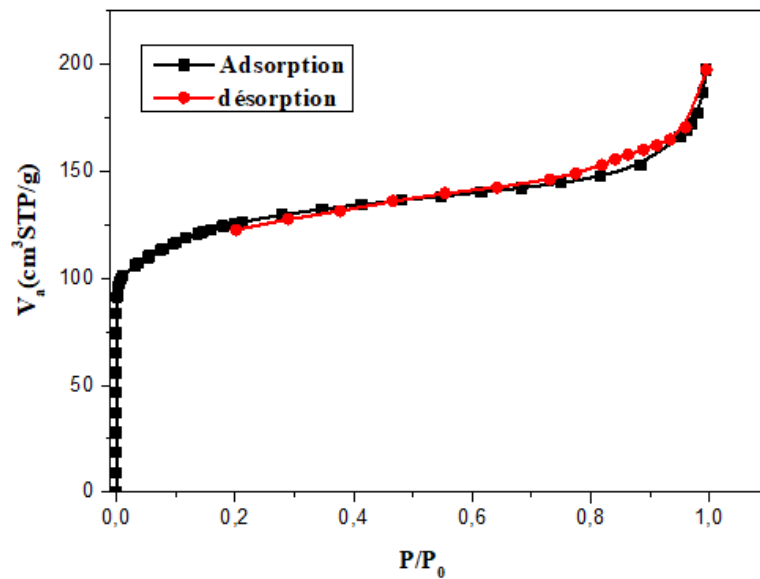
### III.2.1. Analyse élémentaire (ICP), adsorption d'azote (BET)

**Tableau. 3 :** Propriétés texturales et structurales de la zéolithe HZSM-5

	Teneur (% massique)		Si/Al	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g <sub>cat</sub> )	V <sub>micro</sub> (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )
	Si	Al			
<b>HZSM-5</b>	41,5	1,22	34	442	0.17

Il ressort du tableau (2) que le rapport Si/Al réel calculé par ICP dans l'échantillon HZSM-5 est de 32.3, un rapport légèrement inférieur au ratio nominal de 40 donné par le fournisseur. De plus, la zéolithe HZSM-5 calcinée a montré une surface BET de 442 m<sup>2</sup>/g<sub>cat</sub> et un volume de micropores de 0.17 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>, ce qui est tout à fait cohérent avec les valeurs rapportées par la littérature [14,15].

La figure (5) ci-après présente l'isotherme de la physisorption de N<sub>2</sub>.



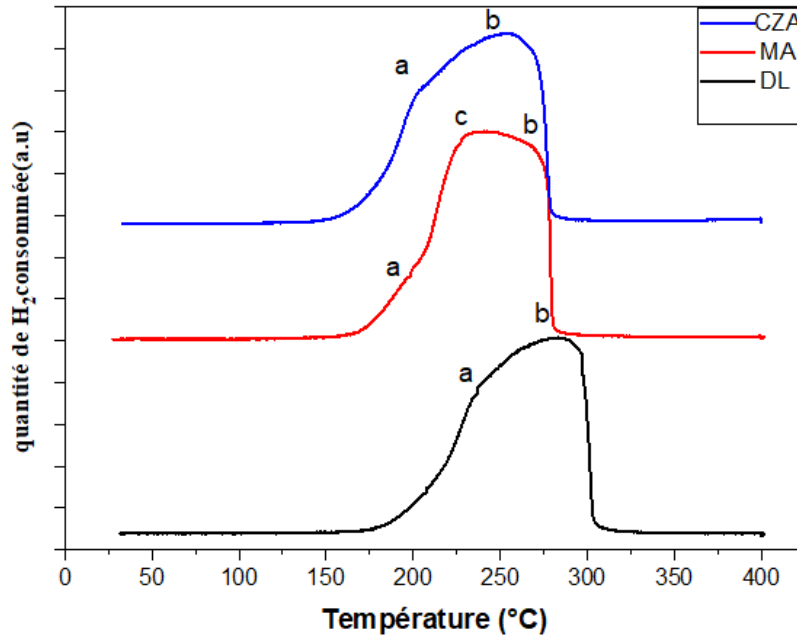
**Figure. 5 :** Isotherme d'adsorption-désorption N<sub>2</sub> de la zéolithe HZSM-5

D'après cette figure on remarque que l'isotherme enregistrée est de type I ce qui correspond aux matériaux microporeux [16]. Il ressort de cette figure que la quantité de N<sub>2</sub> adsorbé est assez élevée ce qui confirme le volume microporeux élevé.

Une légère boucle d'hystérésis située à  $P/P_0 > 0,8$  est enregistrée cela indique l'existence de quelque mésopores agrégés [17].

### III.1.2 Réduction en température programmée (TPR)

La réductibilité du catalyseur CZA et des catalyseurs hybrides préparées ont été étudié par H<sub>2</sub>-TPR. Les profils de réduction obtenus sur la gamme de température 50-400°C sont représentés sur la figure (6).



**Figure. 6 :** Profils de réduction en température programmée des catalyseurs.

Comme il a été constaté auparavant (chapitre de synthèse de méthanol) et aussi sur cette figure le profil de réduction du catalyseur CZA présente un pic principal de consommation et un épaulement vers les basses températures. Les pics à basse température correspondent à la réduction de CuO hautement dispersé par contre les pics à haute température correspondent à la réduction de CuO de bulk [18,19].

Il ressort de cette figure que tous les catalyseurs hybrides présentent des profils de réduction similaire au CZA avec un léger décalage vers les basses températures et l'apparition d'un nouveau pic (c) avec le catalyseur (MA) préparé par mélange aléatoire.

Le décalage des profils vers les basses températures peut être expliqué par la réduction plus facile des espèces CuO dans ces systèmes, cela est probablement dû à la méthode de préparation qui augmente la réactivité des espèces de Cu<sup>2+</sup> de surface [3]

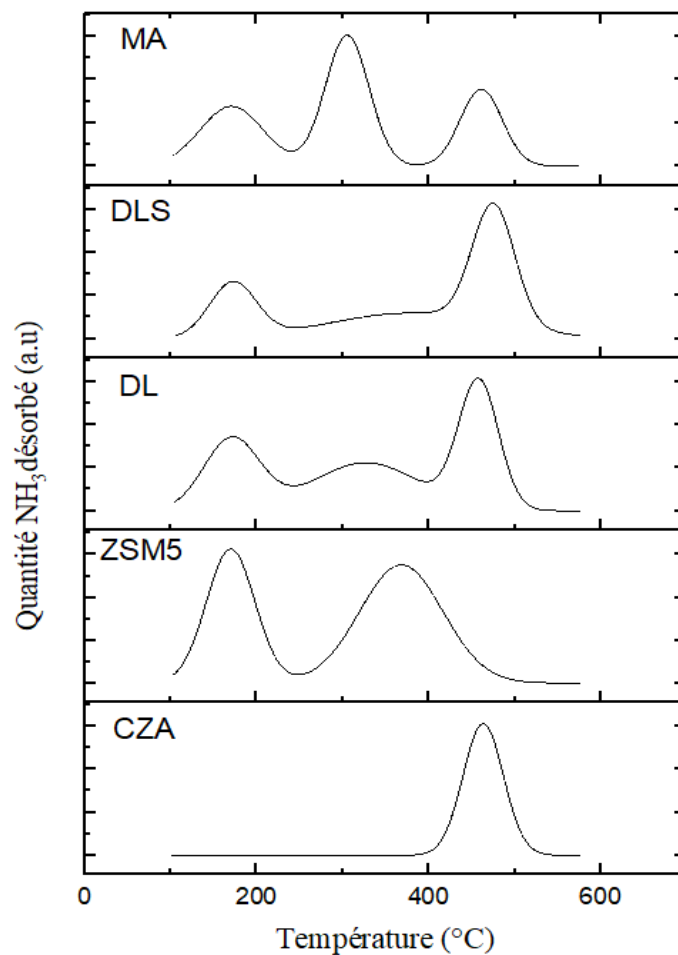
En effet, Ge et al [20] ont rapportés que les catalyseurs hybrides ont des effets de synergie issu de l'interaction des deux phases actives, qui rendent les espèces de cuivre et de zinc du catalyseur oxyde plus actifs et se réduisent plus facilement. Ce phénomène est amplifié avec la proximité oxyde-zéolithe d'où l'apparition du nouveau pic avec le mélange aléatoire.

### III.1.3. La désorption en température programmée (TPD-NH<sub>3</sub>)

Les propriétés acides de la zéolithe ont un fort impact sur son activité dans la déshydratation du méthanol et donc sur les performances globales des catalyseurs hybrides dans la réaction de synthèse de diméthyléther.

Ici, l'acidité de la zéolithe dans les différents hybrides a été étudiée par thermodésorption d'ammoniac. L'ammoniac est considéré comme une excellente molécule sonde pour tester les propriétés acides des catalyseurs, grâce à sa forte basicité et à sa petite taille moléculaire, l'ammoniac est capable de détecter les sites acides situés dans les pores très étroits.

La figure. 7 représente les profils de désorption d'ammoniac de la zéolithe seule, du catalyseur oxydes CZA ainsi que des différents catalyseurs hybrides préparés avec la composition (oxyde/zéolithe :2/1) correspondante à la fraction massique 0,33.



**Figure.7 :** Profils de désorption de NH<sub>3</sub> des catalyseurs.

## Synthèse de diméthyléther à partir de CO<sub>2</sub>

Dans le cas de la zéolithe seule on constate l'existence de deux pics de désorption ; un pic situé entre (100°C et 250°C) correspondant à l'ammoniac adsorbé sur les sites acides faibles (acidité de Lewis et de Bronsted), le deuxième pic est situé entre (250°C et 450°C) correspondant à l'ammoniac adsorbé sur les sites acides moyens (acidité de Bronsted) [3,21].

Par contre le catalyseur de synthèse de méthanol CZA est caractérisé par un seul pic de désorption d'ammoniac situé vers les hautes températures correspondant à la désorption d'ammoniac fortement lié sur les sites métalliques.

Il ressort de la figure (7) que tous les systèmes hybrides présentent des profils de désorption similaires, caractérisés par trois pics correspondant à la désorption d'ammoniac à partir des sites acides faibles, moyens et forts respectivement.

