

n° d'ordre : 40108

THESE de DOCTORAT

présentée à

L'Université des Sciences et Technologies de Lille

pour l'obtention du diplôme de

Doctorat de l'Université des Sciences et Technologies de Lille

“Molécules et Matière Condensée”

par

Xavier SECORDEL

ayant pour titre

Elaboration et étude structurale *in situ* de catalyseurs supportés à base de rhénium. Application à l'oxydation ménagée du méthanol en diméthoxyméthane.

Soutenue le 4 Novembre 2009 devant la commission d'examen composée de :

M. Eric Gaigneaux, professeur (UCL, Louvain) **Rapporteur**

M. Jean-Marc Millet, directeur de recherches CNRS (IRCE, Lyon) **Rapporteur**

Mme. Françoise Maugé, directrice de recherches CNRS (LCS, Caen) **Examinatrice**

M. Sébastien Royer, maître de conférences (LACCO, Poitiers) **Examineur**

Mme. Sylvia Turrell, professeur (LASIR, Lille) **Examinatrice**

M. Michel Fournier, professeur (UCCS, Lille) **Examineur (directeur de thèse)**

M. Mickaël Capron, maître de conférences (UCCS, Lille) **Examineur (co-encadrant)**

M. Sylvain Cristol, maître de conférences (UCCS, Lille) **Examineur (co-encadrant)**

Remerciements

Remerciements

Ce travail a été réalisé à l'Unité de Catalyse et de Chimie du Solide de l'Université des Sciences et Technologies de Lille. Je remercie le professeur Edmond Payen de m'y avoir accueilli.

J'exprime toute ma gratitude à Mickael Capron, Sylvain Cristol et au professeur Michel Fournier pour m'avoir encadré durant ces années. Je les remercie pour leur constante disponibilité et leur infinie patience.

J'exprime ma gratitude au professeur Eric Gaigneaux de l'Université de Louvain la Neuve ainsi qu'à monsieur Jean-Marc Millet, directeur de recherches CNRS à l'IRCE pour avoir accepté de rapporter ce travail. Je remercie également, madame Françoise Maugé, directrice de recherches CNRS au LCS, monsieur Sébastien Royer, maître de conférences au LACCO et madame le professeur Sylvia Turrell du LASIR, pour leur participation au jury en tant qu'examineurs.

Je remercie profondément Elise Berrier pour son implication dans ce travail ainsi que pour son soutien moral.

Je tiens à remercier Olivier Gardoll pour les analyses de ATG-AED et les TPD d'ammoniac et Gérard Cambien pour les analyses BJH et BET.

Mes remerciements s'adressent également à Marie-Angélique Languille, Martine Trentesaux, Anne-Sophie Mamède et Léon Gengembre qui ont apporté leur expertise au service des analyses XPS.

Je remercie vivement Régis Gauvin pour les nombreuses fois où il a accepté de me prêter son matériel et pour m'avoir facilité l'accès à sa boîte à gant.

Je remercie Michel Clément qui a contribué aux modifications réalisées sur la cellule Raman, Daniel Claeys et Arnaud Troupin pour la réalisation du « bâti *operando* ». Les compétences en électronique de David Kho m'ont été précieuses lorsque ces maudits régulateurs de température se déréglaient. Merci à Jeremy Maton d'avoir délogé tous les virus de mon ordinateur.

Remerciements

Je tiens à remercier les secrétaires de l'UCCS, Sophie Cornil, Noëlla Bremard et Barbara Declerck-Boulangier qui m'ont guidé dans les méandres de l'administration. Merci aussi à Mireille Chevalier pour l'impression des manuscrits.

Merci à tous les membres du laboratoire qui contribuent à l'ambiance chaleureuse qui y règne.

Je terminerai en remerciant mes « *collègues* » du bureau 109 avec qui j'ai partagé les bons et mauvais moments tout au long de ces années : Jean-Phi, Héline, Jérèm, Stéphane, Karim, Pierre... Merci pour les parties survoltées de COD ou de « Nagui », les soirées raclettes, les « mwahahahaha » au téléphone et toutes ces sortes de choses.

Sommaire

Chapitre I - Introduction Bibliographique	1
A. Le méthanol	3
A.1. Historique	3
A.2. Synthèse du méthanol	3
A.2.1. Synthèse du méthanol à partir de gaz naturel	3
A.2.2. Synthèse du méthanol à partir de charbon	5
A.2.3. Synthèse du méthanol à partir de la biomasse	5
A.2.4. Synthèse du méthanol à partir du dioxyde de carbone	5
A.2.5. Conclusion	6
A.3. Utilisation du méthanol	6
B. L'oxydation ménagée du méthanol	7
B.1. Présentation de la réaction	7
B.2. Les catalyseurs utilisés pour la réaction	9
B.2.1. Catalyseurs massiques	9
B.2.2. Catalyseurs supportés	9
B.3. Mécanisme de la réaction d'oxydation ménagée du méthanol	10
C. L'oxydation ménagée du méthanol en DMM	12
C.1. Généralités sur le DMM	12
C.2. Catalyseurs pour la conversion du méthanol en DMM	12
D. Les catalyseurs à base de rhénium	13
D.1. Activité en oxydation ménagée du méthanol en DMM	13
D.2. Structure des oxorhénates supportés	15
E. Conclusion finale	17
Références bibliographiques	19
Chapitre II - Techniques Expérimentales	25
A. Le montage expérimental	27
A.1. Descriptif du montage	27
A.1.1. Partie « alimentation »	28

A.1.2. Partie « réaction ».....	29
A.1.3. Partie « analyse ».....	30
A.2. Conditions d'un test catalytique	32
A.3. Analyse des réactifs et produits	33
A.3.1. Identification des réactifs et produits	33
A.3.2. Traitement des données	34
A.3.2.1. Conversion de méthanol	34
A.3.2.2. Sélectivités en produits de réaction	35
A.3.2.3. Rendements en produits de réaction.....	36
A.3.2.4. Bilan carbone.....	36
B. Techniques de caractérisation.....	37
B.1. Caractérisations structurales	37
B.1.1. Spectroscopie Raman	37
B.1.1.1. Principe	37
B.1.1.2. Spectroscopie Raman à excitation dans l'UV (spectroscopie Raman-UV)	39
B.1.1.3. Conditions expérimentales	40
B.1.2. Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS).....	41
B.1.2.1 Principe	41
B.1.2.2. Conditions expérimentales	42
B.1.3. Diffraction des rayons X (DRX)	43
B.1.4. Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES)	43
B.1.5. Thermodésorption de NH ₃ (Temperature Programmed Desorption : TPD).....	44
B.1.6. Analyse Thermo Gravimétrique couplée à l'Analyse Enthalpique Différentielle (ATG-AED).....	44
B.2. Caractérisations texturales	44
B.2.1. Surface spécifique et porosité.....	44
B.2.1.1. Principe	44
B.2.1.2. Classement des pores.....	45

B.2.1.3. Surface spécifique.....	47
B.2.1.4. Distribution de la taille des pores	48
B.2.1.5. Conditions expérimentales	50
Références bibliographiques	51
Chapitre III - Synthèses et Caractérisations.....	53
A. Méthodes de synthèse.....	55
A.1. Introduction	55
A.2. Synthèse par imprégnation à humidité naissante.....	56
A.3. Synthèse par mélange mécanique.....	57
B. Etude de catalyseurs Re/TiO ₂	58
B.1. Caractérisation des supports TiO ₂	58
B.1.1. Propriétés structurales.....	58
B.1.1.1. Spectroscopie Raman	59
B.1.1.2. Diffraction des rayons X (DRX)	59
B.1.2. Propriétés texturales	60
B.1.3. Conclusion	63
B.2. Caractérisation des catalyseurs Re/TiO ₂	64
B.2.1. Analyses ICP	64
B.2.2. Mesure de surface BET	65
B.2.3. Diffraction des rayons X (DRX)	65
B.2.4. Analyses ATG-AED.....	67
B.2.5. Spectroscopie Raman	70
B.2.5.1. Suivi de la synthèse de 6.9RKMM et 6.9RFMM	70
<i>B.2.5.1.1. Conditions expérimentales.....</i>	<i>70</i>
<i>B.2.5.1.2. Suivi de la synthèse de 6.9RKMM</i>	<i>70</i>
<i>B.2.5.1.3. Suivi de la synthèse de 6.9RFMM</i>	<i>72</i>
B.2.5.2. 6.9RKMM et 6.9RFMM remis à l'air après synthèse	74
<i>B.2.5.2.1. Région située entre 960 et 1010 cm⁻¹</i>	<i>75</i>
<i>B.2.5.2.2. Région située entre 700 et 960 cm⁻¹</i>	<i>75</i>

B.2.5.3. 6.9RKMM et 6.9RFMM déshydratés (traité 1 h à 350 °C sous He)	76
<i>B.2.5.3.1. Région située entre 960 et 1010 cm⁻¹</i>	77
<i>B.2.5.3.2. Région située entre 700 et 960 cm⁻¹</i>	77
<i>B.2.5.3.3. Région située entre 1010 et 1800 cm⁻¹</i>	78
B.2.5.4. Synthèse de 7.1RKAP et de 7.0RFAP	79
B.2.5.5. Conclusion	80
B.2.6. Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)	81
B.3. Conclusion	83
C. Etude des catalyseurs Re/Al ₂ O ₃	85
C.1. Synthèse et caractérisation des supports Al ₂ O ₃	85
C.1.1. Synthèse des alumines	85
C.1.2. Caractérisation des alumines	85
C.1.2.1. Diffraction des rayons X (DRX)	85
C.1.2.2. Mesure de surface BET	86
C.1.2.3. Mesure d'acidité par TPD de NH ₃	86
C.1.2.4. Conclusion	88
C.2. Caractérisation des catalyseurs Re/Al ₂ O ₃	89
C.2.1. Mesure de surface BET et analyse ICP	89
C.2.2. Diffraction des rayons X (DRX)	90
C.2.3. Mesure d'acidité par TPD de NH ₃	91
C.2.4. Etude par spectroscopie Raman de 16RA600	92
C.2.4.1. Etude par spectroscopie Raman-visible	92
C.2.4.2. Etude par spectroscopie Raman-UV	93
<i>C.2.4.2.1. Suivi de la synthèse de 16RA600</i>	93
<i>C.2.4.2.2. 16RA600 déshydraté (traité 1 h à 350 °C sous He)</i>	95
C.2.5. Etude par spectroscopie Raman de 0.7RA1200	96
C.2.5.1. Etude par spectroscopie Raman-visible	96
C.2.5.2. Etude par spectroscopie Raman-UV	97
C.2.6. Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)	99

C.2.7. Conclusion	101
D. Conclusion finale.....	101
Références Bibliographiques.....	102
Chapitre IV – Tests Catalytiques.....	105
A. Etude de l'activité catalytique du système Re/TiO ₂	107
A.1. Conditions opératoires	108
A.2. Activité catalytique des supports TiO ₂ -anatases	108
A.3. Activités catalytiques de 6.9RKMM et 6.9RFMM	110
A.3.1. Activité catalytique de 6.9RKMM	110
A.3.2. Activité catalytique de 6.9RFMM.....	112
A.3.3. Comparaison des activités de 6.9RKMM et de 6.9RFMM.....	114
A.4. Conclusion	115
B. Etude de l'activité catalytique du système Re/Al ₂ O ₃	116
B.1. Activité catalytique des supports Al ₂ O ₃	116
B.2. Influence de l'acidité du support sur l'activité catalytique du système Re/Al ₂ O ₃	119
B.2.1. Activité catalytique de 16RA600	121
B.2.2. Activité catalytique de 14.1RA800	122
B.2.3. Activité catalytique de 10.6RA1000	122
B.2.4. Activité catalytique de 0.7RA1200	123
B.3. Conclusion	123
C. Conclusion finale.....	124
Références bibliographiques.....	126
Chapitre V - Etude du Schéma Réactionnel	127
A. Conditions expérimentales	129
B. Comparaison de l'activité d'un catalyseur en cellule <i>operando</i> et en réacteur à lit fixe.....	131

C. Etude du comportement des catalyseurs 6.9RKMM et 6.9RFMM sous flux réactionnel	133
C.1. Etude par spectroscopie XPS « quasi <i>in situ</i> » de 6.9RKMM et 6.9RFMM	133
C.2. Etude du comportement catalytique de 6.9RKMM par spectroscopie Raman <i>operando</i>	135
C.2.1. Prétraitement sous He	135
C.2.2. Traitement sous mélange He/CH ₃ OH.....	136
C.2.3. Traitement sous mélange He/O ₂ /CH ₃ OH	138
C.3. Etude du comportement catalytique de 6.9RFMM par spectroscopie Raman <i>operando</i>	139
C.3.1. Prétraitement sous He	139
C.3.2. Traitement sous mélange He/CH ₃ OH.....	140
C.3.3. Traitement sous mélange He/O ₂ /CH ₃ OH	141
C.4. Conclusion	142
D. Etude du comportement des catalyseurs 16RA600 et 0.7RA1200 sous flux réactionnel.....	143
D.1. Etude par spectroscopie XPS « quasi <i>in situ</i> » de 16RA600 et 0.7RA1200	143
D.2. Etude du comportement catalytique de 16RA600 par spectroscopie Raman-UV <i>operando</i>	145
D.2.1. Prétraitement sous He.....	145
D.2.2. Traitement sous mélange He/CH ₃ OH	146
D.2.3. Traitement sous mélange He/O ₂ /CH ₃ OH	146
D.3. Etude du comportement catalytique de 0.7RA1200 par spectroscopie Raman-UV <i>operando</i>	147
D.3.1. Prétraitement sous He.....	147
D.3.2. Traitement sous He/CH ₃ OH	148
D.3.3. Traitement sous He/O ₂ /CH ₃ OH.....	149
D.4. Conclusion	149
E. Discussion	150
F. Conclusion finale	156
Conclusion Générale.....	159

Annexes	165
A. Exemples de chromatogrammes enregistrés avec le micro chromatographe SRA Agilent 3000	167
B. Dispersion des résultats	169
B.1. Reproductibilité d'un test catalytique.....	169
B.2. Reproductibilité de la préparation.....	170
C. Influence de la méthode de synthèse du catalyseur sur son activité en oxydation ménagée du méthanol.....	173

Chapitre I

-

Introduction Bibliographique

A. Le méthanol

A.1. Historique

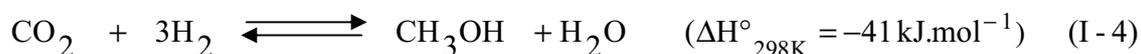
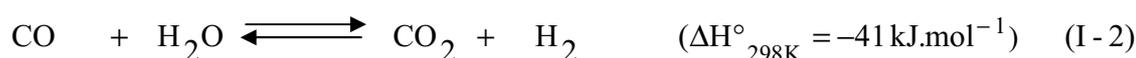
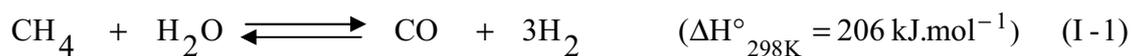
Le méthanol (alcool méthylique, carbinol, CH_3OH ...) est l'alcool le plus simple. Dans la nature, il est produit par certaines variétés de bactéries au métabolisme anaérobie. Les anciens égyptiens l'utilisaient, parmi de nombreuses autres substances, pour l'embaumement. Il était obtenu par pyrolyse du bois, d'où l'autre nom du méthanol : « alcool de bois ». Il a été isolé pour la première fois par Robert Boyle en 1661 et sa composition chimique déterminée en 1834 par les chimistes français Jean-Baptiste Dumas et Eugène Peligot. La présence de méthanol n'est pas exclusivement terrestre. En effet, en 2006, un nuage de méthanol large de 465 milliards de kilomètres aurait été détecté dans notre galaxie dans la région W3(OH) par des astronomes travaillant sur le réseau de télescopes MERLIN (Multi-Element Radio Linked Interferometer Network) au Jodrell Bank Observatory [1].

A.2. Synthèse du méthanol

La production mondiale de méthanol, qui est l'un des produits les plus utilisés dans l'industrie chimique, s'est élevée à 36 millions de tonnes en 2006 [2]. Le méthanol peut être synthétisé à partir d'hydrogène et de mono- ou di-oxyde de carbone. Les oxydes de carbones sont obtenus par transformation du méthane issu de sources riches en carbone comme le gaz naturel, le charbon ou la biomasse. Le dioxyde de carbone issu des effluents gazeux rejetés par les activités industrielles (cimenteries ou centrales électriques utilisant les énergies fossiles) peut également être utilisé comme réactif.

A.2.1. Synthèse du méthanol à partir du gaz naturel

Jusqu'en 1923, l'unique source de méthanol est la distillation du bois, mais le rendement en méthanol obtenu par cette méthode ne dépasse pas 2 % [3]. De nos jours, 75 % du méthanol est synthétisé *via* le méthane, composant principal du gaz naturel [4]. Le méthane est utilisé pour produire le gaz de synthèse (mélange $\text{CO}/\text{CO}_2/\text{H}_2$) par une méthode appelée vaporeformage (« steam methane reforming »). Le gaz de synthèse est ensuite employé pour la synthèse du méthanol. Les réactions qui interviennent sont les suivantes :



Le vaporéformage du méthane (Equation I-1) se déroule à haute température (800-1000 °C) et moyennes pressions (20-30 bars) en présence d'un catalyseur à base de nickel et aboutit à la formation d'hydrogène et de monoxyde de carbone avec un rapport H₂/CO égal à 3 [3]. La deuxième réaction, dite de « water gas shift », correspond à la conversion de monoxyde de carbone en dioxyde de carbone et en hydrogène. Elle permet d'ajuster le rapport H₂/CO du gaz de synthèse pour obtenir la stœchiométrie appropriée à la synthèse du méthanol qui nécessite un rapport H₂/CO égal à 2 (Equation I-3). Afin d'éliminer l'excès d'hydrogène, du dioxyde de carbone peut être injecté dans le réacteur de synthèse du méthanol. Le dioxyde de carbone réagit alors avec l'hydrogène pour former le méthanol selon l'Equation I-4. Cette méthode permet d'atteindre des sélectivités en méthanol supérieures à 99% [3]. Pour convertir le gaz de synthèse en méthanol, plusieurs industriels (ICI, Lurgi, Mitsubishi, Vulcan...) ont développé des procédés qui diffèrent les uns des autres principalement par le type de réacteur utilisé [4]. Le processus est généralement effectué à des températures comprises entre 200 et 350 °C et des pressions situées entre 50 et 250 bars. Les catalyseurs employés sont à base d'oxydes de cuivre, d'oxydes de zinc, d'oxydes de chromes et d'alumine [5, 6].

Le vaporéformage du méthane est une réaction endothermique ($\Delta H^\circ_{298\text{K}} = 206 \text{ kJ.mol}^{-1}$ [7]) et requiert un apport d'énergie important. Un autre désavantage est que ce procédé se déroule en deux étapes : préparation du gaz de synthèse à partir du méthane puis synthèse du méthanol à partir du gaz de synthèse. Afin de réduire les coûts de production, une synthèse en une seule étape par oxydation directe du méthane est envisageable (Equation I-5).



Cette réaction exothermique n'est, pour l'instant, pas transposable à l'échelle industrielle en raison du moins bon rendement en méthanol comparé à celui du procédé en deux étapes [3, 8, 9]. En effet, un des principaux problèmes de cette réaction est la haute réactivité des produits d'oxydation ménagée (méthanol, formaldéhyde et acide formique)

comparée à celle du méthane, aboutissant à la formation de dioxyde de carbone et d'eau, la combustion totale du méthane étant thermodynamiquement favorisée.

A.2.2. Synthèse du méthanol à partir de charbon

La production de méthanol à partir du charbon fait intervenir les mêmes réactions que celles décrites précédemment. Les réacteurs employés sont les mêmes que ceux utilisés pour le procédé de synthèse à partir de gaz naturel. Le gaz de synthèse issu du charbon est cependant moins riche en hydrogène.

A.2.3. Synthèse du méthanol à partir de la biomasse

Depuis le début des années 2000, la hausse du prix des produits d'origine fossile, la volonté de lutter contre le réchauffement climatique (protocole de Kyoto) et l'augmentation de la consommation énergétique ont conduit aux tentatives de valorisation des produits issus de la biomasse [10]. Ainsi, la synthèse de méthanol (biométhanol) à partir de gaz de synthèse issu de la biomasse (biogaz de synthèse) a été étudiée [11, 12]. La composition du biogaz de synthèse n'est souvent pas appropriée à la synthèse du méthanol. En effet, la synthèse de méthanol nécessite un gaz de synthèse de rapport H_2/CO égal à 2 or le biogaz de synthèse est trop riche en dioxyde de carbone et déficient en hydrogène. Même s'il est possible d'ajuster la composition du biogaz de synthèse, en ajoutant de l'hydrogène par exemple, le coût engendré par ce procédé le rend non viable industriellement.

A.2.4. Synthèse du méthanol à partir de dioxyde de carbone

Dans le but de lutter contre le réchauffement climatique, le méthanol peut être synthétisé par une réaction catalytique d'hydrogénation du dioxyde de carbone (Equation I-4) rejeté par les activités utilisant les énergies fossiles comme les centrales électriques ou les cimenteries. Les catalyseurs couramment étudiés pour cette réaction sont à base de cuivre et de zinc [13-15]. Contrairement aux procédés décrits précédemment, la mise en œuvre de cette réaction nécessite l'introduction d'hydrogène dans le réacteur. Si cette méthode paraît intéressante du point de vue de l'environnement, ce procédé est deux à trois fois plus onéreux que ceux utilisant le gaz naturel ou le charbon comme réactifs de départ.

A.2.5. Conclusion

Industriellement, la synthèse de méthanol se fait principalement à partir de méthane, ce procédé restant, pour l'instant, le moins coûteux. Ce procédé présente également un intérêt écologique. Le méthane extrait des gisements pétroliers est rarement exploité. En effet, les gisements sont souvent éloignés des complexes industriels, comme dans le cas où le site est localisé en pleine mer (gisement offshore). Les oléoducs ne sont pas adaptés au transport du gaz naturel et la liquéfaction du méthane pour le transport par bateau est une opération coûteuse. C'est pourquoi le méthane issu des gisements pétroliers est généralement rejeté dans l'atmosphère ou brûlé à l'air libre (torchage) [7]. Ces rejets de dioxyde de carbone et de méthane contribuent ainsi à l'effet de serre : le méthane possède un potentiel de réchauffement global (PRG) sur 20 ans 62 fois supérieur à celui du dioxyde de carbone [16]. Une étude menée dans le delta du Niger, où les puits de pétroles sont nombreux, a relié le ralentissement de la croissance des plantes cultivées à proximité des gisements à l'augmentation de température induite par le torchage [17]. Pour éviter ces impacts néfastes sur l'environnement, le méthane peut-être réinjecté dans le puit pour maintenir la pression de fond et faciliter la récupération du pétrole. Cependant, le produit n'est pas valorisé. La conversion du méthane en méthanol s'avère une option séduisante puisqu'elle évite le rejet dans l'atmosphère de gaz à effet de serre. Par ailleurs, le méthanol, liquide à température ambiante, est plus aisément transportable que le gaz naturel. Enfin, comme nous allons le voir, le méthanol est un produit à forte valeur ajoutée.

A.3. Utilisation du méthanol

Le méthanol peut être utilisé comme carburant sans modification majeure de la motorisation du véhicule. Il est alors mélangé à l'essence. Le ratio le plus couramment utilisé, notamment aux Etats-Unis, est un carburant à 85 % de méthanol et 15 % d'essence sans plomb (M85) [4, 18]. Le méthanol présente l'avantage de posséder un indice d'octane élevé (Research Octane Number : 107 et Motor Octane Number : 92) [19]. Comparé à l'essence, il présente une température d'ébullition plus basse, une vitesse de propagation de flamme plus rapide, une structure chimique plus simple. Tous ces facteurs font que, par rapport à l'essence seule, les émissions de monoxyde de carbone et d'hydrocarbures imbrûlés sont moins importantes avec l'utilisation d'un mélange méthanol/essence. Cependant, l'utilisation du méthanol n'est pas sans inconvénients. Ainsi, l'addition de ce produit peut augmenter les

émissions d'oxydes d'azote de 5-10 %, entraîner une perte de puissance du moteur ou le corroder [20].

Le méthanol est aussi utilisé dans certaines piles à combustible pour lesquelles de nombreuses applications devraient se développer à l'avenir, en particulier pour alimenter ordinateurs, voitures électriques... Il existe actuellement deux sortes de piles : les piles RMFC (Reformed Methanol Fuel Cell) [21] où le méthanol est réformé pour produire le dihydrogène qui alimente la pile et les piles DMFC (Direct Methanol Fuel Cell) [22] où le méthanol est directement oxydé dans le cœur de la pile.

Environ 70 % du méthanol produit dans le monde est utilisé comme réactif pour la synthèse de nombreux produits [4] : 35 % sert à la synthèse de formaldéhyde, 25 % pour la production de methyl ter-butyléther (MTBE, utilisé comme additif dans les essences afin d'augmenter leur indice d'octane [23]) et 9 % transformé en acide acétique *via* les procédés Cativa [24] ou Monsanto [25]. Le formaldéhyde et d'autres produits valorisables peuvent être obtenus par oxydation ménagée du méthanol.

B. L'oxydation ménagée du méthanol

B.1. Présentation de la réaction

Les chemins réactionnels de l'oxydation ménagée du méthanol sont schématisées sur la Figure I-1. Les réactions sont divisées en deux groupes : les réactions d'oxydation (flèches bleues) et les réactions de déshydratation/condensation (flèches rouge) [26].

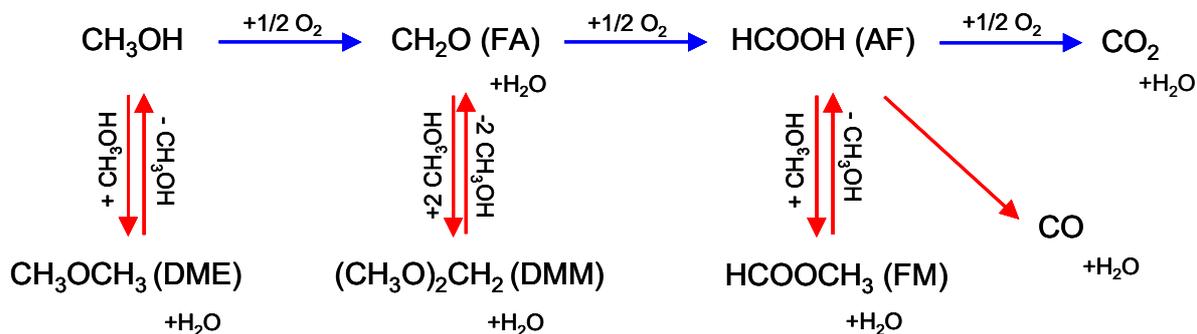


Figure I-1 : Chemins réactionnels de la réaction d'oxydation ménagée du méthanol [26].

Le diméthyléther (DME) est obtenu par déshydratation du méthanol. Les autres produits nécessitent au moins une réaction d'oxydation pour se former. Le formaldéhyde (FA), le diméthoxyméthane (DMM), le formiate de méthyle (FM) ainsi que l'acide formique (AF) sont des molécules à haute valeur ajoutée dont la production industrielle est stratégique. L'acide formique est, cependant, très rarement observé [27, 28]. La proportion des différents produits dépend de la température de réaction, du taux de conversion du méthanol, de la pression partielle des réactifs (oxygène et méthanol) ainsi que du type de catalyseur utilisé. En effet, les réactions d'oxydation sont catalysées par la fonction oxydante du catalyseur alors que les réactions de condensation sont favorisées par la présence de sites acides. De ce fait, la réaction de conversion du méthanol peut être utilisée comme une réaction modèle qui évalue les fonctions acides et oxydo-réductrices d'un catalyseur (Figure I-2). La formation de DME met en évidence le caractère acide du catalyseur tandis que la synthèse de FA ou d'oxydes de carbones est révélatrice du caractère oxydant du solide. La formation du DMM et du FM traduit le fait que le catalyseur possède les deux types de fonction : acide et rédox.

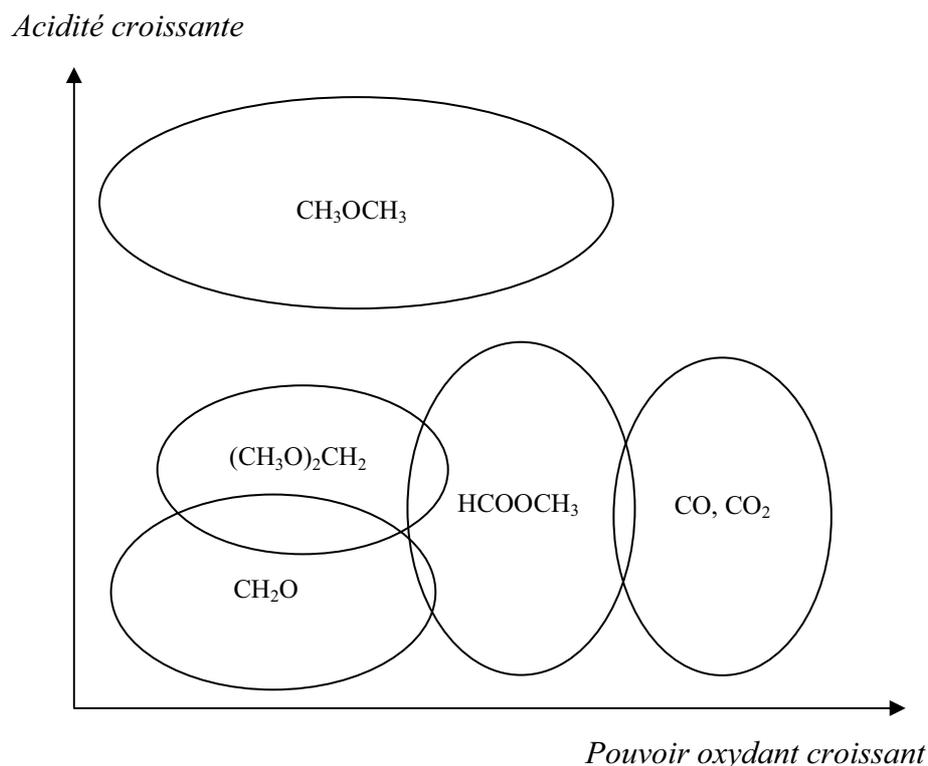


Figure I-2 : Produits obtenus lors de la réaction d'oxydation ménagée du méthanol selon les propriétés physico-chimiques du catalyseur [26].

B.2. Les catalyseurs utilisés pour la réaction

La catalyse hétérogène est un procédé couramment utilisé pour l'oxydation partielle du méthanol. Les catalyseurs hétérogènes sont des solides massiques ou supportés. Des exemples d'utilisation de ces catalyseurs sont rapportés ci-dessous.

B.2.1. Catalyseurs massiques

La production industrielle de formaldéhyde se fait par oxydation du méthanol par l'air en présence de catalyseurs massiques. Deux voies sont possibles : l'une utilise l'argent comme catalyseur en présence d'un mélange réactionnel riche en méthanol (36-40 %, procédé BASF) à environ 600 °C tandis que la seconde utilise un oxyde mixte de fer et de molybdène ($\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, MoO_3) avec un mélange réactionnel pauvre en méthanol (~ 8,5 %) à des températures inférieures à 400 °C [29, 30]. Le principal problème rencontré avec les oxydes mixtes Fe-Mo est la désactivation du catalyseur en raison de la sublimation de l'oxyde de molybdène. Pour remédier à ce problème un excès de molybdène est introduit dans la composition du catalyseur. Néanmoins, le remplacement du solide est nécessaire après une année d'utilisation [31]. Des études sont donc menées dans le but de remplacer ces catalyseurs. Des résultats prometteurs ont été obtenus avec des oxydes massiques à base de vanadium qui semblent très actifs pour la conversion du méthanol en formaldéhyde [32].

B.2.2. Catalyseurs supportés

Les catalyseurs supportés sont constitués d'un métal ou d'un oxyde de métal (métal noble ou de transition) dispersé sur un oxyde, le plus souvent de grande surface spécifique (TiO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 ...).

Les métaux supportés sont généralement utilisés pour la déshydrogénation oxydante du méthanol en formaldéhyde ($\text{Au}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ag}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [33]) ou pour la combustion totale du méthanol en CO_2 (Au/CeO_2 [34], $\text{Au}/\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Ag}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ et $\text{Cu}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ [35]).

Parmi la variété d'espèces oxo de métaux supportés rapportées dans la littérature, citons, parmi les plus courants, les catalyseurs à base d'oxomolybdates Mo_xO_y supportés sur TiO_2 [36] (sélectifs en FA), sur Al_2O_3 [37] (sélectif en DME et FA) ou sur SiO_2 [38] (sélectif en FA et FM). Sont également beaucoup étudiés les oxovanadates supportés pour l'oxydation de méthanol en FA principalement : sur TiO_2 [39], sur Al_2O_3 [40] ou encore sur SiO_2 et MCM-48 [41]. L'utilisation d'un support a été initialement mise en œuvre dans le but

d'augmenter la surface accessible de la phase active. En effet, le gain d'aire spécifique apporté par le support permet la création d'un plus grand nombre de sites actifs de surface. Par ailleurs, les catalyseurs supportés présentent souvent une meilleure résistance mécanique. Si, à l'origine, le support était considéré comme inerte, il a été montré, ces vingt dernières années, que l'activité et la sélectivité des espèces oxos des catalyseurs sont fortement influencées par les propriétés du support [42-45].

B.3. Mécanisme de la réaction d'oxydation ménagée du méthanol

Le mécanisme de l'oxydation ménagée du méthanol a été étudié sur divers catalyseurs : MoO₃ [46], catalyseurs à base de vanadium [47, 48]... Les études divergent sur le type d'intermédiaires impliqués dans la réaction. Cependant, tous les auteurs s'accordent sur le fait que la première étape de la réaction est la formation d'un groupement méthoxy par adsorption dissociative du méthanol à la surface du catalyseur sur un site formé par un cation métallique et un oxygène de surface [26]. La transformation de ces espèces dépend ensuite des propriétés redox et acide du catalyseur. Le DME se forme suite à une déshydratation bimoléculaire du méthanol sur un site acide (réaction entre un méthoxy et une molécule de méthanol adsorbée). Tous les autres produits nécessitent au moins une étape d'oxydation pour se former. Dans ce cas, il est admis que l'étape cinétiquement limitante est la rupture d'une liaison C-H des espèces méthoxy. La désorption de formaldéhyde se produit après déshydrogénation oxydante des groupes méthoxy. Si le formaldéhyde est fortement lié au support, il reste adsorbé sur le catalyseur [28, 49, 50] ou, selon d'autres auteurs, est transformé en dioxométhylène [48, 51]. Ces intermédiaires peuvent alors réagir avec une molécule de méthanol adsorbée ou avec un autre groupe méthoxy pour former un hémiméthylal lié au support (CH₃OCH₂-O) ou simplement adsorbé à la surface du catalyseur (CH₃OCH₂OH_{ads}). L'espèce hémiméthylal réagit alors avec une autre molécule de méthanol pour former le DMM. Si le catalyseur possède un fort caractère oxydant, le FM est formé par déshydrogénation oxydante de l'espèce hémiméthylal [52]. Le FM peut également être obtenu à la suite d'une réaction entre une espèce formiate (HCOO⁻) et une molécule de méthanol adsorbée [48]. Les formiates sont des intermédiaires formés suite à l'oxydation des espèces dioxométhylène ou suite à une dismutation de type Cannizzaro entre deux dioxométhylènes (dans ce dernier cas, un groupe méthoxy est également formé). Un catalyseur présentant uniquement un caractère oxydant fort formera préférentiellement des CO_x [26]. Le mécanisme

de la réaction d'oxydation ménagée avec les différents intermédiaires possibles est représenté Figure I-3.

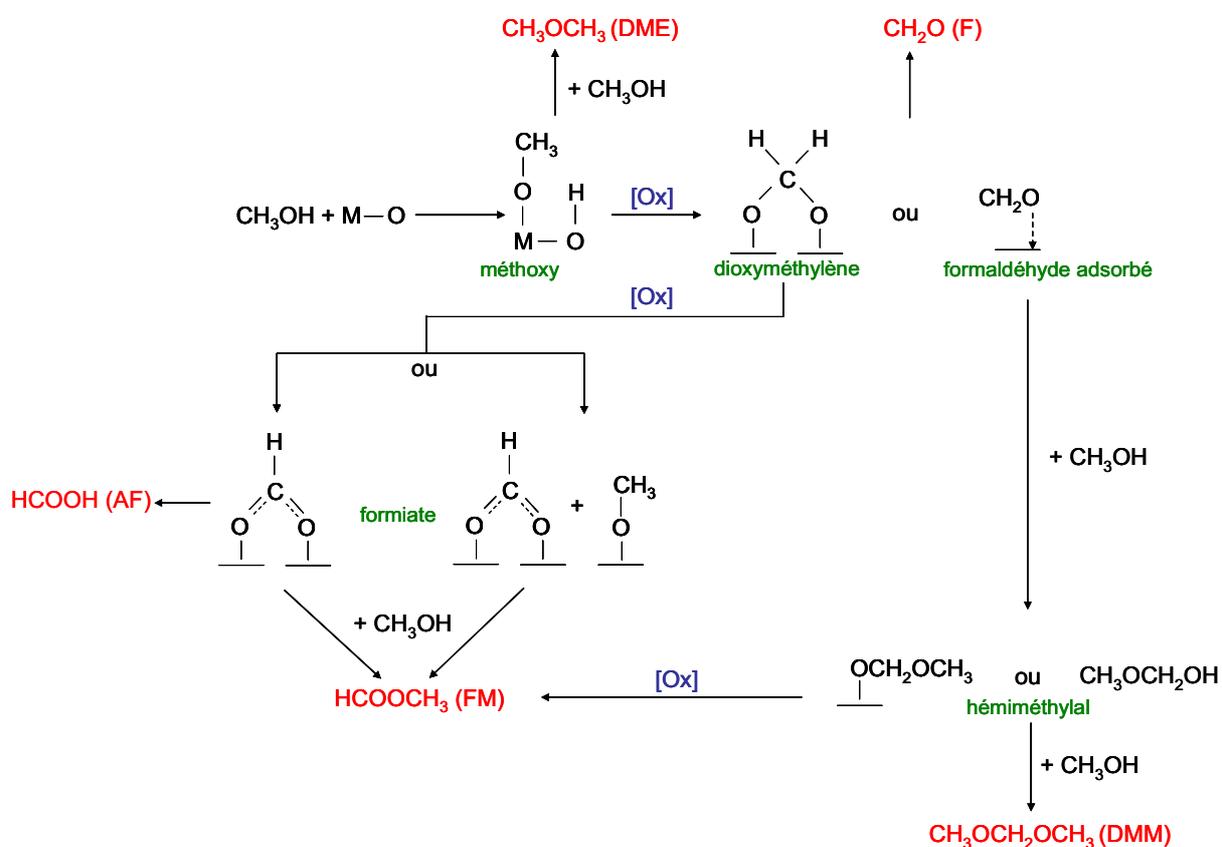


Figure I-3 : Mécanisme réactionnel de la formation des produits valorisables (DME, DMM, FA, FM, AF) issus de la réaction d'oxydation du méthanol [26, 47].