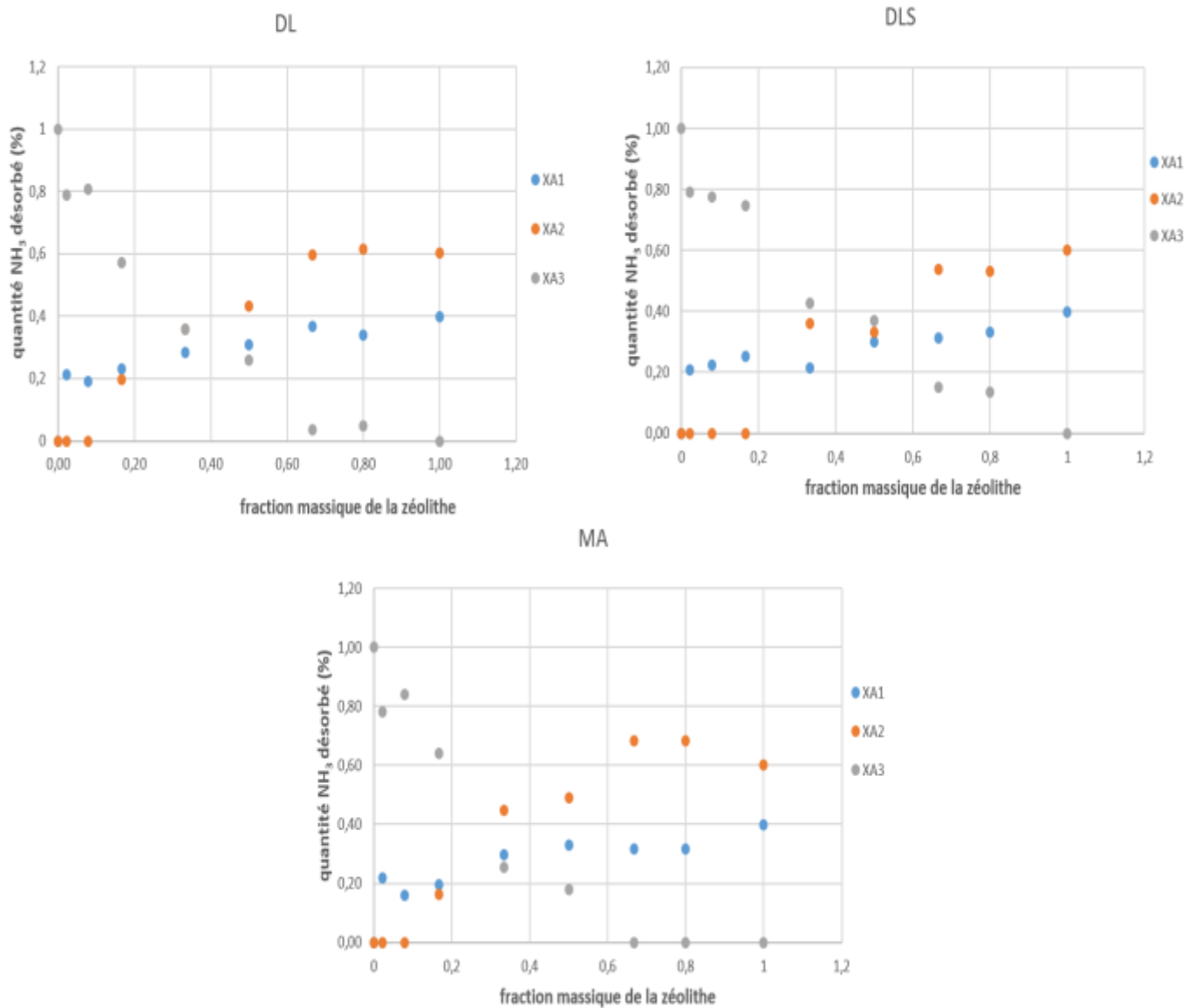
L'échantillon MA présente une prédominance des sites acides moyens avec une population d'environ 45% et une concentration assez faible des sites acides faibles et forts d'environ 30% et 25% respectivement.

L'échantillon DLS présente une prédominance des sites acides forts avec une concentration d'environ 43% et une concentration légèrement faible des sites acides moyens et faibles d'environ 36% et 21% respectivement.

L'échantillon DL présente une distribution plus équilibrée de la concentration des sites acides moyens et forts avec une concentration de 45% chacun et une concentration basse des sites acides faibles d'environ 28%.

Afin de mieux comprendre et expliquer ce phénomène nous avons réalisé une analyse de désorption d'ammoniac en température programmée avec les différentes compositions des trois systèmes, ces compositions sont réalisées de la même manière décrite précédemment dans le tableau (2).

La figure. 8 représente l'évolution de la distribution des sites acides en fonction de la fraction massique de la zéolithe des trois catalyseurs hybrides.



**Figure.8 :** Evolution de la distribution des sites acides en fonction de la fraction massique de la zéolithe des catalyseurs.

D'après cette figure on constate que pour l'ensemble des catalyseurs avec l'ajout de la zéolithe les sites acides moyens augmentent alors que les sites acides forts diminuent de manière significative.

Après une comparaison minutieuse entre les trois systèmes, on constate qu'avec la fraction massique de (0.17) une augmentation significative des sites acides moyens est enregistré avec

les systèmes DL et MA, alors qu'avec le système DLS ces sites acides sont quasiment inexistantes.

Aussi pour les deux compositions (0.33 et 0.5) dans le système DLS les sites acides forts sont légèrement plus élevés par rapport aux autres systèmes. Par contre dans le système DL avec la composition (0.33) les sites acides moyens et forts sont égaux et supérieurs par rapport aux sites acides faibles, alors que dans la composition (0.5) on constate une augmentation significative des sites acides moyens au détriment des sites acides forts. Pour le mélange MA on constate avec ces deux composition une prédominance des sites acides moyens et faibles au détriment des sites acides forts.

Ces changements de distribution des sites acides observés sont dus aux interactions qui se produisent entre les deux phases actives oxyde-zéolithe pendant la préparation de ces systèmes qui s'amplifie avec l'augmentation de la surface de contact. Ces interactions provoquent l'échange des protons de la zéolithe avec les cations Cu<sup>2+</sup> et/ou Zn<sup>2+</sup> du catalyseur CZA ce qui affecte la distribution des différents sites acides.

En effet, l'échange partiel des protons de la zéolithe avec les cations Cu<sup>2+</sup> et/ou Zn<sup>2+</sup> a été démontré auparavant par Garcia Trencó et al [22], ces chercheurs ont pu montrer la présence de Cu<sup>2+</sup> dans la zéolithe par analyse EPR. Une augmentation de l'acidité de Lewis a été également constatée, ces nouveaux sites acides de Lewis pourraient être de nature différente de ceux attribués à Al extra-réseau cela augmente avec la proximité des deux phases actives. De même Flors et al [23], ont observé l'augmentation de l'acidité de Lewis au détriment de l'acidité de Bronsted dans les préparations par co-précipitation.

Il ressort de cette analyse que les interactions CZA-zéolithe impliquent, d'une part, des blocages des micropores de la zéolithe par la composante CZA et d'autre part, la migration des espèces de Cu<sup>2+</sup> (et peut-être aussi de Zn<sup>2+</sup>) du catalyseur CZA vers la zéolithe et leur échange avec les protons. Les conséquences des interactions CZA-zéolithe sur la formation et la déshydratation du méthanol dans la réaction de synthèse directe de DME à partir de CO<sub>2</sub> sera abordé dans les sections suivantes.

## IV. Réactivité catalytique

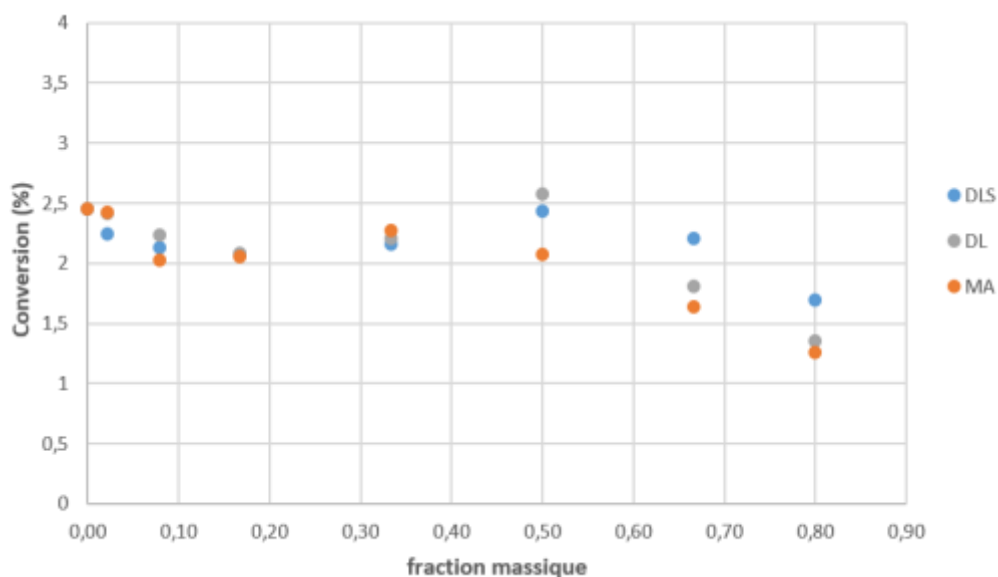
Dans le but d'optimisation des catalyseurs hybrides, tous les catalyseurs préparés auparavant avec les différentes compositions et dispositions seront testés dans la synthèse directe de diméthyléther par hydrogénation de CO<sub>2</sub>. Les performances catalytiques seront comparées pour permettre d'observer l'influence de l'ajout de masse de la zéolithe et l'effet de la proximité des deux phases actives.

Ces tests ont été réalisés dans les conditions opératoire suivantes : (P= 3.0 MPA, T= 225°C, CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>=3), le catalyseur est pré-réduit à 400°C avant chaque test. Dans ces conditions adoptées aucune formation de coke, ni d'hydrocarbure, ni de CO est observé.

Afin de déterminer l'effet de l'ajout de quantité massique de la zéolithe sur l'activité catalytique des catalyseurs, nous avons utilisé les différentes compositions des systèmes hybrides préparés au préalable. Ces compositions ont été détaillées dans le tableau (2).

### IV.1. Conversion de CO<sub>2</sub>

La figure.9 ci-dessous représente l'évolution de la conversion de CO<sub>2</sub> en fonction de la fraction massique de la zéolithe des trois systèmes (DL, DLS, MA).

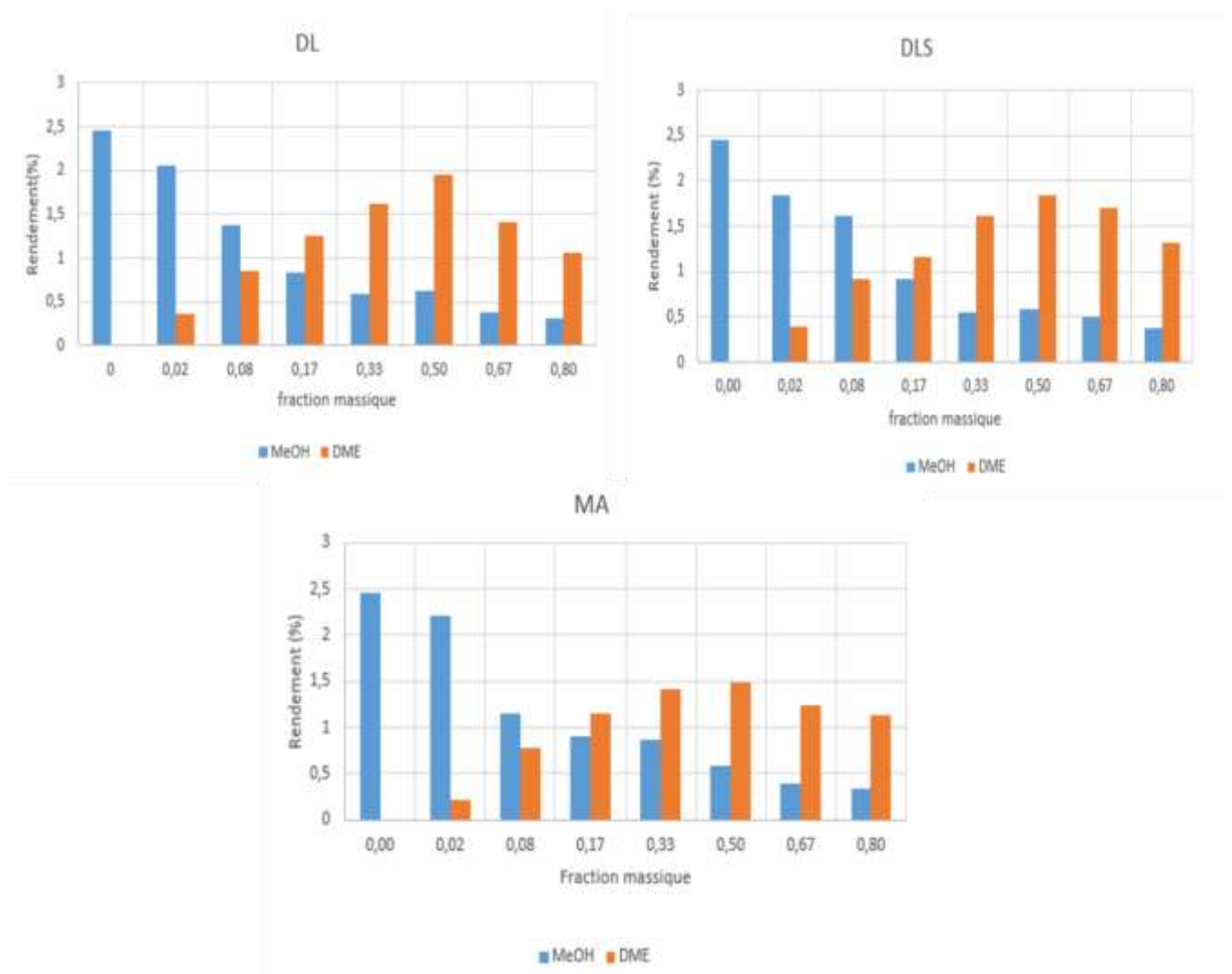


**Figure.9** : Evolution de la conversion de CO<sub>2</sub> en fonction de la fraction massique de la zéolithe.

D'après cette figure on constate que pour les trois systèmes l'évolution de la conversion suit pratiquement la même tendance. Les valeurs de conversion sont incluses entre 2 et 2.5% par contre une légère diminution de la conversion est observée à partir de la composition 0.5 avec tous les systèmes. Cela peut être dû à l'ajout excessif de la zéolithe.

### IV.2. Rendement en diméthyléther

La figure.10 représente l'évolution du rendement des produits (méthanol et diméthyléther) en fonction de la fraction massique de la zéolithe des trois systèmes étudiés.



**Figure.10 :** Evolution du rendement de méthanol et diméthyléther en fonction de la fraction massique de la zéolithe des catalyseurs hybrides.

## Synthèse de diméthyléther à partir de CO<sub>2</sub>

D'après cette figure on constate qu'en absence de zéolithe le rendement en diméthyléther est nul, malgré la présence des sites acides forts du catalyseur CZA comme le montrent les mesures de désorption d'ammoniac (voir la figure 8) ce résultat démontre clairement que les sites acides forts sont inappropriés pour promouvoir la réaction de déshydratation de méthanol en diméthyléther.

Après l'ajout de la zéolithe on remarque la présence de diméthyléther suivi d'une diminution du taux de rendement en méthanol. Cela signifie que le méthanol formé sur le catalyseur CZA se transforme en diméthyléther grâce à la zéolithe ajoutée.

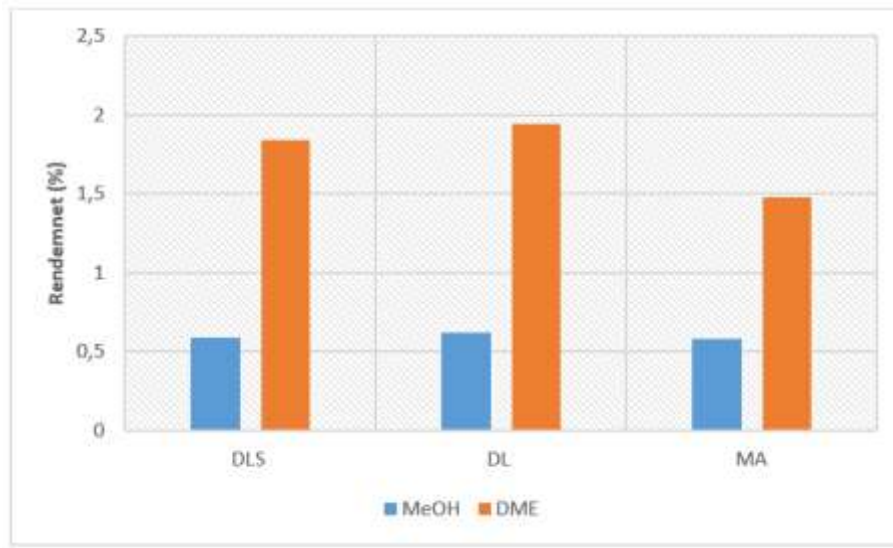
Il ressort de cette figure que le rendement en diméthyléther avec les trois systèmes augmente avec l'ajout de la quantité massique de la zéolithe pour atteindre un maximum à la composition 0.5. Au-delà de cette composition le rendement en diméthyléther diminue.

Comme il a été discuté en thermo-désorption d'ammoniac, la composition 0.2 présente des quantités très faibles des sites acides moyens et une quantité très élevée des sites acides forts. Alors que les systèmes composés du rapport (0.6 et 0.8) présentent des quantités élevées des sites acides moyens et une quantité très basse de sites acides forts. Cela montre clairement que la présence excessive et insuffisante des sites acides de la zéolithe dans les systèmes hybrides était toutes les deux défavorable à la synthèse de diméthyléther.

Finalement, le comportement catalytique du système hybride dépend fortement du rapport entre les sites acides forts du CZA et les sites acides moyens et faibles de la zéolithe. Par conséquent, ce n'est qu'en présence du rapport optimal (1/1) autrement dit la composition 0.5 que la transformation maximale du méthanol en diméthyléther est obtenue.

Afin de cerner l'effet de la proximité des deux phases actives sur le rendement en diméthyléther, Nous avons comparé les trois systèmes (MA, DL et DLS) dans la composition optimal (0.5).

La figure.11 représente l'évolution du rendement en DME et méthanol avec les trois systèmes hybrides.



**Figure.11** : Evolution du rendement en diméthyléther et méthanol des catalyseurs hybrides.

D'après la figure ci-dessus nous constatons que le rendement en diméthyléther est légèrement supérieur avec le système déposé en double lit (DL) par rapport au lit séparé avec du carborundum (DLS). Cette amélioration est attribuée au déplacement de l'équilibre thermodynamique dû à la proximité des deux phases actives. Par contre, avec le mélange aléatoire (MA), contre toute attente, le rendement en diméthyléther diminue malgré la proximité plus intime des deux phases actives.

Ces résultats montrent que la proximité des deux phases actives permet d'améliorer la déshydratation du méthanol en diméthyléther, par contre un contact plus intime peut avoir un effet inverse. Cela est probablement dû à l'amplification des interactions entre les deux phases oxyde-zéolithes qui affectent la distribution des sites acides responsable de la d'hydratation de diméthyléther.

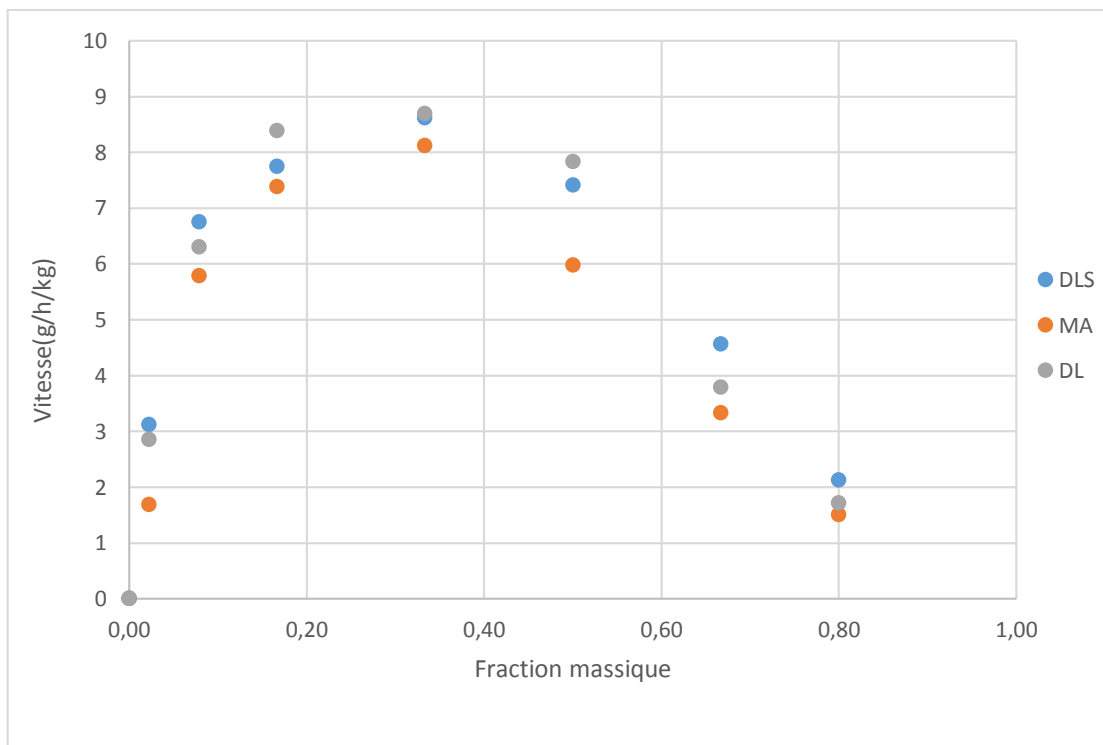
L'analyse de thermo-désorption d'ammoniac réalisé précédemment a montré que le système (MA) de composition (0.5) présente une prédominance des sites acides moyens au détriment

des sites acides forts, alors que le système (DL) présente une distribution plus équilibrée des sites acides moyens et forts.

De-là on constate que le rendement en diméthyléther dépend de la proximité des deux phases actives et d'une distribution plus équilibrée des sites acides moyens et forts.

### IV. 3. La productivité et la sélectivité du diméthyléther

La figure.12 représente l'évolution de la productivité du diméthyléther des systèmes hybrides par masse de catalyseur et par heure en fonction de la fraction massique de la zéolithe.



**Figure.12 :** Evolution de la productivité en diméthyléther en fonction de la fraction massique des catalyseurs hybrides.

Il ressort de cette figure que la productivité du diméthyléther augmente avec l'ajout de la masse de la zéolithe pour atteindre un maximum avec la composition 0,33 puis diminue avec l'ajout excessive de masse.

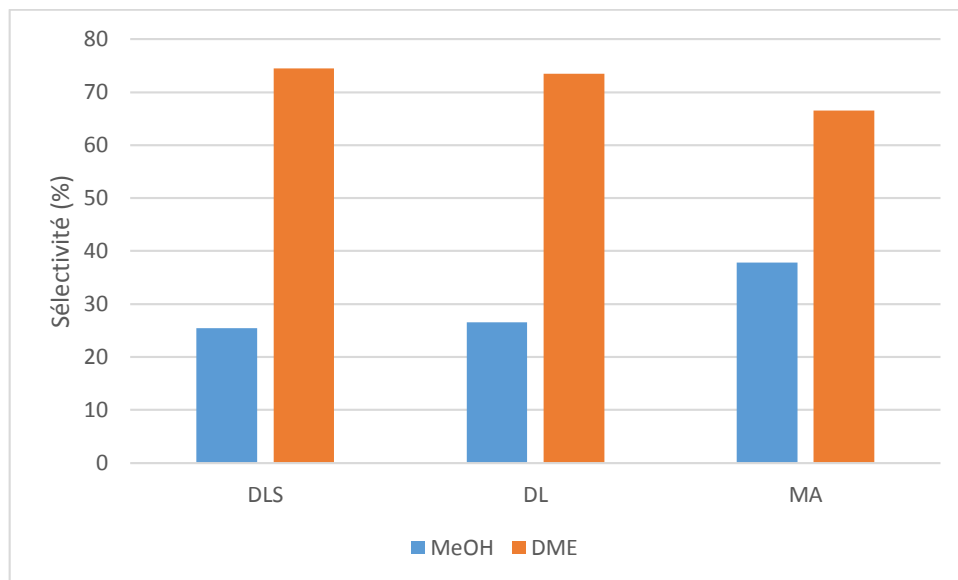
On comparant ces trois systèmes, on constate une fois de plus que le mélange aléatoire MA enregistre une productivité inférieure par rapport aux autres systèmes. Ceci est probablement

dû à l'échange des protons de la zéolithe et les cations du catalyseur CZA et au blocage des pores.

Contrairement au rendement, la productivité maximale est enregistrée avec la composition 0.33 au lieu de la composition 0.5. Cela est dû au blocage des pores de la zéolithe par la composante CZA, ce qui implique la diminution de la vitesse de diffusion des produits dans ces derniers, ainsi que la productivité en diméthyléther.

Finalement la sélectivité du diméthyléther des catalyseurs hybrides a été comparée on utilisant la composition (0.33) pour chacun.

La figure.13 représente les sélectivités du méthanol et du diméthyléther avec les différents catalyseurs hybrides.