Nous nous sommes intéressés à la conversion du méthanol en DMM, produit qui nécessite, pour se former, un catalyseur possédant à la fois des propriétés redox et acide. D'un point de vue fondamental, l'étude de la réaction amenant à la formation de ce produit est donc intéressante à étudier. D'un point de vue industriel, le DMM est un produit à haute valeur ajoutée qui trouve des applications dans de nombreux domaines.

C. L'oxydation ménagée du méthanol en DMM

C.1. Généralités sur le DMM

Le DMM est un liquide incolore, hautement volatil (faible point d'ébullition : 42,3°C), de faible viscosité et possédant un bon pouvoir dissolvant. Ce composé est peu toxique pour l'environnement car il se dégrade facilement à l'air sans formation de polluants photochimiques ou de peroxydes [53].

Ce produit trouve de nombreuses applications. Il est utilisé comme solvant dans les industries pharmaceutiques et cosmétiques et comme réactif en synthèse organique (exemple : méthoxyméthylation d'alcools [54]) et synthèse de formaldéhyde à haute concentration [55]. Le reformage du DMM sur catalyseurs de formulation complexe (par exemple, CuZnO/Al₂O₃-NbP) est une voie efficace pour produire l'hydrogène des piles à combustibles [56, 57]. Le DMM peut également être utilisé pour embaumer et/ou conserver les cadavres en remplacement du formaldéhyde, car il présente l'avantage d'être beaucoup moins toxique pour le thanatopracteur [58].

Dans l'industrie, le diméthoxyméthane (DMM) est obtenu par réaction d'acétalisation du formaldéhyde avec du méthanol en présence d'un catalyseur acide [59, 60] en utilisant la méthode de distillation réactive décrite par Masamoto *et al.* [61]. La synthèse directe du DMM, par oxydation du méthanol, est étudiée dans l'optique de remplacer la méthode de synthèse actuellement utilisée dans l'industrie. En effet, la mise en place d'un procédé de synthèse directe réduirait les coûts de production de ce composé.

C.2. Catalyseurs pour la conversion du méthanol en DMM

L'oxydation ménagée du méthanol en DMM a été effectuée sur différents types de catalyseurs hétérogènes. Chaque étude a été réalisée dans des conditions expérimentales différentes (rapports CH₃OH/O₂, GHSV : Gaz Hour Space Velocity, température...). Nous nous contentons ici, de présenter les résultats en sélectivités ou productivités en DMM et en conversion de méthanol. Parmi tous les catalyseurs répertoriés, citons les catalyseurs acides massiques et supportés à base d'acide phosphomolybdique (H₃PMo₁₂O₄₀) [62-64]. Les études portant sur ce type de catalyseur ont montré que l'oxyde β-MoO₃ est la phase active responsable de la formation de DMM. Des sélectivités en DMM supérieures à 55 % à basse conversion (<20 %) ont ainsi été obtenues avec ces composés. Avec un oxyde massique V₂O₅,

une sélectivité en DMM d'environ 48 % à 15 % de conversion a été rapportée [47]. Liu *et al.* [43, 65] ont pu atteindre de hautes productivités en DMM avec des espèces actives polyoxométallates, à structure de Keggin de type $H_{3+n}V_nMo_{12-n}PO_{40}$ supportées et massiques. L'ajout de vanadium dans la structure de Keggin ($n = 1, 2$) permet d'atteindre des sélectivités en DMM supérieures à 58 % pour une conversion d'environ 68 % sur un système 9,2 % $H_4PVMo_{11}O_{40}$ supporté sur SiO_2 . Les mêmes auteurs ont étudié ensuite des catalyseurs supportés à base de ruthénium : RuO_2/TiO_2 , RuO_2/Al_2O_3 et $RuO_2/TiO_2-Al_2O_3$ [66]. Les performances de ces catalyseurs sont moindres que celles mesurées lors de leurs précédents travaux. Ainsi, une sélectivité en DMM d'environ 67 % pour une conversion de seulement 20 % est atteinte avec un catalyseur 4,4 % Ru/Al_2O_3 . Une sélectivité en DMM d'environ 76 % a été reportée par Shannon *et al.* [67] avec un solide de type Mo/MCM-41. Cependant la conversion de méthanol est inférieure à 1 %. Des études réalisées sur des oxydes de type V_2O_5/TiO_2 dopé au $Ti(SO_4)_2$. [68-71] font état de sélectivités en DMM de 83-92 % à 48-60 % de conversion de méthanol. Liu *et al.* [72] obtiennent de hautes conversion (72 %) et sélectivité (85 %) en dopant également avec $Ti(SO_4)_2$ un catalyseur $V_2O_5/V-Ce-Ti-O$. Des résultats similaires sont présentés par Royer *et al.* [73] avec un catalyseur amorphe de formule $Mo_{12}V_3W_{1.2}Cu_{1.2}Sb_{0.5}O_x$ qui permet d'atteindre une sélectivité d'environ 89 % à 63 % de conversion de méthanol. Ce catalyseur a été breveté par Dubois *et al.* [74]. De hautes sélectivités en DMM ont été également obtenues avec des catalyseurs à base de rhénium par l'équipe du professeur Iwasawa [75-79]. Les auteurs ont testés deux types de catalyseurs hétérogènes (supportés et massique) et ont obtenus des résultats différents selon le support et la structure utilisés. Ces résultats sont détaillés dans la partie suivante.

D. Les catalyseurs à base de rhénium

D.1. Activité en oxydation ménagée du méthanol en DMM

Avec un composé cristallin de formule $SbRe_2O_6$, une sélectivité de 92,5 % en DMM est obtenue mais la conversion est très faible (6,5 %) [75-77]. Les auteurs justifient les performances de ce composé par la présence de rhénium sous forme d'une espèce à valence mixte Re^{IV-V} reliée aux chaînes $Sb-O$. Il est certain que l'environnement chimique dans lequel se trouve le rhénium est prépondérant pour l'activité du catalyseur. En effet, les composés $Sb_4Re_2O_{13}$ et $SbReO_4 \cdot 2H_2O$ s'avèrent complètement inactifs pour l'oxydation du méthanol en DMM.

De meilleurs résultats, en termes de conversion de méthanol, sont obtenus avec une série d'oxorhénates déposés sur divers supports : TiO_2 , V_2O_5 , ZrO_2 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$... (à iso-charge en rhénium : 10 % en masse de Re). Ainsi, le maximum de sélectivité en DMM varie entre 60 % (Re/ SiO_2) et 90-94 % (Re/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Re/ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Re/ V_2O_5) pour des conversions de méthanol comprises entre 15 % (Re/ SiO_2 , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) et 60 % (Re/ TiO_2 -anatase) [78, 79]. Les auteurs se sont intéressés plus particulièrement au système Re/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et ont émis l'hypothèse, étayée par des études XPS et DRX, que sur ce catalyseur les oxorhénates sont sous forme de clusters $\text{Re}^{\text{VI-VII}}\text{O}_x$. L'équipe d'Iwasawa suggère que la capacité des oxorhénates à valence mixte (VII-VI) à se réduire en Re^{IV} combinée à leur propriété acide conduit à la formation du DMM. Cependant, la présence de rhénium sous forme de valence mixte ne semble pas obligatoire pour obtenir de bonnes sélectivités en DMM, comme l'attestent les résultats catalytiques de $\text{Re}^{\text{VI}}\text{O}_3$ massique (99 % de sélectivité en DMM et environ 12 % de conversion). Par ailleurs, les auteurs n'approfondissent pas l'étude du rôle du support qui paraît prépondérant dans les performances catalytiques. Ainsi, les auteurs n'expliquent pas pourquoi, lorsque le rhénium est déposé sur Sb_2O_3 ou Bi_2O_3 , aucune activité catalytique n'est détectée. De plus, en comparant deux catalyseurs de même aire spécifique ($5 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$), on s'aperçoit que, pour les mêmes sélectivités en DMM (environ 80 %), la conversion de méthanol est presque six fois plus élevée avec un catalyseur 10 % Re/ TiO_2 -rutile qu'avec un 10 % Re/ MoO_3 (respectivement 53,7 et 9,3 %). Kim *et al.* [45] suggèrent que l'activité des oxorhénates supportés dépend fortement du support et qu'elle augmente lorsque la réductibilité des oxorhénates augmente. La réductibilité des oxorhénates est reliée, par ces auteurs, à la force de la liaison $\text{Re}^{\text{VII}}\text{-O}$ -support. Ainsi, plus cette liaison est forte et moins les oxorhénates sont réductibles. Il aurait été intéressant d'essayer de relier l'activité des oxorhénates supportés à leurs structures sur les différents supports. Or, comme nous allons le voir ci-dessous, les techniques les plus appropriées à la caractérisation des oxorhénates supportés sont les spectroscopies Raman et Infrarouge (IR), techniques qui n'ont pas été utilisées par l'équipe d'Iwasawa.

D.2. Structure des oxorhénates supportés

La structure moléculaire des espèces oxos de métaux, à la surface d'un support, peut présenter différents groupes fonctionnels tels que M-O⁻, M-OH, M-O-M ou M=O avec M = métal [80]. Un des points délicats de l'identification structurale des espèces oxos de métaux supportés est la détermination du nombre de liaisons terminales M=O (configuration monoxo : une liaison terminale M=O, dioxo : deux liaisons terminales M=O, trioxo : trois liaisons terminales M=O). Les spectroscopies de vibration IR et Raman permettent, en principe, de lever cette incertitude [81, 82]. Elles ont donc été largement employées dans les différentes études portant sur la caractérisation des oxorhénates supportés. En solution aqueuse, la seule espèce oxorhénate stable dans toute la gamme de pH, quelle que soit la concentration en rhénium, est l'ion ReO_4^- [83]. Ainsi, lorsque le catalyseur est fortement hydraté, les oxorhénates possèdent la structure de l'ion ReO_4^- (symétrie T_d) indépendamment de la nature du support ou de la quantité de rhénium déposée en surface [45, 83-88].

Lorsque le catalyseur est soumis à un traitement thermique pour le déshydrater, les ions ReO_4^- interagissent, avec le support ou entre eux, et la structure des oxorhénates supportés change. Ainsi, à partir de résultats IR *in situ*, Olsthoorn *et al.* [89] et Nakamura *et al.* [90] proposent la présence de l'espèce Re_2O_7 à la surface de catalyseurs $\text{Re}_2\text{O}_7/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ lorsque la quantité en rhénium est importante (respectivement 23 et 17 % en masse de Re_2O_7). Cependant, Olsthoorn *et al.* n'ont analysé que les groupements hydroxyles de l'alumine et n'ont pas obtenu d'informations directes sur la structure des oxorhénates. Les informations collectées par Nakamura *et al.* sur les oxorhénates ne concernent que la région des nombres d'onde compris entre 850 et 1000 cm^{-1} du fait de la forte absorption de l'alumine en dessous de 850 cm^{-1} . En conséquence, les données recueillies sur la structure des oxorhénates sont incomplètes. Par ailleurs, Re_2O_7 est un composé très volatil et il est probable que, si ce composé est formé, il désorbe du support lors de la déshydratation par traitement thermique du catalyseur [87].

Partant de cette hypothèse, Hardcastle *et al.* [87] concluent à partir d'études Raman et XANES *in situ*, que les oxorhénates adsorbés sur $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sont présents sous forme de monomères isolés. Pour les basses teneurs en rhénium (1 % $\text{Re}/\text{Al}_2\text{O}_3$), ces monomères $[\text{ReO}_4]_{\text{ads}}$ sont de type trioxo (symétrie C_{3v}) possédant trois liaisons $\text{Re}=\text{O}$ et une liaison $\text{Re}-\text{O}-\text{Al}$ (Figure I-4-a).

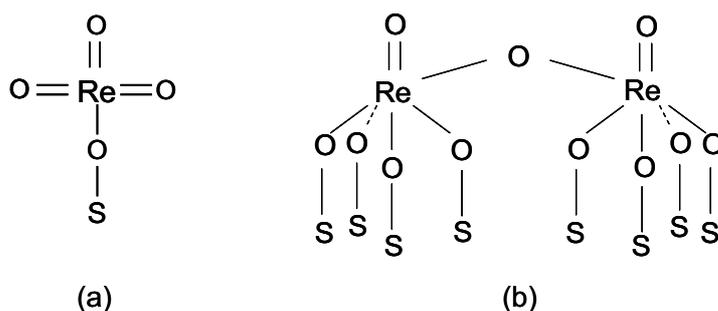


Figure I-4 : Oxorhénates adsorbés sur support (S). (a) monomère en configuration trioxo et (b) dimère formé de deux monoxos (à droite) [87, 94].

En comparant leurs spectres Raman avec des spectres de référence (NaReO_4 (symétrie S_4), ReO_3F (symétrie C_{3v}), ReF_3O_2 (symétrie C_{2v}), $\alpha\text{-Li}_6\text{ReO}_6$, Re_2O_7 ...), Vuurman *et al.* [83] rapportent que, quelle que soit la teneur en rhénium (de 1 à 16,9 % en masse de Re_2O_7), ce même type de monomère est présent sur $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, TiO_2 , SiO_2 et ZrO_2 . Ces auteurs concluent que, hormis pour le catalyseur Re/SiO_2 où une seule espèce trioxo est présente quelle que soit la teneur en rhénium, une seconde espèce de type trioxo est présente en plus de la première pour des hautes teneurs en rhénium sur $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, TiO_2 et ZrO_2 . Cette deuxième espèce se différencierait de la première par une plus faible liaison Re-O-support. J. C. Mol [91], sur la base d'analyses par spectroscopie Raman, confirme la présence de deux espèces, selon lui également de type trioxo, à haute teneur en rhénium sur $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

A partir de résultats obtenus par échange isotopique $\text{O}^{18}\text{-O}^{16}$ sur le système Re/SiO_2 , Lee *et al.* [92] confirment la présence d'espèces trioxos isolées sur ce catalyseur validant ainsi leurs propres conclusions déduites des analyses Raman, IR et UV-vis *in situ* [93]. En revanche, en utilisant la même technique, Weckhuysen *et al.* [94] remettent en cause la présence d'espèces trioxos sur le support ZrO_2 . Ainsi, ces auteurs montrent que les oxorhénates adsorbés sur ZrO_2 sont des polymères et présentent une structure de type monoxo (Figure I-4-b). S'appuyant sur l'étude de Weckhuysen *et al.* ainsi que sur leurs analyses par spectroscopie Raman, Chen *et al.* [84] émettent l'hypothèse de la présence de polymères à la surface du système 1 % $\text{Re}/\text{Ta}_2\text{O}_5$ déshydraté. Cependant, Ta_2O_5 est actif en Raman et présente une raie intense et large centrée vers 660 cm^{-1} qui peut masquer la présence d'éventuelles bandes d'élongations symétrique et antisymétrique du groupement Re-O-Re. Ces auteurs ont donc soustrait le spectre de Ta_2O_5 du spectre du catalyseur $\text{Re}/\text{Ta}_2\text{O}_5$. Les deux raies à 699 et 447 cm^{-1} qui apparaissent alors sur le spectre obtenu pourraient indiquer la présence d'une liaison Re-O-Re. Cependant, elles sont jugées, par les auteurs eux-mêmes, comme des artefacts créés par la soustraction du spectre du support. L'hypothèse de la

présence d'oxorhénates sous forme de polymères à la surface du support Ta₂O₅ reste donc encore à démontrer.

Des espèces de type perrhénates (ion ReO₄⁻ associé à un cation) peuvent également se former. Ainsi, sur un système 1 % Re₂O₇/MgO, seule une espèce de type Mg_x(ReO₄)_y est détectée par Kim *et al.* [45]. Ce composé se formerait en raison de la facilité de l'oxyde MgO à se solubiliser et à réagir avec l'ion ReO₄⁻ lors de l'étape d'imprégnation du support par la solution contenant le précurseur de rhénium. La présence de perrhénates d'aluminium de type Al-(O-ReO₃)₃ sur Re/γ-Al₂O₃ a été suggérée par Schekler-Nahama *et al.* [95] ainsi que par Okal *et al.* [96, 97]. Ces derniers auteurs s'appuient notamment sur des clichés MET obtenus sur un catalyseur 10,4 % Re/γ-Al₂O₃ déshydraté où apparaissent des particules noires de tailles inférieures au nanomètre. Cependant, les auteurs reconnaissent que ces particules pourraient aussi correspondre à des clusters de rhénium réduit sous l'influence du faisceau d'électron dans le microscope. Par spectroscopie UV-vis, sur un catalyseur 6,2 % Re₂O₇/SiO₂ calciné sous air, Edreva *et al.* [98] identifient la présence d'oxorhénates de type ReO_x.Re^{VII}O₄ contenant du Re^{VII} (symétrie T_d), du Re^{VI} et du Re^{IV}. Après analyse par spectroscopie UV-vis *ex situ*, une structure de formule ReO_x.Re^{VII}O₅ est présente sur le même catalyseur calciné sous gaz inerte. Stoyanova *et al.* [99] supposent également la présence de ce dernier composé sur leurs systèmes Re₂O₇/Al₂O₃ à 5 et 10 % en masse de Re₂O₇. Néanmoins, seule la spectroscopie UV-vis a été utilisée par Edreva *et al.* et Stoyanova *et al.* pour caractériser leurs systèmes.