**Figure. 13 :** Sélectivités du méthanol et diméthyléther avec les différents catalyseurs hybrides.

Il ressort de cette figure que la sélectivité en diméthyléther diminue avec la proximité des deux phases actives, ou une sélectivité de 66% est obtenu avec le système MA contre 74% avec le système DLS.

## V. Conclusion

Dans le but d'étudier l'influence de la méthode de préparation d'un système hybride Cu-Zn-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HZSM-5, sur ces performances catalytiques dans la réaction d'hydrogénation de CO<sub>2</sub> en diméthyléther. Trois mélanges mécaniques (DL, DLS et MA) ont été préparés, ainsi différentes compositions ont été adoptées afin de déterminer l'effet du changement de la masse de la zéolithe sur la productivité de diméthyléther.

En un premier temps, une étude thermodynamique a été réalisée afin de fixer les conditions opératoires pour notre étude.

Par la suite, nous avons caractérisé la zéolithe seule et les systèmes hybrides préparés par différentes techniques de caractérisations : ICP, BET, TPR et TPD-NH<sub>3</sub>.

D'après l'analyse TPR des trois systèmes, on a constaté que les catalyseurs hybrides ont des effets de synergie issue de l'interaction des deux phases actives. Ce phénomène est amplifié avec la proximité oxyde-zéolithe. Aussi l'analyse TPD-NH<sub>3</sub> a démontré que les interactions entre les deux phases oxyde-zéolithe affectent la distribution des sites acides.

Finalement les propriétés catalytiques des catalyseurs hybrides préparés ont été étudiées. Les résultats obtenus ont montré que la méthode de préparation du catalyseur hybride et la quantité massique de la zéolithe ajoutée affectent leurs performances catalytiques. Effectivement, le catalyseur hybride CZA/ZSM5 préparé par mélange aléatoire MA entraîne une dégradation des performances de la zéolithe, ou le méthanol formé sur le catalyseur oxyde se déshydrate avec une quantité plus faible par rapport aux autres hybrides. Par ailleurs le rendement maximal du diméthyléther est obtenu avec la composition (0.5) pour les trois hybrides, par contre la productivité du diméthyléther par masse du catalyseur et par heure est obtenue avec la composition (0.33).

## Références

- [1] Y. Zhu; S.Wang; X. Ge; Q. Liu; Z. Luo; K. Cen. Experimental study of improved two step synthesis for DME production. *Fuel Process Technol.* 2010: 91(4), 424-429.
- [2] F. Frusteri; G. Bonura; C. Cannilla ; G. Drago Ferrante ; A. Aloise ; E. Catizzone ; M. Migliori ; G. Giordano. Stepwise tuning of metal-oxide and acid sites of CuZnZr-MFI hybrid catalysts for the direct DME synthesis by CO<sub>2</sub> hydrogenation. *Appl. catal. B : Environ.* 2015 :176-177, 522-531.
- [3] G.Bonura; M.Cordaro; L.Spadaro; C.Cannilla; F.Arena; F.Frusteri. Hybrid Cu–ZnO ZrO<sub>2</sub>/H-ZSM5 system for the direct synthesis of DME by CO<sub>2</sub> hydrogenation. *Appl. Catal. B Envir.* 2013:140-141, 16–24.
- [4] L. Li ; D. Mao ; J. Xiao ;L. Li ; X. Guo ; J. Yu. Facile preparation of highly efficient CuO-ZnO-ZrO<sub>2</sub>/HZSM-5 bifunctional catalyst for one-step CO<sub>2</sub> hydrogenation to dimethyl ether: Influence of calcination temperature. *Chem. Eng. Res and Des.* 2016: 111, 100-108.
- [5] T.A. Semelsberger; R.L. Borup; H.L. Greene. Dimethyl ether (DME) as an alternative fuel. *Journal of power sources.* 2006: 156(2), 497-511.
- [6] J.Sun; G. Yang; Y. Yoneyama; N. Tsubaki. Catalysis chemistry of dimethyl ether synthesis. *ACS Catalysis.* 2014: 4(10), 3346-3356.
- [7] K.L. Ng; D. Chadwick; B.A. Toseland. Kinetics and modelling of dimethyl ether synthesis from synthesis gas. *Chem. Eng. Sci.* 1999: 54, 3587.
- [8] M. Mikkelsen; M. Jørgensen; F.C. Krebs. The teraton challenge. A review of fixation and transformation of carbon dioxide. *Energy Environmental Science.* 2010: 3, 43–81.
- [9] W. Wang; S. Wang; X. Ma; J. Gong. Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide. *Chemical Society Reviews.* 2011: 40, 3703–3727.
- [10] G.R. Moradi; S. Nosrati; F. Yaripor. Effect of the hybrid catalysts preparation method upon direct synthesis of dimethyl ether from synthesis gas. *Catalysis Communications.* 2007: 8, 598–606.
- [11] D. Mao; W. Yang.; J. Xia; B. Zhang; G. Lu. The direct synthesis of dimethyl ether from syngas over hybrid catalysts with sulfate-modified  $\gamma$ -alumina as methanol dehydration components. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.* 2006: 250,138–144.
- [12] G. Laugel; X. Nitsch; F. Ocampo; B. Louis. Methanol dehydration into dimethylether over ZSM-5 type zeolites: Raise in the operational temperature range. *Appl. Catal A: Gen.* 2011: 402, 139–145.

- [13] S. Ivanova; C. Lebrun; E. Vanhaecke; C. Pham-Huu; B. Louis. Influence of the zeolite synthesis route on its catalytic properties in the methanol to olefin reaction. *Journal of Catalysis*. 2009. 265, 1–7.
- [14] H. Ahouari; A. Soualah ; A. Le Valant ; L. Pinard ; M. Patrick ; Y. Pouilloux. CO<sub>2</sub> hydrogenation into hydrocarbons over CFA-HZSM-5 hybrid catalysts. *C. R. Chimie*. 2015: 18, 241–249.
- [15] M. Rutkowska; D. Macina; N. Mirocha-Kubień; Z. Piwowarska; L. Chmielarz. Hierarchically structured ZSM-5 obtained by desilication as new catalyst for DME synthesis from methanol. *Appl. Catal. B Environ*. 2015: 174, 336–343.
- [16] Y. Tao; H. Kanoh; K. Kaneko. ZSM-5 monolith of uniform mesoporous channels. *J. Am. Chem. Soc*. 2003: 125, 6044–6045.
- [17] K. Sing; D. Everett; R. Haul; L. Moscou; R. Pierotti; J. Rouquerol; T. Siemieniowska. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity *Pure Appl. Chem*. 1985: 57, 603–619.
- [18] M.RHODES; A.BELL. The effects of zirconia morphology on methanol synthesis from CO and H<sub>2</sub> over Cu/ZrO<sub>2</sub> catalysts: Part I. Steady-state studies. *J. Catal*. 2005: 233(1), 198–209.
- [19] F.Frusteri; M.Cordaro; C.Cannilla; G.Bonura. Multifunctionality of Cu–ZnO–ZrO<sub>2</sub>/H-ZSM5 catalysts for the one-step CO<sub>2</sub>-to-DME hydrogenation reaction. *Appl. Catal. B Env*. 2015: 162, 57–65.
- [20] Q. Ge; Y. Huang; F. Qiu; S. Li. Bifunctional catalysts for conversion of synthesis gas to dimethyl ether. *Applied Catalysis A: Gen*. 1998: 167, 23–30.
- [21] G.L. Woolery; G.H. Kuehl; H.C. Timken; A.W. Chester; J.C. Vartuli. On the nature of framework Brønsted and Lewis acid sites in ZSM-5. *Zeolites*. 1997: 19(4), 288–296.
- [22] A. García-Trenco; A. Vidal-Moya ; A. Martínez. Study of the interaction between components in hybrid CuZnAl/HZSM-5 catalysts and its impact in the syngas-to-DME reaction *Catal. Today*. 2012: 179, 43–51.
- [23] J.H. Flores ; M.I. Pais da Silva. Acid properties of the hybrid catalyst CuO–ZnO or CuO–ZnO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/H-ferrierite: An infrared study. *Colloids and Surfaces A: Phys and Eng. Aspects*. 2008 : 322, 113–123.
- [24] G.Bonura; M.Cordaro; C.Cannilla; A.Mezzapica; L.Spadaro; F.Arena; F.Frusteri. Catalytic behaviour of a bifunctional system for the one step synthesis of DME by CO<sub>2</sub> hydrogenation. *Catal. Today*. 2014: 228, 51–57

Chapitre 5  
*Synthèse de zéolithe creuse  
mésoporeuse pour la synthèse de  
diméthyléther*

## I. Introduction

La zéolithe HZSM-5 est considérée comme le catalyseur principal de la conversion du méthanol en diméthyléther grâce à ses pores bien définis, sa grande surface spécifique, sa forte acidité et sa grande stabilité thermique [1]. Or les pores bien définis limitent parfois la diffusion, aussi les interactions avec les groupes hydroxyles de la zéolithe entraînent une concentration plus faible des sites acides pour la déshydratation du méthanol [2,3]. Il a été également démontré que l'acidité des systèmes joue un rôle déterminant dans la déshydratation du méthanol en DME, toute fois il est préférable d'avoir un système caractérisé par des sites acides accessibles répartis à la surface que d'avoir des sites acides trop forts qui favorisent les réactions secondaires [2, 4, 5].

Pour surmonter ces problèmes, désormais deux solutions prometteuses sont proposées. La première consiste à diminuer la taille des cristaux de la zéolithe HZSM5. Les petits cristaux permettent une plus grande accessibilité aux sites acides de Bronsted [3,6]. A.A.Rownaghi et Al [6] ont démontré qu'à 225°C la zéolithe nano-ZSM-5 présente une conversion de 44% en méthanol avec une sélectivité de 100% en diméthyléther, par contre la zéolithe HZSM-5 de taille micrométrique présente une conversion de 25% et une sélectivité de 84%.

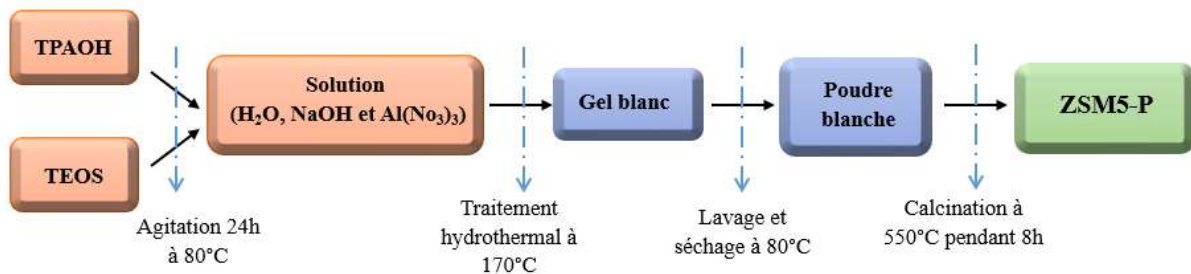
La seconde solution consiste à créer des mésopores dans la structure ZSM5, autrement dit à l'intérieur du cristal ZSM5 [7]. Par ailleurs, plusieurs auteurs affirment que la diminution de la taille des cristaux et l'insertion des mésopores dans la structure ZSM5 a un effet positif sur les performances [8,6].

M.Rutkowska et al [8] ont montré que les zéolithes micro-mésoporeuse synthétisées par lixiviation alcaline contrôlée, sont très actives pour la synthèse de diméthyléther à partir du méthanol et plus résistantes à la formation de coke.

Cependant l'application de ces matériaux dans la préparation des catalyseurs hybrides pourrait être intéressante. Leurs stabilité à la désactivation et leur utilisation à basse température pourraient contribuer à l'amélioration des performances globales du catalyseur hybride.

## II. Préparation des catalyseurs

La zéolithe nano-ZSM5 parent a été synthétisée par la méthode hydrothermale (figure 1). La composition molaire du gel préparé est :  $[60\text{SiO}_2 : 15\text{TPAOH} : 5\text{Na}_2\text{O} : 500\text{H}_2\text{O}]$ .