E. Conclusion finale

Comme ce chapitre prétend le montrer, la structure des espèces oxorhénates supportées fait encore débat et semble fortement corrélée à la nature du support utilisé. De même, la raison pour laquelle les oxorhénates supportés sont actifs en oxydation du méthanol pour donner du DMM n'est pas claire. Ces catalyseurs, de formulation assez simple, mettent en cause, lors de la réaction d'oxydation du méthanol en DMM, un mécanisme complexe qui nécessite à la fois des propriétés acides et rédox. D'un point de vue fondamental, ce système apparaît donc intéressant à étudier.

Nous proposons, dans ce travail, de tenter de préciser la structure des oxorhénates sur deux supports différents, l'oxyde de titane TiO₂ et l'alumine Al₂O₃ et de déterminer l'influence du support et de la structure des oxorhénates présents en surface sur l'activité des catalyseurs en oxydation ménagée du méthanol. Pour cela, deux oxydes de TiO₂ sous forme

anatase mais possédant des propriétés texturales différentes (aire spécifique, volume poreux...) ont été utilisés. Nous avons également synthétisé des alumines de différentes morphologies et acidités (α , γ ...).

Les techniques d'analyse mises en œuvre pour caractériser les catalyseurs et leurs supports sont décrites dans le Chapitre II - Techniques Expérimentales. La description de la synthèse des catalyseurs ainsi que leurs caractérisations sont réunies dans le Chapitre III - Synthèses et Caractérisations. Les résultats catalytiques obtenus avec ces différents solides sont présentés dans le Chapitre IV - Tests Catalytiques. Enfin, dans le Chapitre V - Etude du Schéma Réactionnel, les résultats XPS « quasi *in situ* » et Raman *operando* sont analysés. Cette dernière technique permet, dans le même temps, d'observer la structure de la phase active d'un solide sous mélange réactionnel et de mesurer son activité catalytique [100]. Il sera dès lors envisageable de relier l'activité catalytique des oxorhénates à leur structure.

Références bibliographiques

- [1] L. Harvey-Smith, R. J. Cohen, *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, 371, 2006, 1550.
- [2] Société Française de Chimie, online publications, <http://www.sfc.fr/>.
- [3] G. A. Olah, A. Goepfert, G. K. Surya Prakash, *Beyond Oil and Gas : The Methanol Economy*, Wiley-VCH, 2006.
- [4] P. Galindo Cifre, O. Badr, *Energy Convers. Manage.*, 48, 2007, 519.
- [5] S. Lee, *Methanol Synthesis Technology*, CRC Press, 1990.
- [6] K. Weissermel, H. -J. Arpe, *Chimie Organique Industrielle*, De Boeck Université, 2000.
- [7] J. H. Lunsford, *Catal. Today*, 63, 2000, 165.
- [8] Q. Zhang, D. He, Q. Zhu, *J. Nat. Gas Chem.*, 12 (2), 2003, 81.
- [9] C. L. Rasmussen, P. Glarborg, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47, 2008, 6579.
- [10] J. Xuan, M. K. H. Leung, D. Y. C. Leung, M. Ni, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 13, 2009, 1301.
- [11] X. Yin, D.Y.C. Leung, J. Chang, J. Wang, Y. Fu, C. Wu, *Energy Fuels*, 19, 2005, 305.
- [12] A. Demirbas, *Energy Convers. Manage.*, 49, 2008, 2106.
- [13] F. Arena, G. Italiano, K. Barbera, G. Bonura, L. Spadaro, F. Frusteri, *Catal. Today*, 143, 2009, 80.
- [14] Y. Zhang, J. Fei, Y. Yu, X. Zheng, *J. Nat. Gas Chem.*, 16 (1), 2007, 12.
- [15] X. An, Y. Zuo, Q. Zhang, J. Wang, *Chin. J. Chem. Eng.*, 17 (1), 2009, 88.
- [16] T. J. Blasing, K. Hand, *Tellus*, 59B, 2007, 15.
- [17] E. Jasper Dung, L. S. Bombom, T. D. Agusomu, *GeoJournal*, 73, 2008, 297.
- [18] K. Y. Lee, *J. Hazard. Mater.*, 160, 2008, 94.
- [19] A. Bilgin, I. Sezer, *Energy Fuels*, 22, 2008, 2782.

- [20] W. Yanju, L. Shenghua, L. Hongsong, Y. Rui, L. Jie, W. Ying, *Energy Fuels*, 22, 2008, 1254.
- [21] *Fuel Cells Bull.*, 2006 (10), 2006, 3.
- [22] C. -C. Yang, Y. -J. Lee, *Thin Solid Films*, 517, 2009, 4735.
- [23] A. Bielanski, A. Lubanska, J. Pozniczek, A. Micek-Ilnicka, *Appl. Catal., A*, 256, 2003, 153.
- [24] G. J. Sunley, D. J. Watson, *Catal. Today*, 58, 2000, 293.
- [25] M. J. Howard, M. D. Jones, M. S. Roberts, S. A. Taylor, *Catal. Today*, 18, 1993, 325.
- [26] J. -M. Tatibouët, *Appl. Catal., A*, 148, 1997, 213.
- [27] E. Tronconi, A. S. Elmi, N. Ferlazzo, P. Forzatti, G. Busca, P. Tittarelli, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 26, 1987, 1269.
- [28] M. Ai, *J. Catal*, 54, 1978, 426.
- [29] M. Qian, M. A. Liauw, G. Emig, *Appl. Catal., A*, 238, 2003, 211.
- [30] A. P. V. Soares, M. F. Portela, A. Kienneman, *Catal. Rev.*, 47, 2004, 125.
- [31] A. Andersson, M. Hernelind, O. Augustsson, *Catal. Today*, 112, 2006, 40.
- [32] L. E. Briand, J. -M. Jehng, L. Cornaglia, A. M. Hirt, I. E. Wachs, *Catal. Today*, 78, 2003, 257.
- [33] M. J. Lippits, R. R. H. Boer Iwema, B. E. Nieuwenhuys, *Catal. Today*, 145, 2009, 27.
- [34] S. Scire, S. Minico, C. Crisafulli, C. Satriano, A. Pistone, *Appl. Catal., B*, 40, 2003, 43.
- [35] S. Scire, S. Minico, C. Crisafulli, S. Galvagno, *Catal. Comm.*, 2, 2001, 229.
- [36] K. Brückman, B. Grzybowska, M. Che, J. M. Tatibouët, *Appl. Catal., A*, 96, 1993, 279.
- [37] M. Brandhorst, S. Cristol, M. Capron, C. Dujardin, H. Vezin, G. Le bourdon, E. Payen, *Catal. Today*, 113, 2006, 34.
- [38] T. -J. Yang, J. H. Lunsford, *J. Catal.*, 103, 1987, 55.

- [39] L. Briand, L. Gambaro, H. Thomas, *J. Catal.*, 161, 1996, 839.
- [40] T. Kim, I. E. Wachs, *J. Catal.*, 255, 2008, 197.
- [41] M. Baltes, K. Cassiers, P. Van Der Voort, B. M. Weckhuysen, R. A. Schoonheydt, E. F. Vansant, *J. Catal.*, 197, 2001, 160.
- [42] B. M. Weckhuysen, D. E. Keller, *Catal. Today*, 78, 2003, 25.
- [43] H. Liu, E. Iglesia, *J. Catal.*, 223, 2004, 161.
- [44] L. J. Burcham, I. E. Wachs, *Catal. Today*, 49, 1999, 467.
- [45] D. S. Kim, I. E. Wachs, *J. Catal.*, 141, 1993, 419.
- [46] J. S. Chung, R. Miranda, C. O. Bennett, *J. Catal.*, 114, 1988, 398.
- [47] J. -M. Tatibouët, H. Lauron-Pernot, *J. Mol. Catal. A : Chem.*, 171, 2001, 205.
- [48] G. Busca, *Catal. Today*, 27, 1996, 457.
- [49] J. Edwards, J. Nicolaidis, M. B. Cutlip, C. O. Bennett, *J. Catal.*, 50, 1977, 24.
- [50] J. N. Allison, W. A. Goddard III, *J. Catal.*, 92, 1985, 127.
- [51] G. Busca, *J. Mol. Catal*, 50, 1989, 241.
- [52] J. Sambeth, A. Juan, L. Gambaro, H. Thomas, *J. Mol. Catal. A : Chem*, 118, 1997, 283.
- [53] Lambiotte and Cie, online publications, <http://www.lambiotte.com/>.
- [54] C. -H. Lin, M. -Y. Wan, Y. -M. Huang, *Catal. Lett.*, 87, 2003, 253.
- [55] J. Masamoto, T. Iwaisako, M. Chohno, M. Kawamura, J. Ohtake, K. Matsuzaki, *J. Appl. Polym. Sci.*, 50, 1993, 1299.
- [56] Y. Fu, J. Shen, *J. Catal.*, 248, 2007, 101.
- [57] Q. Sun, A. Auroux, J. Shen, *J. Catal.*, 244, 2006, 1.
- [58] J. L. Dubois, *World Pat.*, 2008/090294, 2008.
- [59] A. K. Kolah, S. M. Mahajani, M. M. Sharma, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, 1996, 3707.

- [60] S. Satoh, Y. Tanigawa, US Pat., 6379507, 2002.
- [61] J. Masamoto, K. Matsuzaki, J. Chem. Eng. Jpn., 27, 1994, 1.
- [62] M. Fournier, A. Aouissi, C. Rocchiccioli-Deltcheff, Chem. Comm., 1994, 307.
- [63] C. Rocchiccioli-Deltcheff, A. Aouissi, M. M. Bettahar, S. Launay, M. Fournier, J. Catal., 164, 1996, 16.
- [64] C. Rocchiccioli-Deltcheff, A. Aouissi, S. Launay, M. Fournier, J. Mol. Catal. A : Chem., 114, 1996, 331.
- [65] H. Liu, E. Iglesia, J. Phys. Chem. B, 107, 2003, 10840.
- [66] H. Liu, E. Iglesia, J. Phys. Chem. B, 109, 2005, 2155.
- [67] I. J. Shannon, T. Maschmeyer, R. D. Oldroyd, G. Sankar, J. M. Thomas, H. Pernot, J. -P. Balikdjian, M. Che, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 94, 1998, 1495.
- [68] Y. Fu, J. Shen, Chem. Comm., 2007, 2172.
- [69] Q. Sun, Y. Fu, J. Liu., A. Auroux, J. Shen, Appl. Catal., A, 334, 2008, 26.
- [70] J. Liu, Y. Fu, Q. Sun, J. Shen, Microporous Mesoporous Mater., 116, 2008, 614.
- [71] J. Liu, Q. Sun, Y. Fu, J. Shen, J. Colloid Interface Sci., 335, 2009, 216.
- [72] J. Liu, Q. Sun, Y. Fu, H. Zhao, A. Auroux J. Shen, Catal. Lett., 126, 2008, 155.
- [73] S. Royer, X. Sécordel, M. Brandhorst, F. Dumeignil, S. Cristol, C. Dujardin, M. Capron, E. Payen, J. -L. Dubois, Chem. Comm., 2008, 865.
- [74] J. -L. Dubois, M. Brandhorst, M. Capron, C. Dujardin, World Pat., 2007/034264, 2007.
- [75] Y. Yuan, H. Liu, H. Imoto, T. Shido, Y. Iwasawa, Chem. Lett., 29, 2000, 674.
- [76] Y. Yuan, H. Liu, H. Imoto, T. Shido, Y. Iwasawa, J. Catal., 195, 2000, 51.
- [77] Y. Iwasawa, Y. Yuan, T. Shido, N. Tamura, World Pat, 2001/021566, 2001.
- [78] Y. Yuan, T. Shido, Y. Iwasawa, Chem. Comm., 2000, 1421.

- [79] Y. Yuan, Y. Iwasawa, *J. Phys. Chem. B*, 106, 2002, 4441.
- [80] A. Davydov, *Molecular Spectroscopy of Oxide Catalyst Surfaces*; Wiley, 2003.
- [81] I. E. Wachs, *Catal. Today*, 27, 1996, 437.
- [82] G. Busca, *J. Raman Spectrosc.*, 33, 2002, 348.
- [83] M. A. Vuurman, D. J. Stufkens, A. Oskam, I. E. Wachs, *J. Mol. Catal.*, 76, 1992, 263.
- [84] Y. Chen, I. E. Wachs, *J. Catal.*, 217, 2003, 468.
- [85] G. Deo, I. E. Wachs, *J. Phys. Chem.*, 95, 1991, 5889.
- [86] L. Wang, W. K. Hall, *J. Catal.*, 82, 1983, 177.
- [87] F. D. Hardcastle, I. E. Wachs, J. A. Horsley, G. H. Via, *J. Mol. Catal*, 46, 1988, 15.
- [88] F. P. J. M. Kerkhof, J. A. Moulijn, R. Thomas, *J. Catal*, 56, 1979, 279.
- [89] A. A. Olsthoorn, C. Boelhouwer, *J. Catal.*, 44, 1976, 197.
- [90] R. Nakamura, F. Abe, E. Echigoya, *Chem. Lett.*, 10, 1981, 51.
- [91] J. C. Mol, *Catal. Today*, 51, 1999, 289.
- [92] E. L. Lee, I. E. Wachs, *J. Phys. Chem. C*, 112, 2008, 6487.
- [93] E. L. Lee, I. E. Wachs, *J. Phys. Chem. C*, 111, 2007, 14410.
- [94] B. M. Weckhuysen, J. -M. Jehng, I. E. Wachs, *J. Phys. Chem. B*, 104, 2000, 7382.
- [95] F. Schekler-Nahama, O. Clause, D. Commereuc, J. Saussey, *Appl. Catal., A*, 167, 1998, 247.
- [96] J. Okal, L. Kepinski, L. Krajczyk, M. Drozd, *J. Catal.*, 188, 1999, 140.
- [97] J. Okal, J. Baran, *J. Catal.*, 203, 2001, 466.
- [98] R. M. Edreva-Kardjieva, A. A. Andreev, *J. Catal.*, 97, 1986, 321.
- [99] M. Stoyanova, U. Rodemerck, U. Bentrup, U. Dingerdissen, D. Linke, R. -W. Mayer, H. G. J. Lansik Rotgerink, T. Tacke, *Appl. Catal., A*, 340, 2008, 242.

[100] M. A. Banares, Catal. Today, 100, 2005, 71.

Chapitre II

-

Techniques Expérimentales

A. Le montage expérimental

A.1. Descriptif du montage

Un schéma détaillé du montage expérimental est présenté Figure II-1. Il peut être divisé en trois parties : la partie « alimentation », la partie « réaction » et la partie « analyse ». Les trois parties sont détaillées ci-dessous. Toutes les lignes du montage sont en tubes inox 1/8 de pouce (3.2 mm) excepté l'entrée et la sortie du chromatographe qui sont de diamètre 1/16 de pouce (1.6 mm). Pendant un test catalytique, la température des lignes est maintenue à 75 °C au moyen de rubans chauffants (HORST GmbH 020702) enroulés autour des tubes afin d'éviter la condensation des produits dans le montage. La température est repérée à l'aide de thermocouples de type K connectés à des afficheurs de températures (WEST 8010+).

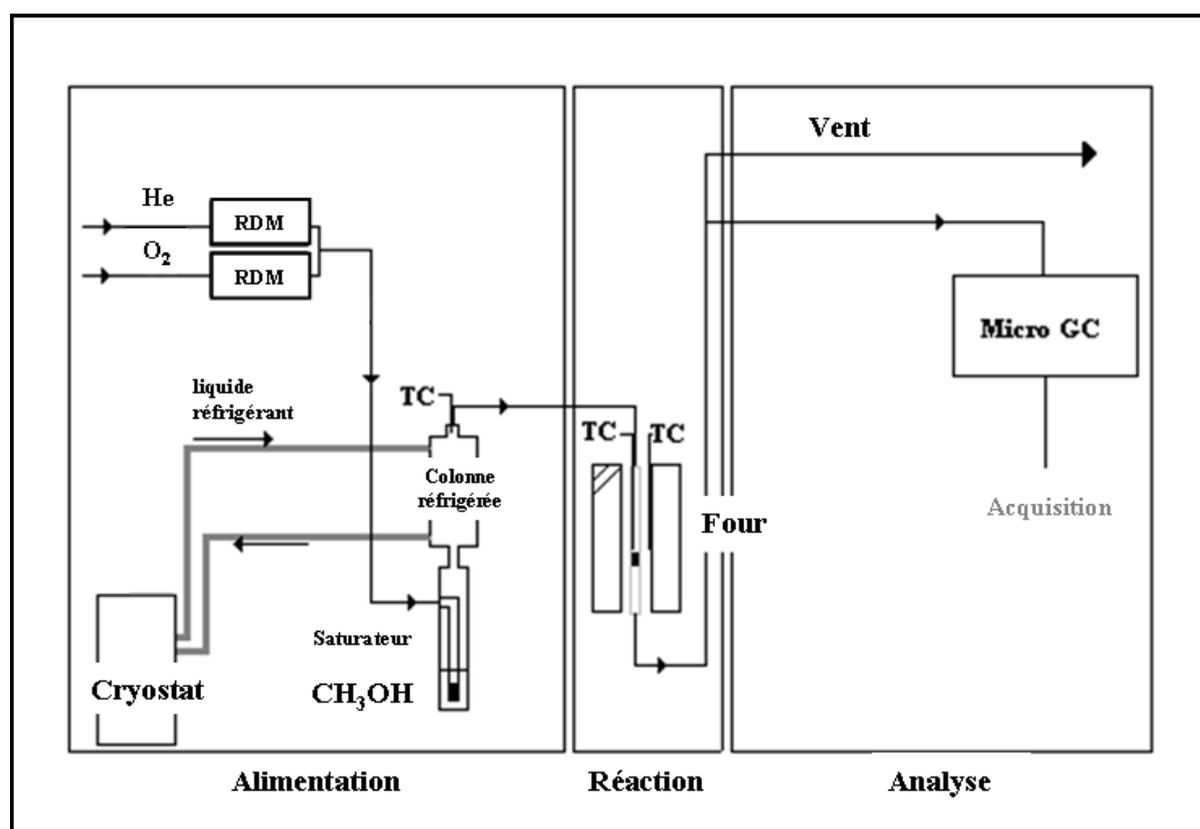


Figure II-1 : Schéma du montage expérimental.

A.1.1. Partie « alimentation »

L'alimentation des gaz se fait au moyen de deux régulateurs de débit massique (RDM, BROOKS 5850 TR) calibrés pour des flux d'hélium compris entre 0 et 150 NmL.min⁻¹ et des flux d'oxygène compris entre 0 et 30 NmL.min⁻¹. La notation « NmL » est l'abréviation de normomillilitre, c'est-à-dire un millilitre dans les conditions normales de température et de pression (température de 0 °C et pression de 1 atm). Le mélange d'hélium et d'oxygène circule ensuite dans un saturateur contenant le méthanol (Fluka, ≥ 99,8 %). La pression partielle de méthanol est contrôlée en régulant la température en tête de condenseur (colonne réfrigérée). Un bain réfrigéré (cryostat, VWR 1140s) relié au condenseur permet d'ajuster la température en tête de colonne. Un schéma du dispositif saturateur-condenseur est présenté Figure II-2.