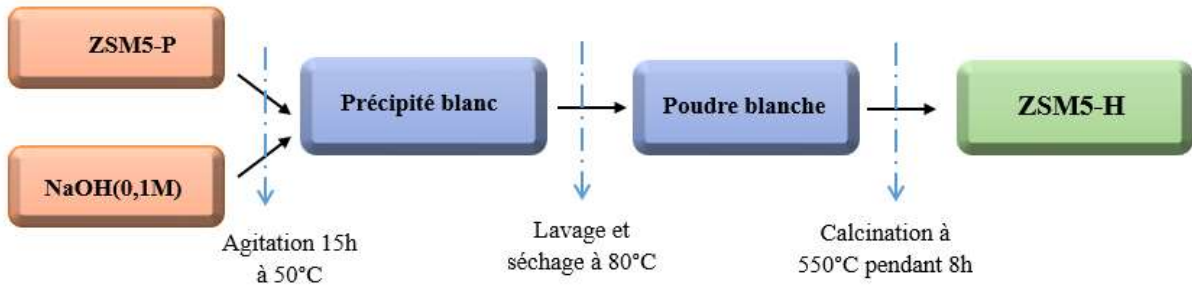


**Figure.1** : Schéma de synthèse de la zéolithe nano-ZSM5 par la méthode hydrothermale

La première étape consiste à préparer un mélange de 37,5g de TEOS et 45g de TPAOH (20% wt) porté sous agitation à 80°C pendant 24h, une deuxième solution a été préparée par mélange de 3g d'eau, 2,25g de nitrate d'aluminium et de 1,2g d'hydroxyde de sodium. Les deux solutions sont ensuite mélangées, puis chauffées dans un autoclave à 170°C pendant 24h, à la fin de la cristallisation un gel compact est obtenu. Par la suite ce gel obtenu est centrifugé et lavé deux fois à l'eau pure puis séché à 50°C pendant une nuit. La poudre ainsi obtenue est enfin calcinée à 550°C pendant 8h avec une rampe de 2°C/min. le solide final est nommé ZSM5-P.

## Traitement alcalin

- Le premier traitement cible la dissolution du noyau cristallin par l'hydroxyde de sodium (figure 2).



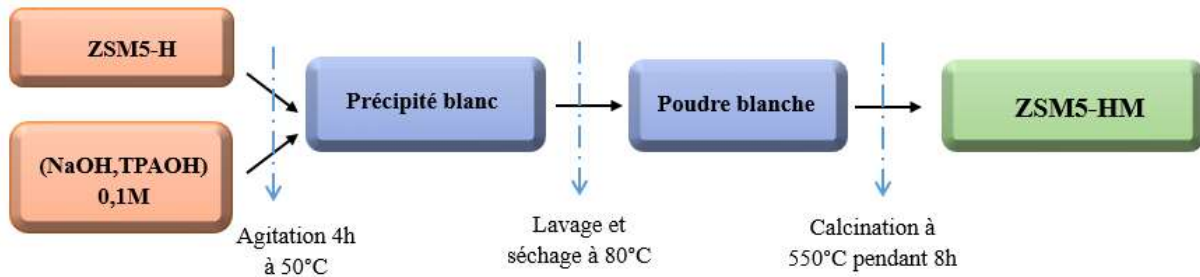
**Figure.2 :** schéma de synthèse de la zéolithe creuse à partir de la zéolithe parent

La zéolithe parent synthétisé précédemment a été traitée avec une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) 0,1M.

La poudre a été dissoute dans une solution de NaOH avec un rapport liquide-solide de 15ml/g et porté sous agitation à 50°C pendant 15h. Le précipité résultant est centrifugé, lavé plusieurs fois à l'eau pure puis séché à 50°C pendant une nuit.

La poudre obtenu a été divisée en deux, une quantité a été calciné à 550°C pendant 8h et l'autre moitié est utilisée pour le second traitement.

- Le second traitement consiste à la création des mésopores dans la structure zéolitique



**Figure.3** : schéma de synthèse de la zéolithe mésoporeuse à partir de la zéolithe creuse.

Une masse de la poudre ZSM5-H a été traitée avec un mélange de NaOH et TPAOH d'une concentration totale en  $\text{OH}^-$  de 0,1M et d'un rapport molaire de  $(\text{TPAOH}/(\text{TPAOH}+\text{NaOH}))$  de 0,25.

La poudre a été dissoute dans une solution de NaOH et TPAOH avec un rapport liquide-solide de 15ml/g et porté sous agitation à 50°C pendant 4h. Le précipité résultant est centrifugé et lavé plusieurs fois à l'eau pure puis séché à 50°C pendant une nuit, comme dernière étape la poudre résultante a été calcinée à 550°C pendant 8h.

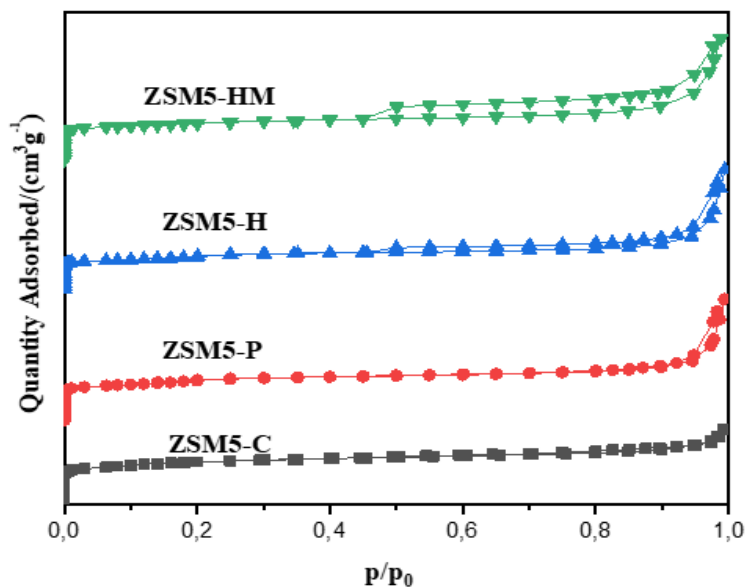
La zéolithe microporeuse utilisée pour la comparaison dans cette étude est la zéolithe commerciale de type MFI, HZSM-5 (Zeolyst Int. CBV 3024E), nommé ici ZSM5-C.

### III. Caractérisation physico-chimique des catalyseurs

#### III.1. Propriétés texturales et structurales

##### III.1.1. Méthode Brunauer-Emmet-Teller

Les propriétés texturales des différentes zéolithes ont été déterminées par la physisorption de  $N_2$  à 77 K (Figure 4). Les isothermes de la ZSM5-C et de la ZSM5-P présentent une forme de type I, typique des matériaux microporeux [12]. Pour l'échantillon ZSM5-P on observe une augmentation de l'adsorption à  $P/P_0 > 0,9$  indiquant l'existence de quelques mésopores agrégés [13]. La ZSM5-H et la ZSM5-HM présentent des isothermes de type IV correspondantes à la structure mésoporeuse, les boucles d'hystérésis sont du type  $H_4$  qui est attribuées aux mésopores intracrystallins en forme de bouteille d'encre formés par le traitement alcalin [9]. On remarque que l'air de la boucle d'hystérésis augmente pour la ZSM5-HM cela indique que la mésoporosité augmente d'une manière significative après l'introduction de TPAOH.



**Figure 4** : Les isothermes d'adsorption et de désorption de l'azote à 77K.

Les valeurs des surfaces spécifiques et les volumes des pores des différentes zéolithes sont représentées dans le tableau 1.

**Tableau 1** : Propriétés texturale des zéolithes préparées.

Echantillons	Cristallinité(%) <sup>a</sup>	Taille du Cristal (nm)	Si/Al <sup>b</sup>	S <sub>BET</sub> <sup>c</sup> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	S <sub>ext</sub> <sup>d</sup> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	V <sub>micro</sub> <sup>e</sup> (m <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	V <sub>meso</sub> <sup>f</sup> (m <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )
ZSM5-C	100	185,4	34	442	61	0,17	0,10
ZSM5-P	89	85,1	37	365	38	0,15	0,18
ZSM5-H	82	88,5	32	432	53	0,17	0,17
ZSM5-HM	79	92	28	403	56	0,15	0,25

<sup>a</sup> La cristallinité relative calculée par l'équation: (intensité du peak de l'échantillon)/ (intensité du peak de ZSM5-C) ×100%.

<sup>b</sup> Déterminé par ICP-OES.

<sup>c</sup> dérivée à partir du model BET.

<sup>d</sup> dérivée par t-plot.

<sup>e</sup> calculée par la méthode t-plot.

<sup>f</sup> calculé par le (volume total des pores –le volume des micropores).

D'après les résultats du tableau 1 on remarque qu'après le traitement alcalin de la ZSM5-P avec une solution de NaOH et de NaOH/TPAOH, la ZSM5-H et la ZSM5-HM présentent une surface équivalente BET plus élevée par rapport à la zéolithe parent (ZSM5-P), aussi le volume des mésopores passe de 0,18 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> pour la ZSM5-P à 0,25 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> pour ZSM5-HM ce qui indique la hiérarchisation de l'échantillon parent. L'augmentation de la surface externe pour échantillon hiérarchisé ZSM5-HM par rapport à la zéolithe parent de 38 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> à 56 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, indique également le développement d'une porosité secondaire.

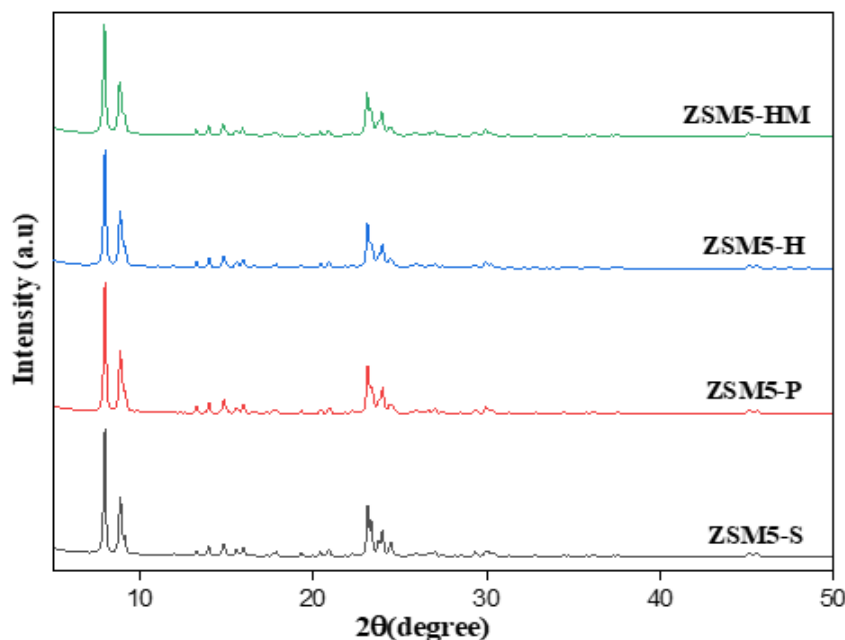
### III.1.2 Analyse ICP-OES

Les résultats obtenus avec l'analyse l'ICP-OES (tableau.1) montrent que le rapport Si/Al diminue de 37 pour la zéolithe parent à 32 après le traitement à NaOH seul et à 28 après le traitement avec (NaOH/TPAOH). Cela est en bon accord avec les résultats de la cristallinité relative, qui explique la destruction partielle de la structure de la zéolithe par l'extraction du silicium lors du traitement alcalin contrôlé.

### III.1.3 Diffraction des rayons X

Afin de déterminer la structure cristalline, des mesures de diffraction des rayons X ont été réalisés à l'aide d'un diffractomètre PANalytical Empyrean x-ray à fentes fixes en utilisant la raie  $K\alpha$  du cuivre ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ) sous une tension de 40 KV et une intensité de 30 mA. Les mesures ont été effectuées dans un domaine angulaire  $2\theta$  variant de 5 à 50 degrés par pas de  $0,02^\circ$  et avec un temps de comptage de 1,81 seconde par pas.

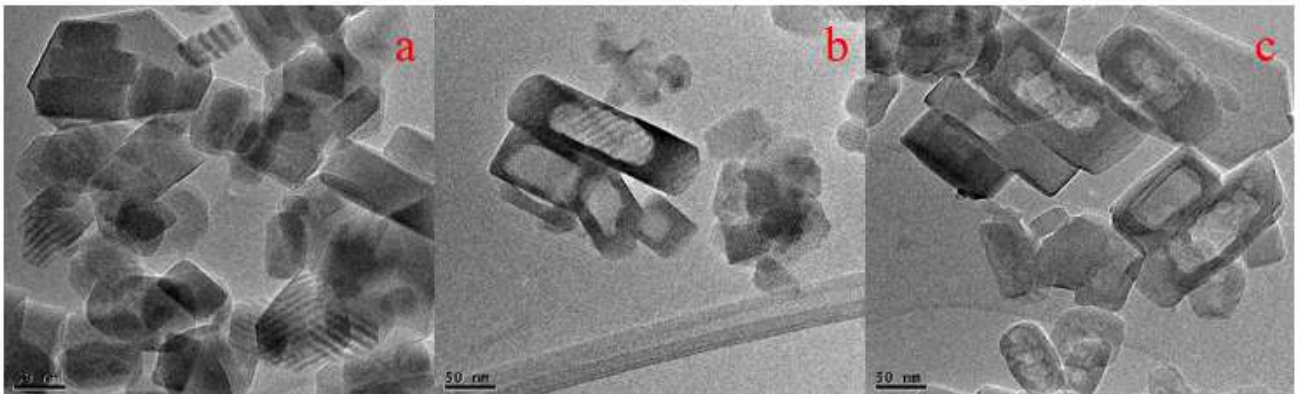
Les diffractogrammes de DRX des différentes zéolithes synthétisées sont représentés dans la figure 5, tous les échantillons présentaient cinq pics de diffraction caractéristique de la structure MFI (ZSM-5) [9] aux alentours de : 7.96, 8.90, 23.10, 23.31, 23.95. Les catalyseurs ZSM5-H et ZSM5-HM ne présentent aucun réarrangement cristallin, ce qui prouve que la structure cristalline de MFI après le traitement alcalin est conservée. Or une comparaison minutieuse de ces pics montre une légère diminution de la cristallinité relative de ces derniers comme le montre le tableau 1 elle passe de 100% pour la ZSM5-P à 92% et de 89% pour ZSM5-H et ZSM5-HM respectivement, ceci est probablement dû à la destruction partielle de la structure de la zéolithe pendant le processus de désilication.



**Figure 5** : Les profils de diffraction des rayons X des échantillons.

### III.1.4 Microscopie électronique en transmission

L'extraction du silicium lors du traitement alcalin développe une porosité secondaire dans la structure de la zéolithe. Pour observer ce changement, une analyse de la morphologie de surface a été réalisée par microscopie électronique en transmission. Les micrographies (MET) enregistrées sont représentées dans la figure 6. La figure 6.a correspondante à la zéolithe parent présente une morphologie de forme prismatique en forme de boîte. Après le traitement de cette dernière par le NaOH, on observe la formation de trou lumineux à l'intérieur du cristal de la zéolithe comme le montre la figure 6.b. Le traitement par NaOH a pu éliminer plus de Si à l'intérieur de la structure qu'à la surface, cela peut être expliqué par la présence d'aluminium en excès à la surface qui assure la protection de la surface par les tétraèdres  $AlO_4$ . D'après D. Fodor et al [10] la présence de Al à la surface en excès est due à l'utilisation des ions  $TPA^+$  pendant le processus de synthèse qui donne généralement lieu à un gradient de distribution de Al à la surface du cristal vers l'intérieur. Une faible distribution de Al à l'intérieur du cristal signifie une faible protection de Al de la sorte que le silicium interne se dissout pour former la structure creuse. L'ajout de TPAOH à la solution alcaline mène à la formation des mésopores dans la coquille des cristaux, tout en préservant la structure creuse de départ comme le montre la figure 6.c. L'ajout de TPAOH protège d'avantage la coquille du cristal et améliore la capacité de désilication ce qui a favorisé la formation des mésopores dans la coquille [11]. D'après T.fu et al [9] les mésopores formés à la surface permet la pénétration des cations  $TPA^+$  à l'intérieur du cristal, ces ions s'adsorbent sur la surface de ces mésopores et protège l'intérieur de la coquille pour produire de nouveau mésopores dans cette phase. Cette désilication contrôlée et orientée, conduit à la formation d'une coquille riche en mésopores.



**Figure 6 :** Les micrographes MET de ZSM5-P(a), ZSM5-H (b) et ZSM5-HM (c).

### III.2. Propriétés acides des zéolithes

Afin d'étudier l'influence de la morphologie sur les propriétés et la concentration des sites acides des groupes hydroxyles des zéolithes, nous avons réalisé une analyse par spectroscopie Py-IR. Egalement, des mesures TPD-NH<sub>3</sub> ont été effectuées pour vérifier comment la préparation des catalyseurs hybrides a affecté la distribution des sites acides des zéolithes.

Le tableau 2 représenté ci-dessous résume les valeurs des concentrations d'acidité totale et la distribution des sites acides des zéolithes et des catalyseurs hybrides obtenus par TPD-NH<sub>3</sub>.

Ainsi que les valeurs d'acidité de Lewis et Bronsted.

**Tableau 2 :** Propriétés acide des différents échantillons.

Echantillons	Distribution des sites acide <sup>a</sup> (μmol g <sup>-1</sup> )				Acidité <sup>b</sup> (μmol g <sup>-1</sup> )	
	Total	Faible	Moyen	Fort	Bronsted	Lewis
CZA	415	-	-	415.0	-	-
ZSM5-C	521	207.3	313.7	-	302	36
ZSM5-P	305	139.1	165.9	-	217	36
ZSM5-H	249	107.2	141.8	-	221	29
ZSM5-HM	468	225.6	242.4	-	276	43
CZA/ZSM5-C	616	174.2	221.2	220.6	-	-
CZA/ZSM5-P	807	199.7	414.2	193.3	-	-
CZA/ZSM5-H	511	125.3	174.1	211.6	-	-
CZA/ZSM5-HM	711	195.4	312.6	209.0	-	-

<sup>a</sup>Déterminé par NH<sub>3</sub>-TPD

<sup>b</sup>Déterminé par Py-IR

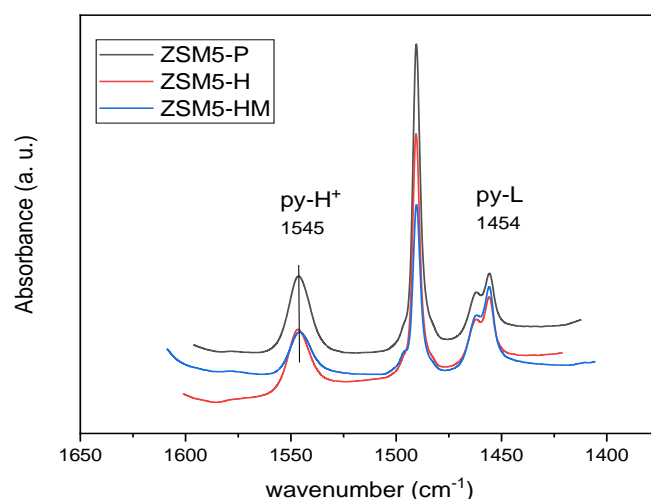
#### III.2.1. Thermo-désorption de la pyridine suivie par infrarouge

Les spectres infrarouges d'adsorption de la pyridine sur les zéolithes étudiées sont représentés dans la figure 7. Ces spectres IR ont été utilisés pour caractériser les sites acides de Bronsted et de Lewis.

D'après les spectres enregistrés sur la figure 7 on constate l'existence de trois bandes IR intenses aux voisinages de 1540, 1490 et 1450 cm<sup>-1</sup>. Le pic à environ 1540 cm<sup>-1</sup> correspond à la pyridine adsorbée sur les sites acides de Bronsted, tandis que le pic à 1450 cm<sup>-1</sup> est attribué à la pyridine adsorbée sur les sites acides de Lewis ; la bande autour de 1490 cm<sup>-1</sup> est due aux

vibrations de la pyridine liée au  $H^+$  qui implique les deux types de sites acides ci-dessus, et cette bande est caractéristique de l'acidité totale du matériau [14].

Les valeurs des concentrations de l'acidité de Lewis et de Bronsted sont résumées dans le tableau 2. Ces résultats montrent que le traitement alcalin de la zéolithe parent améliore l'acidité de Bronsted, tandis que l'acidité de Lewis diminue après le traitement à NaOH. Ceci est probablement dû à la désilication de la masse des cristaux qui conduit à la diminution du rapport Si/Al ainsi que l'acidité de Lewis. Par ailleurs, la ZSM5-HM présente une meilleure acidité de Lewis et de Bronsted cela est dû à la structure riche en mésopore qui donne lieu à des sites acides nouvellement développé [15].



**Figure. 7 :** Les spectres FTIR de la pyridine adsorbé sur les zéolithes.

### III.2.2. La désorption en température programmée d'ammoniac (TPD-NH<sub>3</sub>)

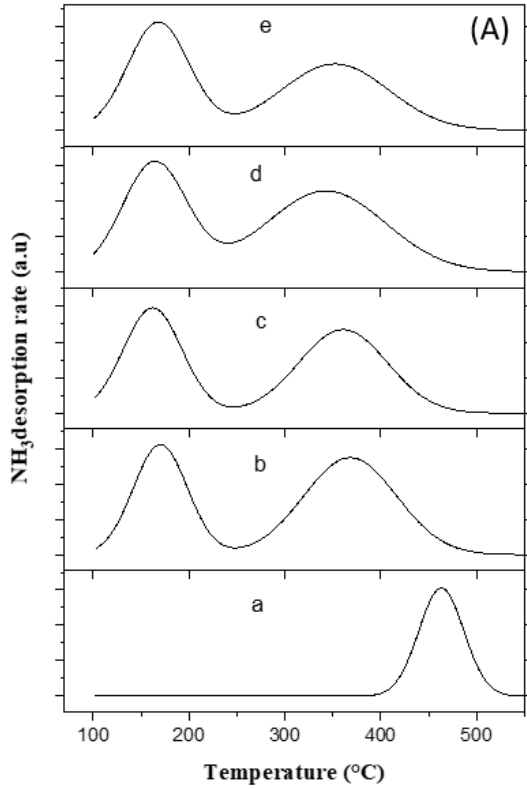
A partir du tableau 2 et la figure 8A on distingue que le catalyseur de synthèse de méthanol (CZA) est caractérisé par un seul type de sites acides dit sites acides fort correspondant à l'ammoniac désorbé à haute température à partir des sites fortement acides [16] avec une quantité de désorption de  $0,41 \text{ mmol.g}^{-1}$ . Par contre les zéolithes sont caractérisées par deux types de sites acides, les sites acides faibles correspondant à la désorption d'ammoniac faiblement lié, considéré d'une importance catalytique négligeable dans la réaction de déshydratation de méthanol mais capable d'influencer efficacement la mobilité des protons dans la zéolithe [17,18]; et les sites acides moyens correspondant à l'ammoniac désorbé des

sites acide de Bronsted des groupe silanol Si-OH, Al(OH)Si et les espèces aluminique extra-réseau [19,20].