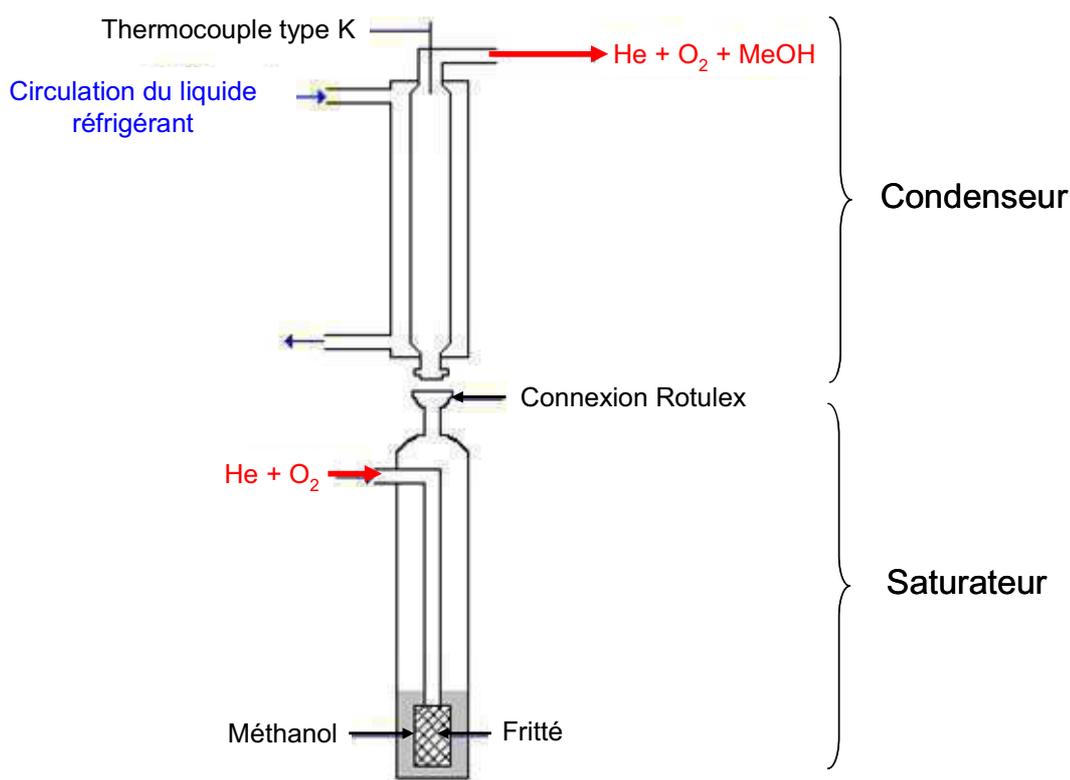


Figure II-2 : Schéma de la partie « alimentation » du montage réactionnel.

La température requise pour atteindre la pression partielle de méthanol désirée est calculée en utilisant la Relation II-1 obtenue par intégration de l'équation de Clapeyron [1].

$$\ln(P) = A + B/T + C\ln(T) + D.T^E \quad (\text{II-1})$$

avec T, température (K)

P, pression partielle du composé (Pa)

Les constantes A, B, C, D, E sont issues du programme « Component plus 2.0.0.4 », de Prosim S.A.

Pour le méthanol :

A = 81.769
B = -6876
C = -8.7078
D = 7.19 .10⁻⁶
E = 2

A.1.2. Partie « réaction »

En sortie de condenseur, le mélange gazeux est composé d'hélium, d'oxygène et de méthanol dans les concentrations désirées. Le mélange réactionnel passe alors dans le réacteur placé dans un four. Le schéma de la partie réactionnelle et les caractéristiques du réacteur sont présentés Figure II-3. Le catalyseur est mélangé à du carborundum (Prolabo, 250 μm) pour éviter la présence de point chaud et homogénéiser la température dans le lit catalytique. Le mélange est ensuite déposé sur un bouchon de laine de quartz placé au milieu du réacteur. Le réacteur est alors introduit dans le four dont la température est régulée par un contrôleur CAL 9400. La température du réacteur est repérée à l'aide d'un thermocouple de type K placé au niveau du lit catalytique afin d'évaluer la température du catalyseur en activité.

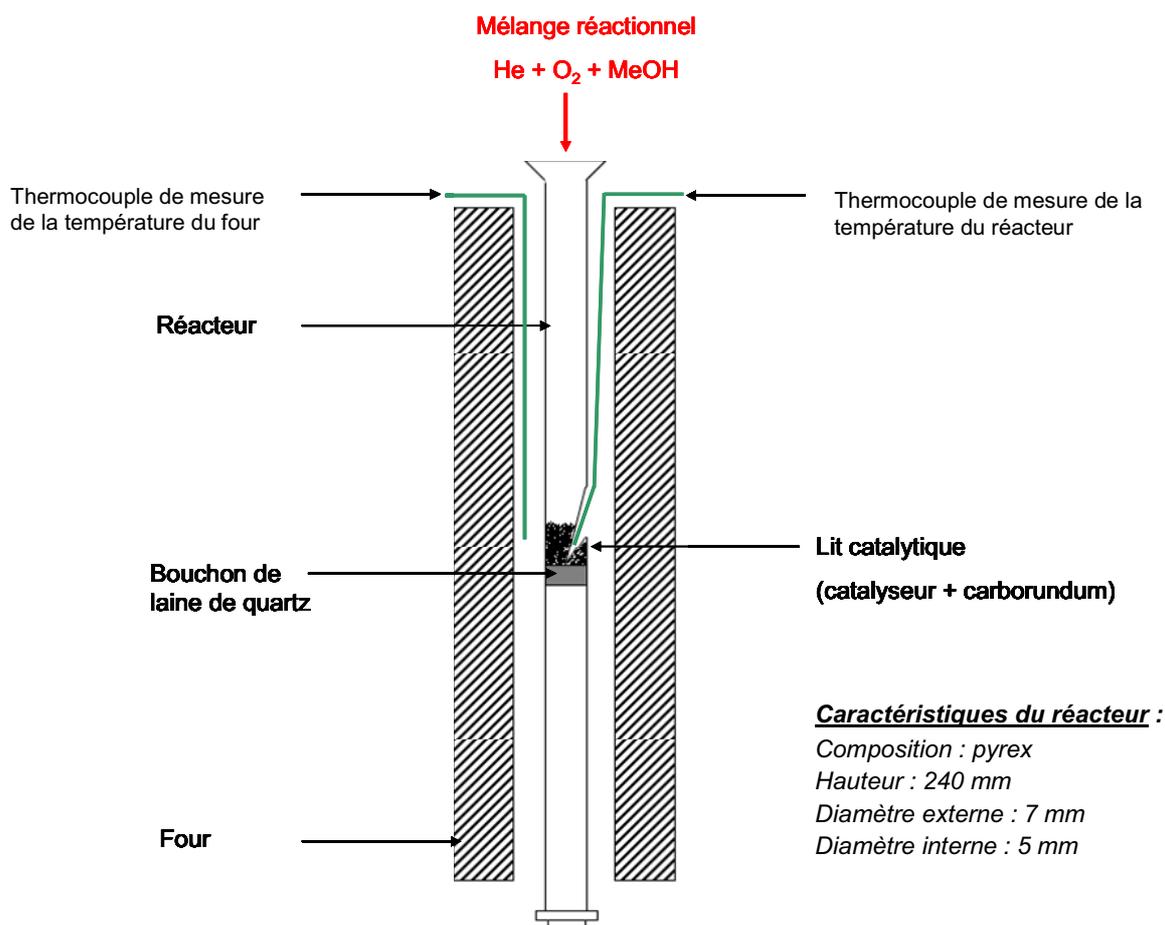


Figure II-3 : Schéma de la partie « réaction » du montage expérimental

A.1.3. Partie « analyse »

Les réactifs et produits sont analysés à l'aide d'un micro chromatographe phase gaz (SRA Agilent 3000) qui présente l'avantage de diminuer considérablement le temps d'analyse par rapport à un chromatographe en phase gazeuse (CPG) conventionnel. Le micro-chromatographe est composé de deux modules d'analyse équipés chacun d'un détecteur de type TCD (Thermal Conductivity Detector) comme le montre la Figure II-4. L'échantillon de gaz est introduit dans les injecteurs chauffés à 100 °C. Sur la voie A, les produits sont, en premier lieu, séparés par une précolonne de type Plot U chauffée à 100 °C. Les gaz permanents (O₂, CH₄, CO, N₂ dans notre cas) sortent alors sous la forme d'un pic composite et sont ensuite séparés sur le tamis moléculaire. Tous les autres composés (formaldéhyde, diméthyléther, méthanol, formiate de méthyle, diméthoxyméthane, CO₂, H₂O) sont « back flushed » : il se produit une inversion du sens du gaz vecteur (He), pendant quelques secondes,

qui redirige ces composés vers les évènements. Ce système a pour but d'éviter qu'ils ne restent bloqués sur le tamis entraînant une régénération trop fréquente de la colonne et sa dégradation irrémédiable. Le méthanol et les produits qui ne sont pas séparés sur le tamis moléculaire sont analysés sur la voie B équipée d'une colonne Plot U.

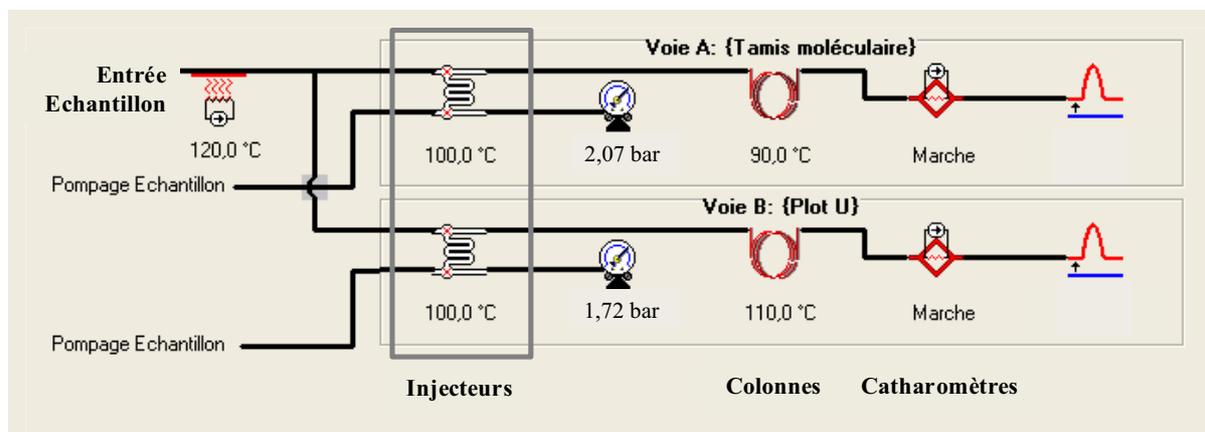


Figure II-4 : Schéma de montage du micro-chromatographe.

Les caractéristiques des colonnes du micro-chromatographe (SRA, Agilent) sont décrites dans le Tableau II-1.

Tableau II-1 : Caractéristiques des colonnes du micro-chromatographe (SRA, Agilent 3000).

Voie	Type de colonne	Epaisseur de la phase stationnaire (µm)	Diamètre interne (µm)	Longueur (m)
A	Précolonne (PlotU)	30,0	320,0	3,0
A	Tamis moléculaire	12,0	320,0	10,0
B	Plot U	30,0	320,0	8,0

Deux méthodes d'analyse des gaz ont été mises au point: une méthode pour l'analyse du mélange CH₃OH/O₂/He entrant dans le réacteur et une seconde pour l'analyse du mélange gazeux en sortie de réacteur. Les conditions d'analyse des deux méthodes sont réunies dans le Tableau II-2.

Tableau II-2 : Conditions d'analyse du mélange réactionnel et du mélange en sortie de réacteur.

Type de colonne	Analyse du mélange réactionnel		Analyse du mélange en sortie de réacteur	
	Tamis moléculaire	Plot U	Tamis moléculaire	Plot U
Température de la colonne (°C)	90	110	90	110
Pression de la colonne (bar)	2,07	1,72	2,07	1,72
Durée d'analyse (s)	180	1020	1020	1020
Durée de back flush (s)	8,0	-	8,0	-

A.2. Conditions d'un test catalytique

Pour la majorité des expériences, les performances catalytiques des solides ont été évaluées dans une gamme de température de 150 à 300 °C et dans les conditions suivantes : GHSV = 26000 mL.h⁻¹.g_{cat}⁻¹ (GHSV : Gaz Hour Space Velocity) et un mélange réactionnel He/O₂/CH₃OH = 77/15,5/7.5 (%mol) à 1 atm, ce qui correspond à des débits de 25 NmL.min⁻¹ d'hélium, 5 NmL.min⁻¹ d'oxygène et 2.43 NmL.min⁻¹ de méthanol. Pour atteindre 7,5 %mol de méthanol dans le mélange réactionnel, la température en tête de condenseur a été maintenue à 11,0 °C (± 0,1 °C). Une masse de catalyseur proche de 75 mg (± 0,1 mg) est pesée précisément, puis mélangée à 150 mg de carborundum. Le mélange est placé au milieu du réacteur sur un bouchon de laine de quartz. En début de test, le catalyseur est activé à 350 °C pendant 1 h (montée à 5 °C/min) sous un flux de 30 mL.min⁻¹ d'hélium. Cette opération se fait généralement le soir. La température du four redescend alors à 25 °C durant la nuit, toujours sous flux d'hélium. Le lendemain matin, la température du four est portée, sous hélium, à 150 °C. A cette température, le mélange réactionnel He/O₂/CH₃OH est introduit dans le réacteur. Le profil de température typique d'un test catalytique est représenté sur la Figure II-5.

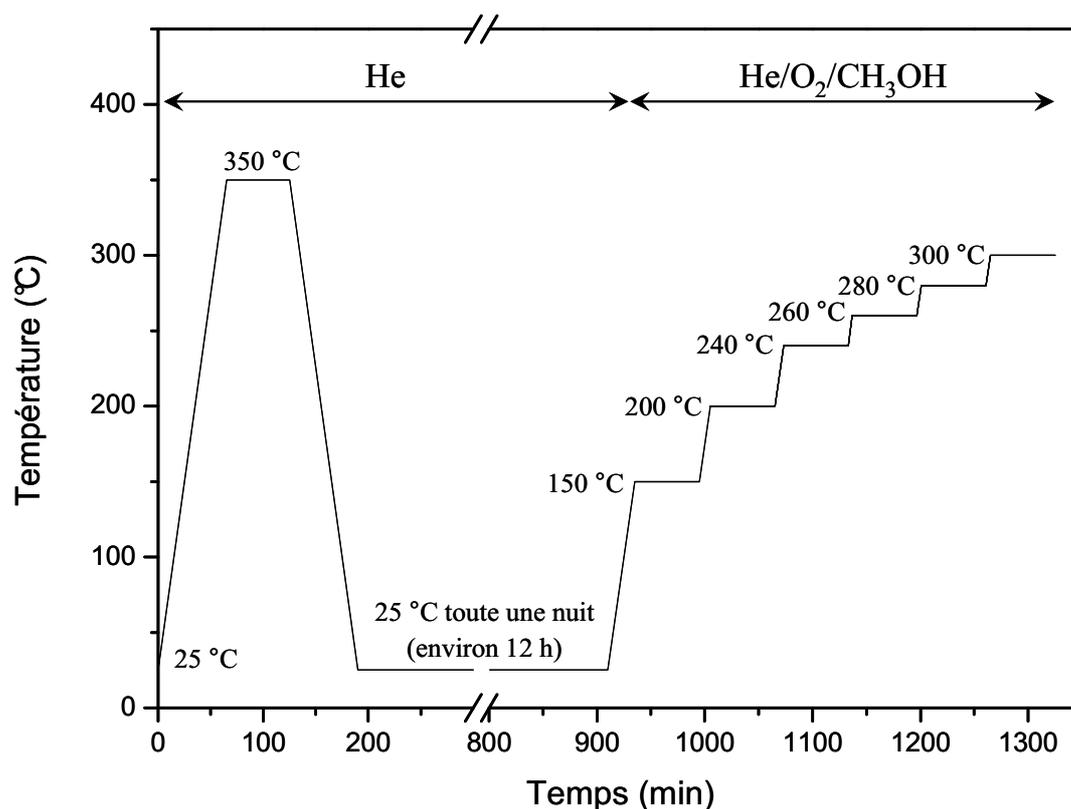


Figure II-5 : Profil de température d'un test catalytique.

Sous flux réactionnel, le premier échantillonnage de gaz est injecté dans le chromatographe après 20 minutes de stabilisation à chaque palier de température. Le changement de température se fait lorsque l'état stationnaire est atteint, ce qui nécessite généralement au moins trois prélèvements de mélange gazeux espacés de 20 minutes.

A.3. Analyse des réactifs et produits

A.3.1. Identification des réactifs et produits

Les temps de rétention des différents composés analysés sur les deux colonnes du micro chromatographe (microGC) sont réunis Tableau II-3. Tous les composés présentés dans ce tableau ont été étalonnés excepté l'hydrogène. La conductivité thermique de l'hydrogène ($0,181 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à $298,2 \text{ K}$) est trop proche de celle de l'hélium qui est le gaz vecteur ($0,152 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à $298,2 \text{ K}$) [2]. Ceci entraîne que, sur les chromatogrammes, le pic correspondant à l'hydrogène est de très faible intensité même lorsque ce composé est présent en grande quantité. Pour cette raison, la quantification de l'hydrogène n'a pu être effectuée.

Tableau II-3 : Liste des composés et de leur temps de rétention analysés sur les colonnes du microGC.

Colonne	Composé	Temps de rétention (min)
Tamis moléculaire	H ₂	0,75
Tamis moléculaire	O ₂	0,96
Tamis moléculaire	N ₂	1,15
Tamis moléculaire	CH ₄	1,54
Tamis moléculaire	CO	1,80
Plot U	CO ₂	0,45
Plot U	CH ₂ O (Formaldéhyde, FA)	0,83
Plot U	H ₂ O	1,31
Plot U	CH ₃ OCH ₃ (Diméthyléther, DME)	1,52
Plot U	CH ₃ OH (Méthanol)	2,50
Plot U	HCOOCH ₃ (Formiate de méthyle, FM)	5,20
Plot U	((CH ₃ O) ₂ CH ₂) (Diméthoxyméthane, DMM)	14,4

Des exemples de chromatogrammes obtenus au cours d'analyses sur les voies A et B du microGC sont présentés dans la partie Annexe A en fin de manuscrit.

A.3.2. Traitement des données

Le traitement des données obtenues durant un test catalytique consiste aux calculs de la conversion de méthanol, des sélectivités et des rendements en produits de réaction.

A.3.2.1. Conversion de méthanol

La conversion de méthanol est définie comme le rapport du nombre de moles de méthanol ayant réagi sur le nombre de moles de méthanol introduites dans le réacteur. Cette valeur s'exprime souvent en pourcentage (Relation II-2).

$$X(\%) = \frac{n_{\text{CH}_3\text{OH}}^i - n_{\text{CH}_3\text{OH}}^f}{n_{\text{CH}_3\text{OH}}^i} \times 100 \quad (\text{II-2})$$

avec $n_{\text{CH}_3\text{OH}}^i$: nombre de moles de méthanol en entrée de réacteur

$n_{\text{CH}_3\text{OH}}^f$: nombre de moles de méthanol en sortie de réacteur

A.3.2.2. Sélectivités en produits de réaction

La sélectivité en un produit est donnée par le rapport entre le nombre de moles de méthanol ayant été converties en ce produit et le nombre total de moles de méthanol ayant réagi. Cette grandeur est également généralement exprimée en pourcentage. Le calcul pour chaque produit de réaction est donné par les Relations II-3 à II-9.

$$S_{\text{DMM}}(\%) = \frac{3 \cdot n_{\text{DMM}}}{n_{\text{CH}_3\text{OH}}^i - n_{\text{CH}_3\text{OH}}^f} \times 100 \quad (\text{II-3})$$

$$S_{\text{FA}}(\%) = \frac{n_{\text{FA}}}{n_{\text{CH}_3\text{OH}}^i - n_{\text{CH}_3\text{OH}}^f} \times 100 \quad (\text{II-4})$$

$$S_{\text{FM}}(\%) = \frac{2 \cdot n_{\text{FM}}}{n_{\text{CH}_3\text{OH}}^i - n_{\text{CH}_3\text{OH}}^f} \times 100 \quad (\text{II-5})$$

$$S_{\text{DME}}(\%) = \frac{2 \cdot n_{\text{DME}}}{n_{\text{CH}_3\text{OH}}^i - n_{\text{CH}_3\text{OH}}^f} \times 100 \quad (\text{II-6})$$

$$S_{\text{CO}_2}(\%) = \frac{n_{\text{CO}_2}}{n_{\text{CH}_3\text{OH}}^i - n_{\text{CH}_3\text{OH}}^f} \times 100 \quad (\text{II-7})$$

$$S_{\text{CO}}(\%) = \frac{n_{\text{CO}}}{n_{\text{CH}_3\text{OH}}^i - n_{\text{CH}_3\text{OH}}^f} \times 100 \quad (\text{II-8})$$

$$S_{\text{CH}_4}(\%) = \frac{n_{\text{CH}_4}}{n_{\text{CH}_3\text{OH}}^i - n_{\text{CH}_3\text{OH}}^f} \times 100 \quad (\text{II-9})$$

A.3.2.3. Rendements en produits de réaction

Le rendement d'un produit de réaction se définit comme étant le nombre de moles de méthanol converties en ce produit divisé par le nombre de moles de méthanol introduites dans le réacteur. Le rendement en produit p (R_p) se calcule par la Relation II-10.

$$R_p(\%) = \frac{S_p \times X}{100} \quad (\text{II-10})$$

avec S_p , sélectivité en un produit p (%)
 X , conversion (%)

A.3.2.4. Bilan carbone

Le bilan carbone est défini comme la somme totale du nombre de moles d'atomes de carbone de chaque produit formé (C_p) et du méthanol non converti ($C_{\text{CH}_3\text{OH}}^f$), divisée par le nombre de moles de carbone du méthanol introduit ($C_{\text{CH}_3\text{OH}}^i$) (Relation II-11).

$$B_c = \frac{C_{\text{CH}_3\text{OH}}^f + C_{\text{FA}} + C_{\text{CO}} + C_{\text{CO}_2} + C_{\text{DME}} + C_{\text{DMM}} + C_{\text{FM}} + C_{\text{CH}_4}}{C_{\text{CH}_3\text{OH}}^i} \times 100 \quad (\text{II-11})$$

Le nombre de moles de carbone d'un produit se calcule en multipliant le nombre de moles formées de ce produit par le nombre d'atomes de carbone qu'il possède. Le bilan carbone permet d'évaluer la qualité du test catalytique en vérifiant qu'aucun produit de la réaction n'a été omis de l'analyse et qu'il n'y a pas de perte de réactifs ou de produits au cours du test catalytique. Le résultat d'analyse est habituellement considéré valable si le bilan carbone est compris entre 95 et 105 %.

B. Techniques de caractérisation

B.1. Caractérisations structurales

B.1.1. Spectroscopie Raman

B.1.1.1. Principe

La spectroscopie Raman donne accès aux transitions vibrationnelles. Le principe de la technique repose sur la diffusion inélastique de la lumière. D'un point de vue expérimental, la spectroscopie Raman nécessite l'utilisation d'une source monochromatique puissante pour exciter l'échantillon : le laser.

Lorsqu'une lumière est envoyée sur un composé, plusieurs phénomènes peuvent intervenir (Figure II-6) :

- l'absorption de la lumière par l'échantillon.
- la transmission : le rayonnement est transmis au travers de l'échantillon.
- la diffusion : le rayonnement est diffusé par l'échantillon dans toutes les directions de l'espace.
- la réflexion diffuse : la lumière est absorbée par l'échantillon puis est réémise à la surface de celui-ci. Les grains diffusent ainsi le rayonnement incident dans tout l'espace.
- la réflexion spéculaire : le faisceau de lumière est réfléchi par la surface avec le même angle que le faisceau incident. Les spectromètres modernes minimisent la contribution de la réflexion spéculaire, sa présence diminuant l'intensité des raies de diffusion.

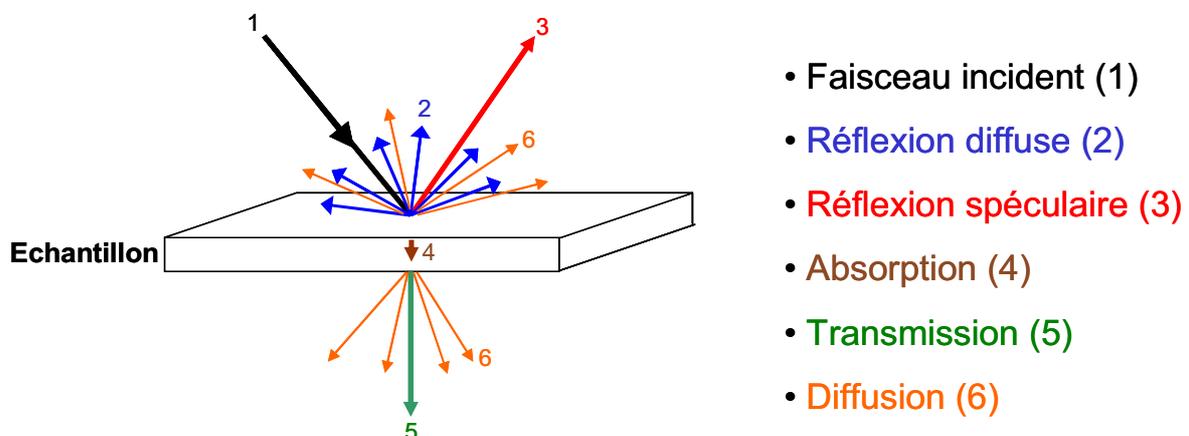


Figure II-6 : Les différents types d'interactions rayonnement-matière.

Lorsque le faisceau monochromatique éclaire l'échantillon, une grande partie (99,99 %) de la lumière est réfléchi, transmise et/ou absorbée. Seule une petite fraction des photons sera diffusée, dans toutes les directions de l'espace. La majorité des photons diffusés possède la même énergie que les photons incidents : c'est la diffusion élastique ou diffusion Rayleigh. Occasionnellement, un photon sera diffusé inélastiquement avec une perte ou un gain en énergie, l'écart de fréquence ν_a correspondant à une fréquence de vibration IR. Si la fréquence du photon diffusé ν_D est telle que $\nu_D = \nu_0 - \nu_a$ où ν_0 est la fréquence des photons incidents, on parlera de diffusion Raman Stokes. Au contraire, si $\nu_D = \nu_0 + \nu_a$, c'est une diffusion Raman anti-Stokes. Cette différence de fréquence ν ou de nombre d'onde $\bar{\nu}$ ($\nu = \bar{\nu} c$ avec c : vitesse de la lumière) est appelée déplacement Raman. La Figure II-7 schématise l'excitation du matériau par une source lumineuse d'énergie $hc\bar{\nu}_0$ (h : constante de Planck).

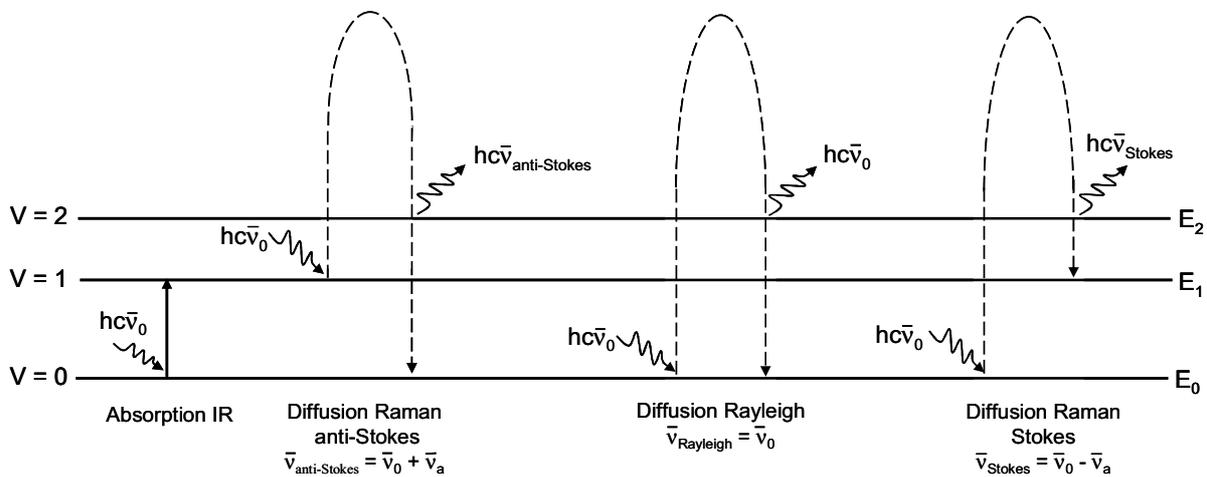


Figure II-7 : Schéma énergétique de photons Raman diffusés.

Le spectre Raman représente l'intensité de la diffusion en fonction du déplacement Raman (Figure II-8). L'abscisse nulle correspond à la fréquence excitatrice qui est aussi la fréquence de diffusion Rayleigh.

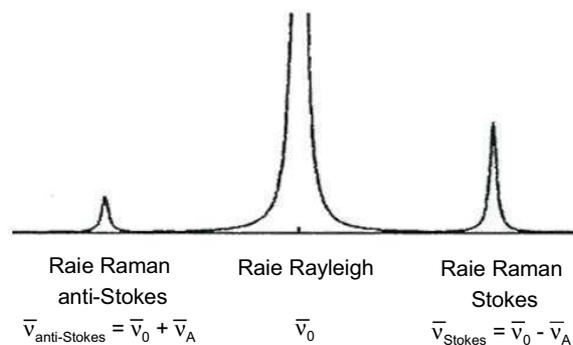


Figure II-8 : Raies Rayleigh et Raman du spectre Raman correspondant aux schémas énergétiques de la Figure II-7.

L'effet Raman prend sa source dans le changement de polarisabilité α d'un échantillon sous l'effet du champ électrique de la lumière excitatrice. Ainsi, on observe une activité Raman si et seulement si:

$$\left(\frac{\delta\alpha}{\delta q} \right)_{q=q_0} \neq 0 \quad (\text{II-12})$$

avec α , polarisabilité de la molécule
 q , coordonnée normale de vibration

La spectroscopie Raman permet d'identifier les vibrations de liaison d'une molécule ou d'un solide. Dans le cas des catalyseurs supportés, cette technique apporte des informations sur la nature des espèces oxo du métal présentes à la surface du support. La structure des espèces oxo du métal est notamment estimée à partir de l'examen des vibrations des liaisons terminales M=O et des ponts M-O-M [3-5].

Cette technique présente l'avantage de ne pas nécessiter de préparation particulière de l'échantillon. En revanche, elle présente l'inconvénient de ne pas être immédiatement quantitative et d'être en général moins sensible que la spectroscopie infrarouge. Par ailleurs, l'effet Raman étant d'intensité très faible par rapport à la fluorescence, il est complètement masqué lorsque l'échantillon fluoresce sous l'effet de l'excitation. Afin de résoudre le problème de la fluorescence de certains échantillons, l'excitation s'est faite dans l'UV au lieu du visible.

B.1.1.2. Spectroscopie Raman à excitation dans l'UV (spectroscopie Raman-UV)

L'intensité du rayonnement de fluorescence dépend de l'énergie de la radiation incidente. Ainsi, l'intensité sera plus faible sous excitation IR et plus élevée sous excitation UV. Cependant, même si l'excitation UV engendre une fluorescence plus intense, l'effet sur la qualité du spectre Raman UV est faible, car les bandes Raman apparaissent dans la région UV tandis que la fluorescence émet dans le visible (Figure II-9) [4, 6].

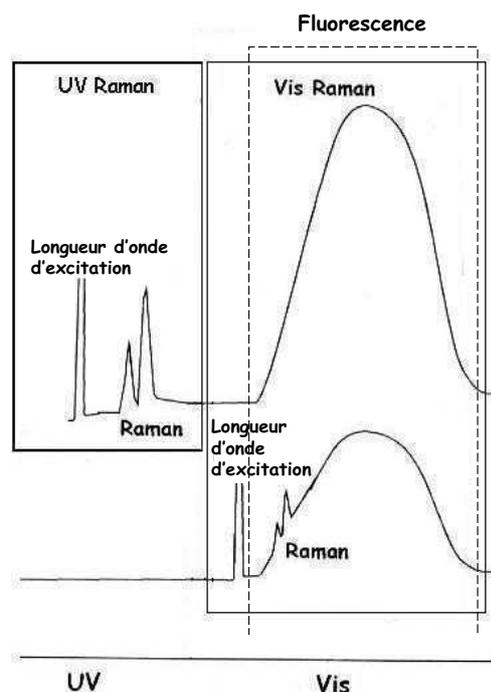


Figure II-9 : Représentation qualitative de l'évolution de la fluorescence (dans la région du visible) et du signal Raman vs la longueur d'onde excitatrice [4].

B.1.1.3. Conditions expérimentales

Les spectres ont été enregistrés avec un LabRAM Infinity (Jobin Yvon). Deux lasers ont été utilisés: un laser type He-Ne à 632 nm (rouge) et un laser type Nd-YAG dédoublé à 532 nm (vert). La résolution spectrale atteint 2 cm^{-1} .

L'appareil utilisé pour la spectroscopie UV-Raman est un LabRam HR UV (Jobin Yvon) équipé d'un laser type Nd-YAG à 266 nm. Les résolutions spectrales obtenues sont de l'ordre de 1.5 cm^{-1} . L'utilisation de filtres a été rendue nécessaire pour diminuer la puissance du laser afin de ne pas dégrader l'échantillon.

Les expériences *in situ* et *operando* ont été réalisées dans une cellule commerciale Harrick® (Figure II-10). Le dôme plat avec fenêtre en quartz permet de diminuer le volume mort. Cette cellule a fait l'objet d'une note d'application [7].

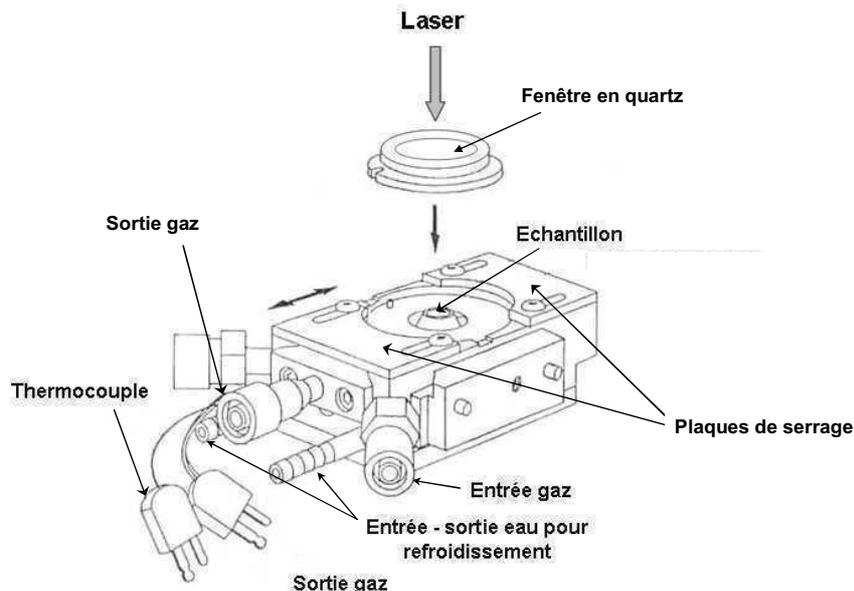


Figure II-10 : Schéma de la cellule Raman avec dôme plat.

B.1.2. Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)

B.1.2.1. Principe

L'irradiation d'un composé par des rayons X d'énergie suffisante permet d'arracher les électrons de cœur des atomes constituant ce solide : c'est l'effet photoélectrique. Les électrons éjectés sont analysés en fonction de leur énergie cinétique. On peut alors remonter à l'énergie de liaison de l'électron dans le solide (E_l) par la Relation II-13.

$$E_l = h\nu - E_{\text{cin}} \quad (\text{II-13})$$

avec $h\nu$, l'énergie des photons excitateurs (1456,6 eV pour Al K_{α})

E_{cin} , l'énergie cinétique du photoélectron

Le libre parcours moyens des photoélectrons dans la matière étant faible et notamment très inférieur à celui des photons, les photoélectrons analysés proviennent de la surface du solide et la profondeur d'analyse ne dépasse pas une centaine d'angströms (10 nm).

Les informations obtenues par cette technique sont principalement :

- L'identification des atomes présents en surface grâce à la spécificité des énergies de liaison des électrons de cœur.
- L'identification de l'environnement chimique des atomes grâce aux déplacements chimiques des niveaux de cœur.
- Le dosage des éléments présent en surface grâce à l'analyse quantitative des spectres des niveaux de cœur.

B.1.2.2. Conditions expérimentales

Le spectromètre utilisé est un ESCALAB 220 XL (VG Scientific). La source utilisée est la raie K_{α} de l'aluminium à 1486,6 eV. La pression dans la chambre d'analyse est voisine de 10^{-12} bar, ce qui rend impossible toute analyse *in situ* et *operando*. Faute de pouvoir suivre la réaction sous pression de gaz, on décompose les étapes de la réaction en exposant le catalyseur aux différents mélanges gazeux dans une chambre de catalyse. Le vide est ensuite créé dans cette chambre (environ 10^{-9} bar) puis l'échantillon est transféré dans la chambre d'analyse.