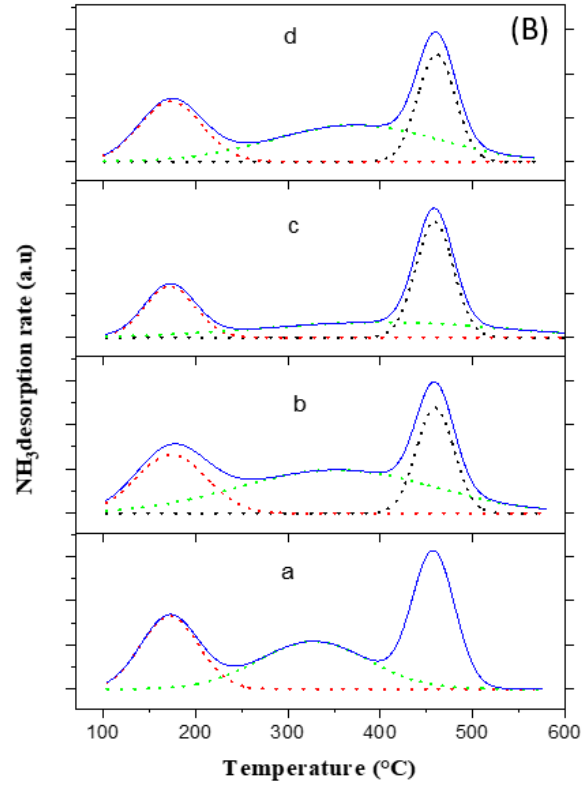
Les résultats résumés dans le tableau 2 montrent que la zéolithe ZSM5-P possède une acidité totale faible par rapport à la zéolithe commerciale. La diminution de l'acidité total de la ZSM5-H par rapport à la zéolithe parent est probablement dû à la destruction partiel de la structure qui conduit à la diminution des sites acides. Par ailleurs, l'acidité totale de la ZSM5-HM augmente cela est peut-être dû à l'augmentation de la teneur en Al dans cette zéolithe et aux mésopores nouvellement formé qui permettent une meilleure accessibilité aux sites acides profonds [19,21].

Après la combinaison du catalyseur CZA et les zéolithes on remarque qu'une acidité totale très élevée avec une population des sites acides moyens de près de 50% est obtenu avec le CZA/ZSM5-P contre une augmentation moins importante pour le CZA/ZSM5-C. La faible acidité obtenue avec l'hybride ZSM5-C peut être expliquée par la surface externe élevée de la zéolithe commerciale qui est de  $61 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  contre  $38 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  pour la ZSM5-P, une surface externe importante de la zéolite augmente l'interaction et l'échange des ions  $\text{Cu}^{2+}$  de CZA avec les groupes hydroxyle de la zéolithe qui entraine une désactivation partiel de ces matériaux [22].

Le CZA/ZSM5-H présente une acidité totale moins importante par rapport à la zéolithe parent ZSM5-P, qui présente une surface externe élevée. Par contre le CZA/ZSM5-HM a enregistré une acidité totale importante et une population de sites acides moyens plus élevée par rapport à la zéolithe commerciale, malgré sa surface externe élevée qui est de  $56 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ . Cela peut être dû à la structure mésoporeuse de la zéolithe ZSM5-HM qui diminue l'interaction entre la surface du CZA et les sites acides présents dans ces pores.



**Figure 8A:** Profils de désorption de  $\text{NH}_3$ : (a)CZA; (b)ZSM5-C; (c) ZSM5-P; (d) ZSM5-H and (e) ZSM5-HM



**Figure 8B:** Profils de désorption de  $\text{NH}_3$ : (a) CZA/ZSM5-C; (b) CZA/ZSM5-P; (c) CZA/ZSM5-H and (d) CZA/ZSM5-HM

#### IV. Activité catalytique

Afin d'étudier l'influence des propriétés de ces zéolithe nano-mésoporeuse sur leur l'activité catalytique dans la réaction de déshydrogénation de  $\text{CO}_2$ , des tests catalytiques ont été réalisés en utilisant des catalyseurs hybrides CZA/ZSM5 de rapport (0.33).

Les tests catalytiques ont été réalisés dans un réacteur en acier inoxydable à une température de  $225^\circ\text{C}$ , pression total de 3.0 MPa et un rapport de gaz ( $\text{H}_2/\text{CO}_2=3$ ). Avant chaque test, le catalyseur est réduit in-situ à  $400^\circ\text{C}$  pendant 30 min sous un flux d'hydrogène de  $30\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$  à la pression atmosphérique.

Les résultats des tests catalytiques obtenus sur des systèmes hybrides sont rapportés dans le tableau 3. Dans nos conditions opératoires, seuls le méthanol et le diméthyle éther sont observés.

**Tableau.3** : Conversion du CO<sub>2</sub> et sélectivités des produits avec les différents catalyseurs hybrides à (P=3.0MPa, T=225°C, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>).

Echantillon	TC <sub>CO2</sub> (mol/h/kgcz a)	S <sub>MeOH</sub> (%)	S <sub>DME</sub>	Vitesse (mol/h/kg)	
				MeOH	DME
<b>CZA</b>		100	-	-	-
<b>CZA/ZSM5-C</b>	11,8	26,5	73,5	3,1	4,3
<b>CZA/ZSM5-P</b>	15,4	24,3	75,6	3,7	5,8
<b>CZA/ZSM5-HM</b>	11,4	22,5	77,5	2,6	4,3

D'après ces résultats enregistrés dans le tableau 3 on constate que la conversion de CO<sub>2</sub> et la sélectivité en diméthyle éther sont influencées par la concentration et la distribution des sites acides ainsi que la nature de la zéolithe incorporée aux systèmes hybrides.

Dans le cas du catalyseur hybride CZA/ZSM5-P on constate une amélioration dans le taux de conversion de CO<sub>2</sub> par rapport à CZA/ZSM5-C suivi d'une amélioration de sélectivité en diméthyléther et de la vitesse de formation de diméthyléther au détriment de la formation du méthanol.

L'amélioration de la conversion de CO<sub>2</sub> observée sur le catalyseur hybride CZA/ZSM5-P est due à son acidité totale élevée, mais aussi à la taille nanométrique des cristaux de la zéolithe ZSM5-P. La taille nanométrique des cristaux de la zéolithe ZSM5-P permet une meilleure diffusion des produits entre ces cristaux, ce qui améliore la vitesse de formation du diméthyléther au détriment de la formation du méthanol ce qui implique l'augmentation du taux de conversion de CO<sub>2</sub>. Dans les conditions réactionnelles choisies, les résultats obtenus sont similaires à ceux relevés de la littérature [23,24]

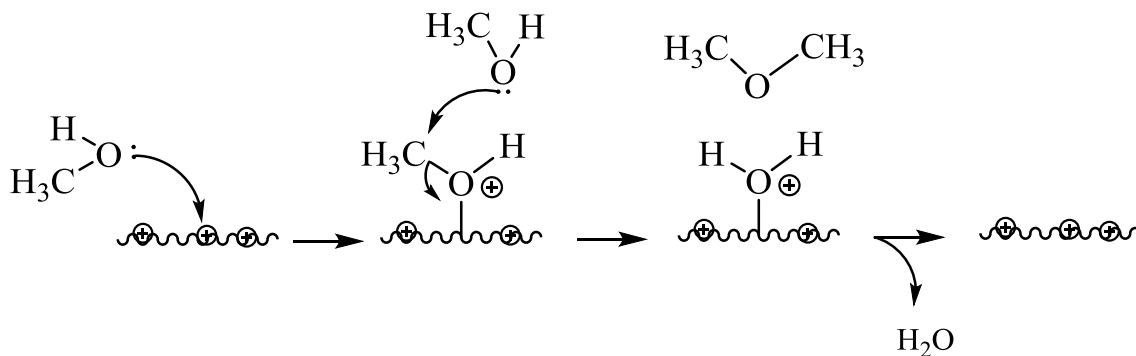
L'acidité de la zéolithe et la petite taille des cristaux améliorent la conversion de CO<sub>2</sub> et la sélectivité en diméthyléther. Aussi la distribution et la nature des sites acides ainsi que la nature des pores de la zéolithe incorporée dans le catalyseur hybride jouent un rôle important dans la sélectivité des produits.

D'après les résultats du tableau 3 on constate que la meilleure sélectivité est enregistrée avec le système CZA/ZSM5-HM, ceci est attribué à la bonne distribution des sites acides. En effet, les sites acides de ce système sont répartis d'une manière plus équilibrée par rapport au CZA/ZSM5-C.

La mésoporosité importante de la zéolithe ZSM5-HM, permet d'améliorer la sélectivité en diméthyléther. Les mésopores présents dans la ZSM5-HM facilitent l'accès aux sites acides les plus profonds d'où une déshydratation du méthanol en diméthyléther.

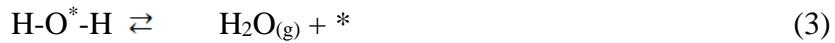
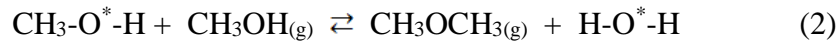
Il est vrai que la zéolithe mésoporeuse ZSM5-HM dans le système hybride n'améliore pas la conversion de CO<sub>2</sub> ni la vitesse de formation des produits en raison de ces sites actifs profond, par contre ces derniers permettent une meilleure sélectivité en diméthyléther.

Une bonne corrélation proportionnelle entre l'acidité de Lewis et la sélectivité du diméthyléther est observée. ZSM5-HM présente une acidité de Lewis la plus élevée, qui conduit à la plus grande sélectivité (77,5%) en diméthyléther. Par contre une faible sélectivité en diméthyléther est obtenue sur la zéolithe ZSM5-C (73,5%), qui est en bon accord avec son acidité de Lewis faible par rapport à la zéolithe mésoporeuse. Ces résultats sont en accord avec ceux rapporté par Manuel Weber-Stockbauer et al. [25], les sites acides de Lewis forts catalysent la formation de diméthyléther via le mécanisme d'Eley-Rideal dans lequel une molécule de méthanol adsorbée réagit avec une deuxième molécule du méthanol en phase gazeuse pour former le diméthyléther.



**Figure 9 :** Mécanisme de formation de diméthyle éther.

Cependant, l'augmentation observée de la sélectivité du diméthyléther avec l'augmentation des sites acides de Lewis en surface et du volume des mésopores suggère fortement que la formation du diméthyléther se produit principalement sur les sites acides de Lewis accessible via les mésopores profonds, bien que l'implication des sites acides de Bronsted soit également important [26,27].



**Figure 10 :** Mécanisme réactionnel élémentaire de la formation de diméthyle éther  
Sur un site acide de Lewis fort

## V. Conclusion

Dans ce chapitre, une zéolithe ZSM-5 creuse à l'échelle nanométrique avec une coquille riche en mésopores a été synthétisée avec succès par une méthode de traitement alcalin. La structure creuse a été formée par le traitement de la zéolithe nano-ZSM-5 avec une solution de NaOH. Ensuite, des mésopores ont été introduits dans la coquille de la zéolithe creuse par lixiviation à l'aide d'une solution NaOH / TPAOH. Cette zéolithe mésoporeuse creuse présentait un grand volume mésoporeux de  $0,25 \text{ m}^3\text{g}^{-1}$  et une forte acidité de Lewis.

Le catalyseur hybride obtenu à partir de la zéolithe nanométrique parent présente une meilleure conversion de  $\text{CO}_2$ , alors que Le catalyseur hybride obtenu à partir de la zéolithe mésoporeuse creuse et du CZA présente une excellente sélectivité du diméthyléther.

La petite taille des cristaux de la zéolithe ajoutée au système hybride améliore la conversion de  $\text{CO}_2$ , tandis que la concentration élevée de sites acides de Lewis dans la zéolithe et un volume mésoporeux important favorisent la formation du diméthyléther.