Les décompositions spectrales des photopics expérimentaux ont été réalisées à l'aide du logiciel CasaXPS. En plus de l'identification des espèces de surface, ce logiciel permet le dosage des différents éléments. Les pourcentages atomiques des éléments en surface sont déterminés à partir du calcul de l'aire normalisée de chaque photopic. L'aire normalisée d'un pic est donnée par la Relation II-14:

$$\text{Aire normalisée} = \frac{\text{Aire du photopic}}{T(E) \times \lambda(E) \times \sigma} \quad (\text{II-14})$$

avec $T(E)$, la fonction de transmission caractéristique du spectromètre

$\lambda(E)$, le libre parcours moyen des photoélectrons dans le solide

σ , la section efficace de photo-ionisation de l'élément étudié

Le pourcentage atomique d'un élément est alors calculé en divisant l'aire normalisée de son photopic par la somme des aires de tous les photopics.

B.1.3. Diffraction des rayons X (DRX)

L'appareil utilisé est un diffractomètre Huber Guinier G670 équipé d'une anticathode de cuivre ($\lambda_{K\alpha} = 1,54178 \text{ \AA}$). Les diffractogrammes ont été enregistrés avec un pas de mesure de $0,005^\circ$, de 5 à 100° en 2θ . Les résultats obtenus ont été systématiquement comparés à la base de données PDF (Power Diffraction File) établie par le « Joint Committee on Powder Diffraction Standards » et « l'International Center for Diffraction Data » (JCPDS-ICDD) afin d'identifier la phase cristalline présente.

L'estimation de la taille des cristallites a été calculée à partir de la relation de Scherrer (Relation II-15).

$$D = \frac{\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{II-15})$$

avec D , taille du cristallite

λ , longueur d'onde d'excitation

β , largeur du pic de diffraction

θ , angle de diffraction

B.1.4. Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES)

L'ICP-AES est un type de spectroscopie d'émission atomique. L'échantillon liquide est d'abord nébulisé puis envoyé dans un plasma d'argon chauffé à 6000 K afin d'exciter les atomes et ions initialement présents dans la solution. Lors de leur désexcitation, les atomes et ions émettent des radiations à des longueurs d'onde caractéristiques de chaque élément.

Les charges en rhénium de nos catalyseurs ont été mesurées par ICP-AES sur un spectromètre 730-ES (Varian). 50 mg de catalyseur sont dissous dans 10 mL d'acide sulfurique (Fluka, $99,8 \%$) et chauffés à reflux pendant 45 min . Après refroidissement de la solution, de l'eau distillée est ajoutée afin d'atteindre un volume total de 100 mL . La longueur d'onde utilisée pour la détermination des quantités de rhénium est $227,525 \text{ nm}$. La limite de détection de l'appareil pour le rhénium est de 0.04 ppm .

B.1.5. Thermodésorption de NH₃ (Temperature Programmed Desorption : TPD)

L'évaluation de l'acidité des catalyseurs a été réalisée par thermodésorption d'ammoniac. L'appareil utilisé est un Micromeritics Autochem 2920 couplé à un spectromètre de masse. 200 mg d'échantillon sont placés dans un réacteur en quartz et activés à 400°C sous oxygène pendant 2 h. Après refroidissement à température ambiante, le réacteur est chauffé à 100 °C sous flux d'ammoniac (10 % dans hélium) jusqu'à saturation. L'ammoniac physisorbé est alors évacué sous hélium pendant 3 h. La thermodésorption de l'ammoniac est enfin effectuée en chauffant le réacteur jusqu'à 400 °C (rampe = 5 °C/min). Durant la désorption, l'ammoniac est analysé en continu en réglant le signal du spectromètre de masse (Balzers Omnistar) sur les fragments $m/e = 16$ et $m/e = 17$. Un TCD (Thermal Conductivity Detector) est utilisé pour quantifier la quantité d'ammoniac désorbé.

B.1.6. Analyse Thermo Gravimétrique couplée à l'Analyse Enthalpique Différentielle (ATG-AED)

L'analyse thermo gravimétrique permet de suivre l'évolution de la masse d'un échantillon en fonction de la température. Nous avons couplé cette technique avec l'analyse enthalpique différentielle qui permet d'évaluer la quantité de chaleur dégagée ou absorbée par l'échantillon durant la montée en température. Les analyses ont été réalisées sur une thermobalance TA Instrument SDT 2960. Les mesures ont été effectuées sous flux d'He/O₂ (proportion de 50/50). La montée en température s'effectue à 5 °C/min jusqu'à 400 °C.

B.2. Caractérisations texturales

B.2.1. Surface spécifique et porosité

B.2.1.1. Principe

Ces analyses reposent sur l'adsorption d'un gaz à la surface du solide. L'unique donnée expérimentale est l'isotherme d'adsorption et/ou de désorption. Cette dernière est obtenue point par point en laissant pénétrer dans le tube d'analyse, où se trouve l'échantillon maintenu à température constante, un volume connu de gaz. Une fois l'équilibre atteint, une jauge Pirani mesure la pression d'équilibre dans le tube. En pratique, pour faciliter la comparaison entre plusieurs isothermes, on exprime cette pression en pression relative P/P_0 où

P_0 est la pression de vapeur saturante du gaz. L'appareil utilisé possède une cellule de référence où P_0 est mesurée en permanence. Dans notre cas, le gaz utilisé est l'azote et l'expérience est conduite à la température de l'azote liquide, c'est-à-dire 77 K.

B.2.1.2. Classement des pores

La technique de porosimétrie par adsorption-désorption permet d'accéder à des données qualitatives et quantitatives sur la porosité d'un échantillon. Il est usuel de classer les pores selon des critères de forme et de taille. Ainsi, on parlera de pores cylindriques, en feuillet, etc. De même, les pores dont la dimension caractéristique est supérieure à 50 nm seront qualifiés de macropores. A l'inverse, les pores de taille inférieure à 2 nm seront appelés micropores. La famille intermédiaire regroupe les mésopores. La forme de l'isotherme d'adsorption donne une information sur la taille des pores: les volumes adsorbés par les pores plus petits sont associés à des valeurs faibles de P/P_0 . A *contrario*, les pores de plus gros diamètres conduisent à une adsorption importante pour des pressions d'équilibre plus élevées.

La classification proposée par Brunauer *et al.* [8] (Figure II-11) repose sur ce principe.

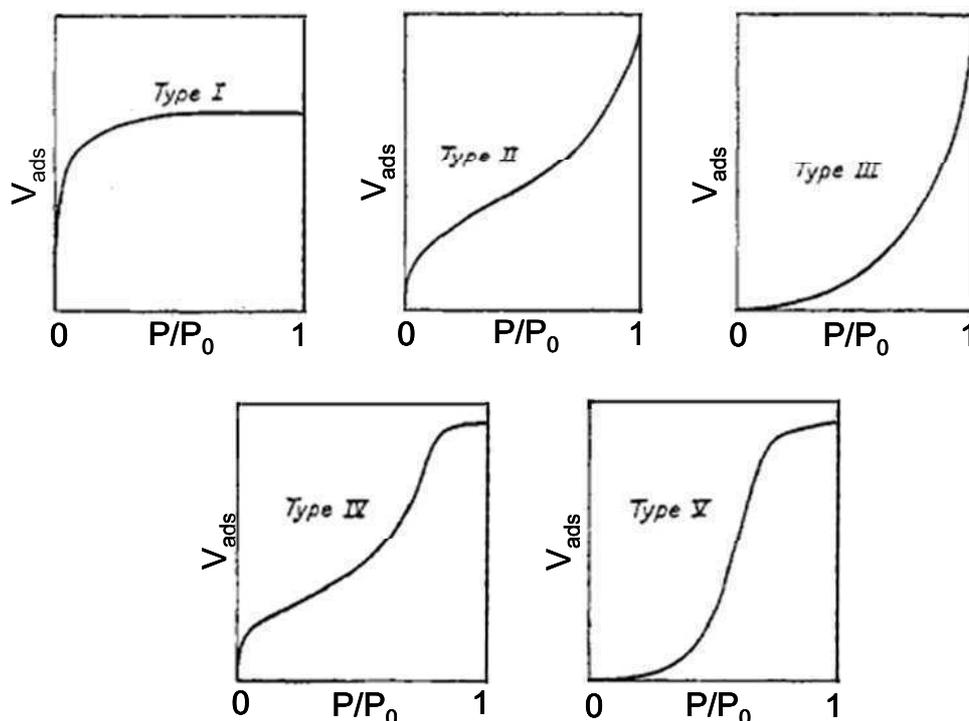


Figure II-11 : Allure des 5 classes d'isothermes; la grandeur V_{ads} représente le volume de gaz adsorbé [8].

Cette classification comprend 5 familles d'isothermes :

- l'isotherme de Type I, ou isotherme de Langmuir, est une courbe obtenue lorsqu'une grande quantité de gaz est adsorbée pour des pressions faibles. Elle indique le caractère microporeux majoritaire de l'échantillon étudié.
- l'isotherme de Type II est caractéristique d'un solide non poreux ou macroporeux. Il s'agit d'une adsorption monocouche puis multicouche.
- le Type III est rare. Il est typique de l'adsorption de vapeur d'eau par une surface hydrophobe (faible interaction entre l'adsorbant et l'adsorbat).
- les isothermes de Type IV sont associées au phénomène de condensation capillaire dans les mésopores, comme en témoigne la présence de paliers à des pressions relatives élevées.
- le Type V combine les propriétés de l'isotherme de Type III avec la présence de mésopores.

De même, De Boer [9] a corrélé l'allure des boucles d'hystérésis formées par les isothermes d'adsorption et de désorption à la forme des pores (Figure II-12).

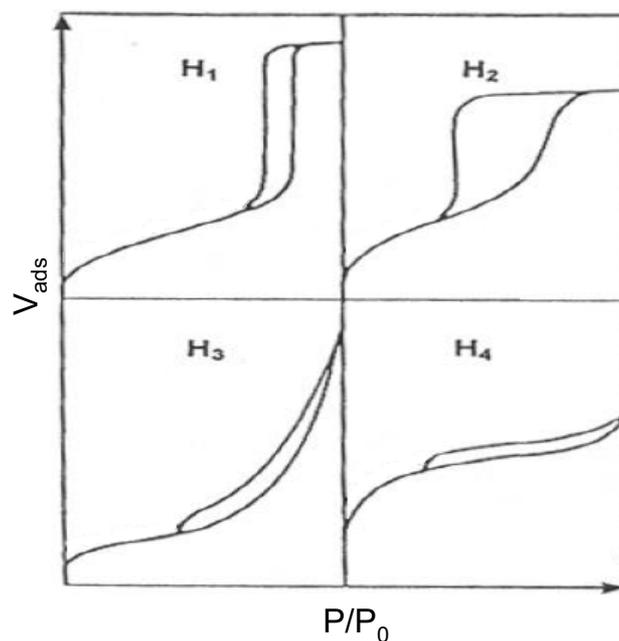


Figure II-12 : Classification des différentes boucles d'hystérésis formées par les isothermes d'adsorption et de désorption [9].

Les deux boucles d'hystérésis notées H_1 et H_2 apparaissent sur des isothermes de Type IV, caractérisées par un palier de saturation et sont représentatives des adsorbants mésoporeux :

- la boucle d'hystérésis H_1 présente des branches d'adsorption et de désorption parallèles et presque verticales ce qui indique une distribution très étroite de mésopores et, dans certains cas, des pores cylindriques, voir de forme très homogène.
- la boucle d'hystérésis H_2 est observée pour des matériaux ayant des mésopores en intercommunication.

Les deux boucles d'hystérésis notées H_3 et H_4 apparaissent sur des isothermes de Type II qui ne présentent pas de palier de saturation :

- la boucle d'hystérésis H_3 observée dans le cas où l'adsorbant forme des agrégats.
- la boucle d'hystérésis H_4 observée avec des adsorbants microporeux ayant des feuillets liés entre eux de façon plus ou moins rigide et entre lesquels une condensation capillaire peut se produire.

B.2.1.3. Surface spécifique

La surface spécifique, ou aire accessible par unité de masse, est la surface développée par les faces externes et les parois poreuses. Il existe plusieurs modèles pour déterminer la surface spécifique d'un solide. Parmi eux, la méthode B.E.T. (Brunauer, Emmett et Teller) est devenue une référence [10]. Ce modèle repose sur trois hypothèses :

- l'enthalpie d'adsorption des molécules des couches externes est égale à l'enthalpie de liquéfaction du gaz utilisé.
- il n'existe pas d'interaction entre les molécules adsorbées.
- à la pression de vapeur saturante P_0 , le nombre de couches tend vers l'infini.

L'équation B.E.T. n'est valable que dans l'intervalle de pression relative 0,05-0,35 car à des pressions relatives inférieures les hétérogénéités de surface du solide affectent la partie basse pression de l'isotherme, tandis qu'aux hautes pressions relatives les interactions latérales entre les molécules d'adsorbat deviennent de plus en plus importantes.

Dans ces conditions, Brunauer *et al.* [10] ont élaboré la Relation II-16.

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_{MC}C} + \frac{C-1}{V_{MC}C} \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (\text{II-16})$$

avec V , le volume du gaz adsorbé à la pression relative P/P_0

C , la constante B.E.T. qui s'exprime sous la forme: $C = e^{\frac{(E_1 - E_L)}{RT}}$ avec E_1 , enthalpie d'adsorption pour la première couche et E_L , enthalpie de liquéfaction et qui est caractéristique des interactions adsorbat/adsorbant

V_{MC} , le volume de la première monocouche adsorbée par unité de masse d'adsorbant.

Le graphe $\frac{P}{V(P_0 - P)}$ en fonction de la pression relative est une droite dont la pente s et l'ordonnée à l'origine i sont liées par la Relation II-17.

$$V_{MC} = \frac{1}{s + i} \quad (\text{II-17})$$

On peut retrouver la surface totale S_T en considérant l'aire A_{MC} d'une des molécules d'azote qui constituent une couche monomoléculaire condensée sur la surface des pores. On a alors :

$$S_T = \frac{A_{MC} \times V_{MC} \times \mathcal{N}}{V} \quad (\text{II-18})$$

avec \mathcal{N} , le nombre d'Avogadro ($\mathcal{N} = 6.023.10^{23} \text{ mole}^{-1}$)

V , le volume molaire de liquide adsorbé

La méthode B.E.T. ne s'applique rigoureusement que dans le cas de mésopores, mais ce modèle est maintenant utilisé pour tous les matériaux ce qui conduit parfois à des valeurs sans significations structurales.

B.2.1.4. Distribution de la taille des pores

La méthode la plus utilisée pour estimer la distribution de taille des mésopores est la méthode de Barrett, Joyner et Halenda, souvent appelée méthode BJH [11]. Elle suppose qu'il se produit un phénomène de condensation capillaire dans les mésopores. La méthode consiste

à analyser pas à pas les isothermes d'adsorption-désorption de diazote à 77 K. Elle repose sur les hypothèses suivantes :

- la texture poreuse est constituée de mésopores indépendants et de géométrie bien définie
- l'adsorption moléculaire se produit sur les parois des mésopores de la même façon que sur une surface plane
- la loi de Kelvin est supposée s'appliquer dans les mésopores: elle donne la relation entre la pression P à laquelle se condense un gaz dans un tube capillaire et le rayon de courbure r_k (rayon de Kelvin) du ménisque liquide formé ; la loi de Kelvin s'écrit (Relation II-19):

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = -\frac{2\gamma V}{r_k RT} \cos\theta \quad (\text{II-19})$$

avec γ , la tension superficielle de l'adsorbat liquide,

r_k , le rayon du pore supposé cylindrique

V , le volume molaire du gaz

θ , l'angle de mouillage

- on admet généralement que la surface de l'adsorbat déjà recouverte de diazote adsorbé est parfaitement mouillante, c'est -à-dire que l'angle de contact θ est nul ($\cos\theta=1$)
- la condensation capillaire se produit dans les mésopores dont les parois sont déjà recouvertes d'une couche multimoléculaire dont l'épaisseur t dépend de la pression d'équilibre selon une loi définie empiriquement (Relation II-20).

$$t(\text{nm}) = 0.43 \left[\frac{5}{\ln\left(\frac{P_0}{P}\right)} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II-20})$$

- dans le cas d'un pore cylindrique, le rayon du pore r_p est relié au rayon de Kelvin par la Relation II-21 :

$$r_p = r_k + t \quad (\text{II-21})$$

B.2.1.5. Conditions expérimentales

L'appareil utilisé est un Micrometrics ASAP 2010. Les échantillons ont été dégazés à 120 °C pendant 5 h avant analyse.

Références bibliographiques

- [1] J. N. Jaubert, L. Schuffenecker, Pression de Vapeur Saturante des Composés Organiques, online publications, <http://www.techniquesingenieur.fr/>.
- [2] R. C. Weast, CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, 1985.
- [3] I. E. Wachs, Catal. Today, 27, 1996, 437.
- [4] B. M. Weckhuysen, In-situ Spectroscopy of Catalysts, ASP, 2004.
- [5] A. Davydov, Molecular Spectroscopy of Oxide Catalyst Surfaces, Wiley, 2003.
- [6] P. C. Stair, Adv. Catal., 51, 2007, 75.
- [7] X. Sécordel, E. Berrier, M. Clément, Harrick Scientific Products, N°701204.
- [8] S. Brunauer, L. S. Deming, W.E. Deming, E. Teller, J. Am. Chem. Soc., 62, 1940, 1723.
- [9] J. H. De Boer, The Structure and Properties of Porous Materials, Butterworths, 1958.
- [10] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, J. Am. Chem. Soc., 60, 1938, 309.
- [11] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, J. Am. Chem. Soc., 73, 1951, 373.

Chapitre III

-

Synthèses et Caractérisations

A. Méthodes de synthèse

A.1. Introduction

Différentes méthodes de synthèse des oxorhénates déposés sur supports ont été décrites par de nombreux auteurs. La plus couramment utilisée est l'imprégnation à humidité naissante. Elle consiste à imprégner le support par une solution contenant le rhénium, le volume de la solution d'imprégnation étant aussi proche que possible du volume poreux du support. Deux types de précurseurs sont généralement utilisés : le perrhénate d'ammonium (NH_4ReO_4) [1-3] et l'acide perrhénique (HReO_4) [4, 5]. D'un point de vue expérimental, il faut veiller à ce que tous les grains du support soient accessibles à la solution d'imprégnation, opération délicate qui l'est encore plus lorsque le support est hydrophobe. Nous avons ainsi constaté, par spectroscopie Raman, qu'après synthèse certains grains de catalyseur pouvaient ne pas présenter d'oxorhénates en surface. Wang *et al.* [6, 7] ont proposé une méthode dite « d'équilibre d'adsorption » pour obtenir une bonne dispersion des atomes de rhénium. Les anions oxo de métaux sont déposés par imprégnation d'un large excès d'une solution dont le pH est inférieur au point isoélectrique du support. En régulant le pH de la solution d'imprégnation, les auteurs ont pu contrôler le type d'anions présents dans celle-ci. Cette méthode présente un intérêt certain dans le cas de solutions contenant, par exemple, du molybdène, du tungstène ou du vanadium, où le type d'anions présents en solution dépend fortement du pH. Cependant, en ce qui concerne le rhénium, seul l'ion ReO_4^- existe dans toute la gamme de pH. Les mêmes auteurs ont également rapporté que le pH de la solution influe fortement sur la quantité de rhénium déposée sur le catalyseur. Ainsi plus le pH de la solution est acide, plus la charge finale en rhénium est élevée. Ce résultat s'explique par le fait que la surface de nombreux oxydes utilisés comme support présente des groupes hydroxyles, lesquels sont protonés en solution acide, favorisant ainsi l'adsorption des anions.