## Références

- [1] Y. Tao; H. Kanoh; L. Abrams; K. Kaneko. Mesopore-modified zeolites: preparation, characterization, and applications *Chem. Rev.* 2006 : 106, 896–910 .
- [2] A. García-Trenco; A. Vidal-Moya ; A. Martínez. Study of the interaction between components in hybrid CuZnAl/HZSM-5 catalysts and its impact in the syngas-to-DME reaction *Catal. Today.* 2012: 179, 43–51.
- [3] V.V. Ordonsky; M. Cai; V. Sushkevich; S. Moldovan; O. Ersen; C. Lancelot; V.Valtchev; A.Y. Khodakov. The role of external acid sites of ZSM-5 in deactivation of hybrid CuZnAl/ZSM-5 catalyst for direct dimethyl ether synthesis from syngas. *Appl. Catal. A Gen.* 2014: 486, 266–275
- [4]M. Migliori; A. Aloise ; E. Catizzone; G. Giordano. Kinetic Analysis of Methanol to Dimethyl Ether Reaction over H-MFI Catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014: 53, 14885–14891.
- [5] F. Frusteri; M. Migliori; C. Cannilla; L. Frusteri; E. Catizzone; A. Aloise; G. Giordano ; G. Bonura. Acidity control of zeolite functionality on activity and stability of hybrid catalysts during DME production via CO<sub>2</sub> hydrogenation. *J. CO<sub>2</sub> Util.* 2017: 18, 353–36.
- [6] A.A. Rownaghi; F.Rezaei; M. Stante; J. Hedlund. Selective dehydration of methanol to dimethyl ether on ZSM-5 nanocrystals. *Appl. Catal. B Environ.* 2012: 119–120, 56–61.
- [7] S. Fathi ; M. Sohrabi ; C. Falamaki. Improvement of HZSM-5 performance by alkaline treatments: Comparative catalytic study in the MTG reactions. *Fuel.* 2014: 116, 529–537 .
- [8] M. Rutkowska; D. Macina; N. Mirocha-Kubień; Z. Piwowarska; L. Chmielarz. Hierarchically structured ZSM-5 obtained by desilication as new catalyst for DME synthesis from methanol. *Appl. Catal. B Environ.* 2015: 174, 336-343.
- [9] Fu, T; Qi, R; Wang, X; Wan, W; Li, Z. Facile synthesis of nano-sized hollow ZSM-5 zeolites with rich mesopores in shell. *Microporous Mesoporous Mater.* 2017:250, 43-46.
- [10] D. Fodor; L. Pacosova; F. Krumeich; J.A. van Bokhoven. Facile synthesis of nano-sized hollow single crystal zeolites under mild conditions.*Chem. Commun.* 50.2014:76-78.
- [11] Fu, Tingjun; Wang, Yujie; Li, Zhong . Surface-Protection-Induced Controllable Restructuring of Pores and Acid Sites of the Nano-ZSM-5 Catalyst and Its Influence on the Catalytic Conversion of Methanol to Hydrocarbons. *Langmuir* 2020.
- [12]Y. Tao; H. Kanoh K. Kaneko. ZSM-5 monolith of uniform mesoporous channels. *J. Am. Chem. Soc.* 2003: 125, 6044-6045.
- [13] K. Sing; D. Everett; R. Haul; L. Moscou; R. Pierotti; J. Rouquerol; T. Siemieniewska. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity *Pure Appl. Chem.* 1985: 57, 603-619
- [14] D. J. Rosenberg, J. A. Anderson. On the environment of the active sites in phosphate modified silica-zirconia acid catalysts. *Catal. Lett.* 2004: 94, 109-113.

- [15] K. Sadowska, K. Góra-Marek, J. Datka. Hierarchic zeolites studied by IR spectroscopy: Acid properties of zeolite ZSM-5 desilicated with NaOH and NaOH/tetrabutylamine hydroxide. *Vib. Spectrosc.* 2012: 63, 418–425.
- [16] G. Bonura; M. Cordaro; C. Cannilla; A. Mezzapica; L. Spadaro; F. Arena; F. Frusteri. Catalytic behaviour of a bifunctional system for the one step synthesis of DME by CO<sub>2</sub> hydrogenation. *Catal. Today.* 2014: 228, 51-57
- [17] L. Rodriguez-Gonzalez; F. Hermes ; M. Bertmer ; E. Rodriguez-Castellon ; A. Jimenez-Lopez ; U. Simon. The acid properties of H-ZSM-5 as studied by NH<sub>3</sub>-TPD and <sup>27</sup>Al-MAS-NMR spectroscopy. *Appl. Catal. A.* 2007: 328, 174-182.
- [18] F. Frusteri; M. Migliori; C. Cannilla; L. Frusteri; E. Catizzone; A. Aloise; G. Giordano; G. Bonura. Direct CO<sub>2</sub>-to-DME hydrogenation reaction: New evidences of a superior behaviour of FER-based hybrid systems to obtain high DME yield. *J. of CO<sub>2</sub> Utilization.* 2017: 18, 353-361
- [19] V. V. Ordonsky; M. Cai; V. Sushkevich; S. Moldovan; O. Ersen; C. Lancelot; V. Valtchev; A.Y. Khodakov. The role of external acid sites of ZSM-5 in deactivation of hybrid CuZnAl/ZSM-5 catalyst for direct dimethyl ether synthesis from syngas. *Appl. Catal. A Gen.* 2014:486, 266–275
- [20] F. Frusteri, M. Cordaro, C. Cannilla, G. Bonura. Multifunctionality of Cu–ZnO–ZrO<sub>2</sub>/H-ZSM5 catalysts for the one-step CO<sub>2</sub>-to-DME hydrogenation reaction. *Appl. Catal. B Environ.* 2015: 162, 57-65.
- [21] A. García-Trenco; A. Vidal-Moya ; A. Martínez. Study of the interaction between components in hybrid CuZnAl/HZSM-5 catalysts and its impact in the syngas-to-DME reaction. *Catal. Today.* 2012: 179, 43-51.
- [22] A. García-Trenco; S. Valencia; A. Martínez. The impact of zeolite pore structure on the catalytic behaviour of CuZnAl/zeolite hybrid catalysts for the direct DME synthesis. *Appl. Catal. A Gen.* 2013: 468, 102-111
- [23] S. E. Park; S. S. Nam; M. J. Choi; K. W. Lee. Catalytic reduction of carbon dioxide. The effects of catalysts and reductants. *Ener. Conv. Manag.* 1995 : 36,573-576.
- [24] K. Sun ; W. Lu ; M. Wang ; X. Xu. Low-temperature synthesis of DME from CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> over Pd-modified CuO–ZnO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZrO<sub>2</sub>/HZSM-5 catalysts. *Catal. Com.* 2004: 5, 367-370.
- [25] M. Weber-Stockbauer, O.Y. Gutiérrez, R. Bermejo-Deval, J.A. Lercher. The role of weak Lewis acid sites for methanol thiolatio. *Catal. Sci. Tech.* 2019: 9, 255–520.
- [26] S.S. Akarmazyan, P. Panagiotopoulou, A. Kambolis, C. Papadopoulou, D.I. Kondarides. Methanol dehydration to dimethyl ether over Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Appl. Catal B: Environ.* 2014: 145, 136–148.
- [27] A.I. Osman, J.K. Abu-Dahrieh, D.W. Rooney, J. Thompson, S.A. Halawy, M.A. Mohamed. Surface hydrophobicity and acidity effect on alumina catalyst in catalytic methanol dehydration reaction. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2017 : 92, 2952–2962.

---

*Conclusion générale et  
perspectives*

---

Dans ce travail, nous avons étudié l'hydrogénation catalytique du CO<sub>2</sub> en méthanol sur le catalyseur oxyde et en diméthyléther sur des catalyseurs hybrides. Les résultats expérimentaux ont permis de mettre en évidence Les points suivants.

◆ Tous d'abord le travail a porté sur l'étude de synthèse du méthanol à partir de CO<sub>2</sub> sur le Catalyseur CuO-ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

-Les résultats obtenus ont démontrés que le rendement en méthanol est limité thermodynamiquement à haute température en favorisant la formation de CO. Le rendement maximum en méthanol est obtenu à 250°C avec une sélectivité de 50% . Par contre à 225°C une sélectivité de 100% en méthanol est enregistrée et aucune trace de CO n'est obtenue. Pour un meilleur rendement en méthanol le réacteur doit être chargé idéalement avec une masse de catalyseur comprise entre 0.1 et 0.2 g.

◆ Une deuxième étude a porté sur la synthèse de diméthyléther à partir de CO<sub>2</sub>. L'effet de disposition et de composition du catalyseur hybride a été étudié ; trois mélanges mécanique ont été réalisé (DL, DLS, MA), différentes compositions ont été aussi préparés en variant la masse de la zéolithe.

-Les tests de caractérisations TPR et TPD- NH<sub>3</sub> ont démontrés que la proximité des deux phases oxyde-zéolithe engendre des interactions dues à l'échange des protons de la zéolithe et les cations Cu<sup>2+</sup> et/ou Zn<sup>2+</sup> de l'oxyde. Cela affecte la distribution des sites acides du catalyseur hybride, ainsi que la déshydratation du méthanol en diméthyléther.

-Les résultats catalytiques ont montrés que la disposition en série (DL) du catalyseur hybride conduit au meilleur rendement en diméthyléther.

-Le meilleur rendement en diméthyléther est obtenu avec le catalyseur de composition de 0,5 ; alors qu'une productivité en diméthyléther par masse de catalyseur et par heure légèrement élevé par rapport aux autres compositions obtenue avec la composition de 0,33.

◆ Pour améliorer les performances catalytiques du catalyseur hybride nous avons opté à améliorer les performances de la zéolithe incorporé à ce système. Pour réaliser cette étude nous avons synthétisé une zéolithe nanométrique qui est considéré comme la zéolithe parent (ZSM5-P). Par la suite nous avons réalisé un traitement alcalin avec le NaOH sur la zéolithe parent afin de créer une structure creuse sur cette dernière, la zéolithe obtenu est

appelé (ZSM5-H). Enfin, une zéolithe mésoporeuse (ZSM5-HM) a été préparée par un traitement alcalin de la zéolithe ZSM5-H avec un mélange de NaOH et TPAOH.

L'effet des propriétés de ces zéolithes sur les performances catalytiques globales du catalyseur hybrides est étudié, les résultats expérimentaux nous ont permis de tirer les principales conclusions suivantes :

-L'analyse par la microscopie MET a confirmé la formation de la structure creuse après le premier traitement alcalin et la création des mésopores durant le second traitement.

-L'analyse BET a montré que l'augmentation du volume des mésopores passe de 0.18 pour la zéolithe parent à 0.25 pour la zéolithe creuse mésoporeuse.

- La surface BET et la surface externe de la zéolithe augmente après le traitement alcalin.

-Les propriétés acides des zéolithes et des catalyseurs hybrides ont été étudiés par spectroscopie IR-Py et par TPD-NH<sub>3</sub>.

-Les résultats de l'analyse IR-Py a montré que l'acidité de Lewis diminue après un premier traitement alcalin en raison de la destruction de la structure, au second traitement, l'acidité augmente, cela est dû aux sites acides nouvellement développés.

- L'analyse TPD-NH<sub>3</sub> de son côté a montré que l'acidité totale diminue après le premier traitement de la zéolithe parent puis augmente après la création des mésopores.

-La combinaison de ces zéolithes au catalyseur CZA ont conduits à une acidité totale plus élevé sur le catalyseur CZA/ZSM5-P en raison de la surface externe de la zéolithe inférieure qui diminue les interactions entre les deux phases actives. D'un autre coté le catalyseur CZA/ZSM5-HM présente une acidité totale élevée malgré la surface externe élevée de la zéolithe cela est due à sa structure mésoporeuse.

-Les résultats des tests catalytiques ont démontrés que la diminution de la taille des cristallites de la zéolithe ajoutée au système hybride améliore la conversion de CO<sub>2</sub>, tandis que la concentration élevée des sites acides de Lewis dans la zéolithe et un volume mésoporeux important favorisent la formation de diméthyléther.

### **Perspective**

Malgré les efforts et les progrès réalisés jusqu'à présent dans la réaction de synthèse de diméthyléther certains problèmes restent difficiles à résoudre. Parmi ces problèmes le taux de conversion de CO<sub>2</sub> et la sélectivité des sous-produits. Par conséquent, il est important de développer de nouveaux catalyseurs bifonctionnels hautement actifs et sélectifs. Les deux phases actives des catalyseurs bifonctionnels doivent être finement dispersés et maintenir un contact étroit pour avoir un degré élevé d'effet synergique ce qui facilite la formation du diméthyléther. En même temps, ces phases ne doivent pas interagir les unes avec les autres en raison de la désactivation du catalyseur. Les catalyseurs préparés par microémulsion ou par cœur-coquille peuvent s'avérer intéressants à étudier.

Aussi, une étude plus approfondie sur le suivi du mécanisme de formation de diméthyléther dans les sites actifs devra être menée.