La méthode de synthèse consistant à déposer le précurseur en phase gaz sur le support (Chemical Vapor Deposition, CVD) assure une excellente dispersion des oxydes de métaux à la surface du support et permet d'obtenir un catalyseur homogène. Viswanadham *et al.* [8] ont utilisé le méthyltrioxorhénium (MTO) comme précurseur pour la synthèse de Re/zéolite par cette méthode. Ces auteurs ont exposé la zéolite à des vapeurs de MTO, puis traité le solide à 400 °C pendant 4 h, le MTO se décomposant à partir de 120 °C en oxorhénates. Olsthoorn *et al.* [9] ont synthétisé un Re/ Al_2O_3 en saturant un aérogel d'alumine par du Re_2O_7 . Le précurseur utilisé est du rhénium métal (Re^0) qui a été mélangé à l'aérogel. Le mélange est

ensuite traité sous oxygène, à des températures comprises entre 497 et 597 °C. Après traitement thermique, le rhénium métal est dispersé en surface du support sous forme d'oxorhénates. Okal *et al.* [10, 11] ont étudié le mécanisme d'oxydation et de redispersion du rhénium métal sur un catalyseur Re/ γ -Al₂O₃ préparé par imprégnation à humidité naissante suivi d'une réduction sous H₂ à 800 °C. Sur ces catalyseurs, le rhénium se trouve ainsi essentiellement sous forme métal dispersé non uniformément à la surface du support. Ces auteurs expliquent que, durant la chauffe sous oxygène à des températures supérieures à 400°C, tout le rhénium métal se sublime sous forme Re₂O₇ qui s'adsorbe quasi instantanément sur le support, se dissocie, et conduit à la formation d'oxorhénates [ReO₄]_{ads}. Cependant, il est également possible que l'oxyde Re₂O₇ formé reste lié au support et diffuse à la surface de l'alumine sans passer par une phase gaz, aboutissant également à la formation de [ReO₄]_{ads}. Ce processus s'apparenterait alors à un « thermal spreading ».

Au début des années 90, Xie *et al.* [12] ont rapporté que certains oxydes de métaux sous forme massique peuvent se disperser spontanément à la surface de supports durant un traitement thermique conduisant à la formation d'une monocouche d'oxydes. Ce phénomène appelé « thermal spreading » a été utilisé comme méthode de synthèse de catalyseurs Re/zéolite [9] et Re/ γ -Al₂O₃ [13, 14]. Pour ces études, le perrhénate d'ammonium (NH₄ReO₄) utilisé comme précurseur a été broyé avec le support puis calciné à des températures supérieures à 400 °C.

Nous avons utilisé deux méthodes de synthèse des catalyseurs à base de rhénium. Pour la première, nous nous sommes inspirés des travaux d'Olsthoorn *et al.* et de Okal *et al.* cités plus haut, en oxydant un mélange mécanique de rhénium métal et de support. Dans ce chapitre, sont détaillés le mécanisme de formation et l'identification des espèces adsorbées sur des oxydes de titane (anatase) et des alumines durant la synthèse des solides par mélange mécanique. Les spectres Raman des catalyseurs synthétisés par cette méthode seront comparés à ceux des catalyseurs obtenus par la deuxième méthode, la plus répandue dans la littérature, l'imprégnation à humidité naissante.

A.2. Synthèse par imprégnation à humidité naissante

Les supports ont été imprégnés d'une solution d'acide perrhénique (Alfa Aesar) selon la méthode décrite dans « l'organigramme » de la Figure III-1. Le volume poreux de chaque support a été déterminé expérimentalement avant les imprégnations. Le volume poreux est évalué par ajout, au goutte à goutte, d'eau distillée sur une masse connue de support. Le

volume poreux est égal au volume maximal d'eau qui peut être imprégné avant saturation des pores de 1 g de solide. On considère que les pores du support sont saturés lorsque le solide apparaît humide visuellement.

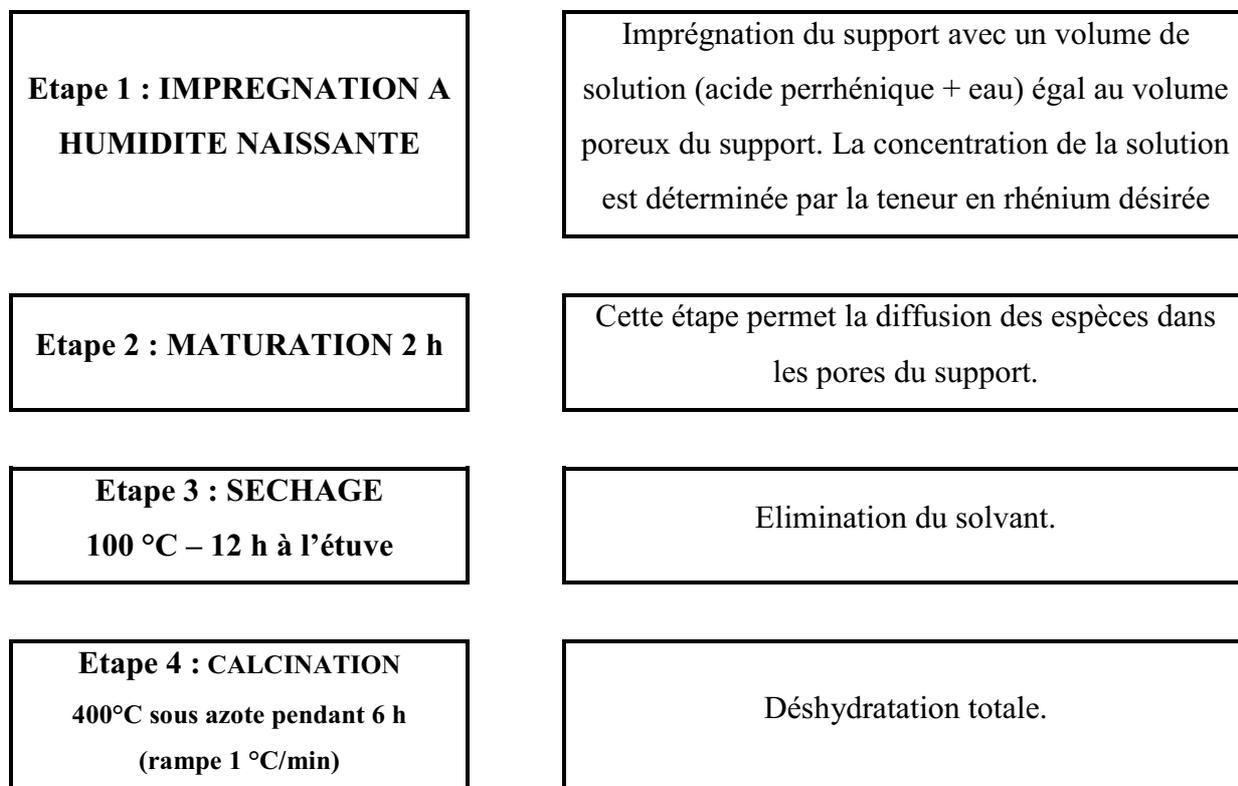


Figure III-1 : « Organigramme » représentant les différentes étapes de la synthèse par imprégnation à humidité naissante d'un catalyseur supporté à base de rhénium.

La synthèse par imprégnation à humidité naissante est la voie la plus couramment utilisée dans la littérature pour la synthèse des catalyseurs à base de rhénium déposé sur support. Cependant, comme indiqué en introduction de ce chapitre, il peut être difficile d'obtenir un catalyseur homogène par cette technique. Nous avons donc choisi d'utiliser une autre méthode de synthèse qui permet d'obtenir plus aisément un catalyseur où les oxorhénates sont répartis de manière homogène à la surface du support.

A.3. Synthèse par mélange mécanique

La méthode de synthèse par mélange mécanique que nous avons utilisée est décrite sur l'organigramme de la Figure III-2.

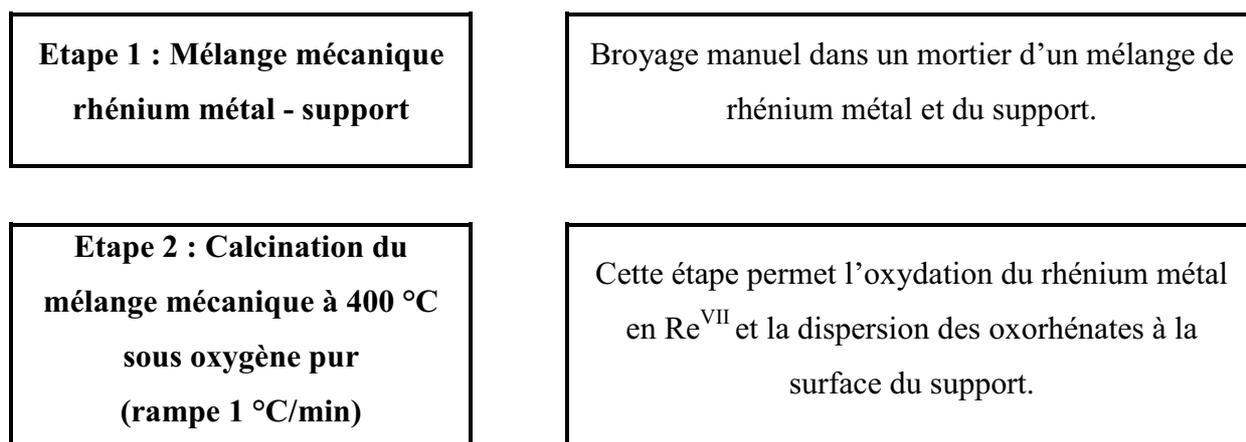


Figure III-2 : Organigramme représentant les étapes de la synthèse par mélange mécanique d'un catalyseur supporté à base de rhénium.

Comme rapporté précédemment, cette méthode de synthèse peut s'apparenter soit à une CVD, soit à un « thermal spreading ». Elle diminue sensiblement le nombre d'étape lors de la synthèse limitant d'autant les problèmes de reproductibilité lors de la préparation des échantillons.

B. Etude des catalyseurs Re/TiO₂

B.1. Caractérisation des supports TiO₂

Au cours de cette étude, deux solides référencés K03 et F01 (Sachtleben) où l'oxyde de titane est sous forme anatase ont été utilisés comme support. Préalablement à chaque utilisation (analyse, synthèse de catalyseur), ces supports ont été lavés à l'eau distillée puis centrifugés à 8500 tr/min pendant 10 min (opération répétée trois fois) afin d'éliminer d'éventuels cations (K^+ , Na^+ , ...) issus des produits utilisés pour synthétiser les TiO₂ [15]. Ces cations peuvent réagir avec les ions ReO_4^- . Par exemple, le sodium réagit avec les ions perrhénates pour former le solide NaReO_4 lorsque le ratio atomique Na/Re est supérieur à 2 [16]. Les supports sont ensuite séchés à l'étuve à 100 °C toute une nuit, puis calcinés à 400 °C sous oxygène pendant 6 h. Les propriétés structurales et texturales de ces deux supports ont été évaluées à l'aide de diverses techniques. Ces résultats sont présentés ci-dessous.

B.1.1. Propriétés structurales

Les deux solides TiO₂ sont présentés par le fournisseur comme étant sous la forme anatase. Ceci est confirmé par les analyses Raman et DRX réalisées sur ces deux produits.

B.1.1.1. Spectroscopie Raman

Les spectres Raman de K03 et de F01 sont présentés sur la Figure III-3. Ils présentent les raies caractéristiques de la phase anatase à 394 (B_{1g} , δ_{TiOTi}), 514 ($A_{1g} + B_{1g}$, ν_{TiO}), 638 (E_g , ν_{TiO}) et 795 cm^{-1} (caractéristique de la liaison covalente Ti-OH) [17-19]. Une raie supplémentaire à 920 cm^{-1} apparaît sur le spectre de F01 (Figure III-3-b) attribuée à la présence de liaisons Ti-O-Na qui ont pu se former lors de l'utilisation de soude durant la synthèse de l'anatase [20]. Tous les ions sodium n'ont donc pas été éliminés lors du lavage de F01. Cependant, comme nous le verrons, la quantité de sodium résiduelle après lavage n'est pas assez importante pour la formation de $NaReO_4$.

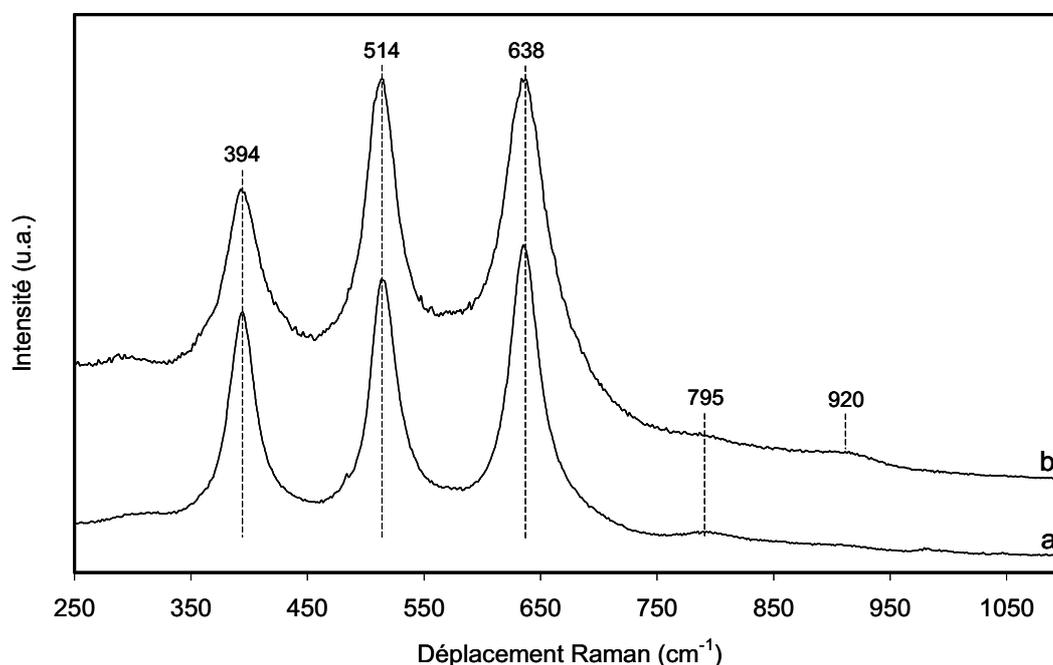


Figure III-3 : Spectres Raman des oxydes de titane (a) K03 et (b) F01.

B.1.1.2. Diffraction des rayons X (DRX)

Les diffractogrammes de K03 et de F01 sont présentés Figure III-4. Ceux-ci présentent les pics de diffraction caractéristiques de la phase anatase confirmant ainsi les résultats obtenus par spectroscopie Raman. On constate de plus que les pics de diffraction de F01 sont plus larges que ceux de K03, ce qui indique que ce dernier est mieux cristallisé que F01 ou que les cristallites de F01 sont plus petites que celles de K03.

On vérifie cette hypothèse en utilisant la formule de Debye-Scherrer appliquée au pic de diffraction le plus intense positionné à $2\theta = 25,3^\circ$. Comme supposé, on obtient une taille de cristallite égale à 16 nm pour K03 et 9 nm pour F01. D'après ce résultat, la taille des pores de

F01, générés par agrégation des cristallites, devrait être plus faible que celle des pores de K03 et donc la surface spécifique de F01 devrait être plus élevée que celle de K03.

Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons enregistré les isothermes d'adsorption et de désorption d'azote des deux anatases. Les résultats sont présentés dans le paragraphe suivant.

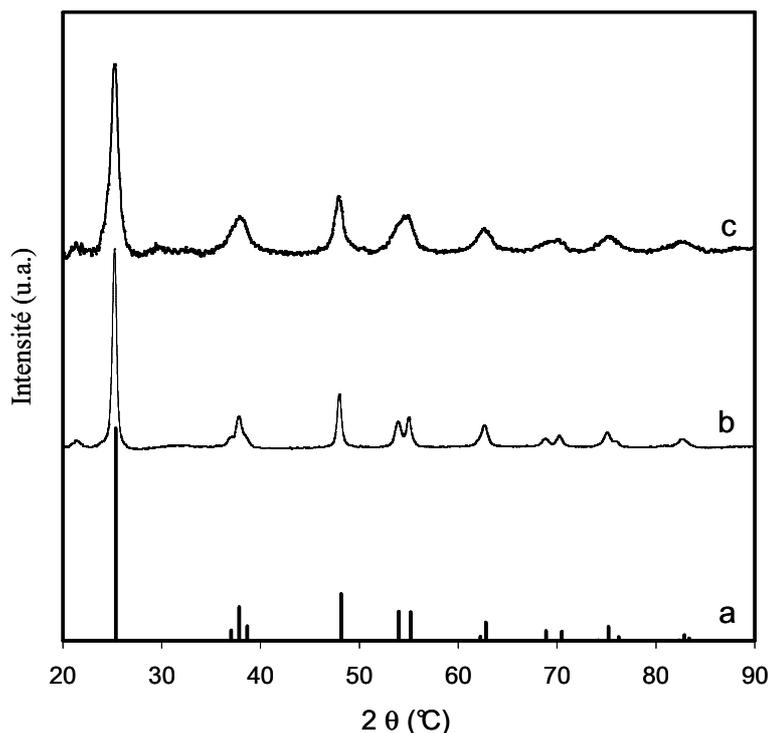


Figure III-4 : Diffractogrammes des TiO_2 : (a) anatase JCPDS 89-4921, (b) K03, (c) F01.

B.1.2. Propriétés texturales

Les propriétés texturales de K03 et de F01 (surface spécifique, distribution poreuse...) ont été comparées. Ces informations sont obtenues à partir des isothermes d'adsorption et de désorption d'azote représentées sur la Figure III-5. Les distributions poreuses des deux anatases sont exposées sur la Figure III-6. Les valeurs de surfaces spécifiques, les diamètres moyens des pores et les volumes poreux mesurés à l'eau sont réunis dans le Tableau III-1.

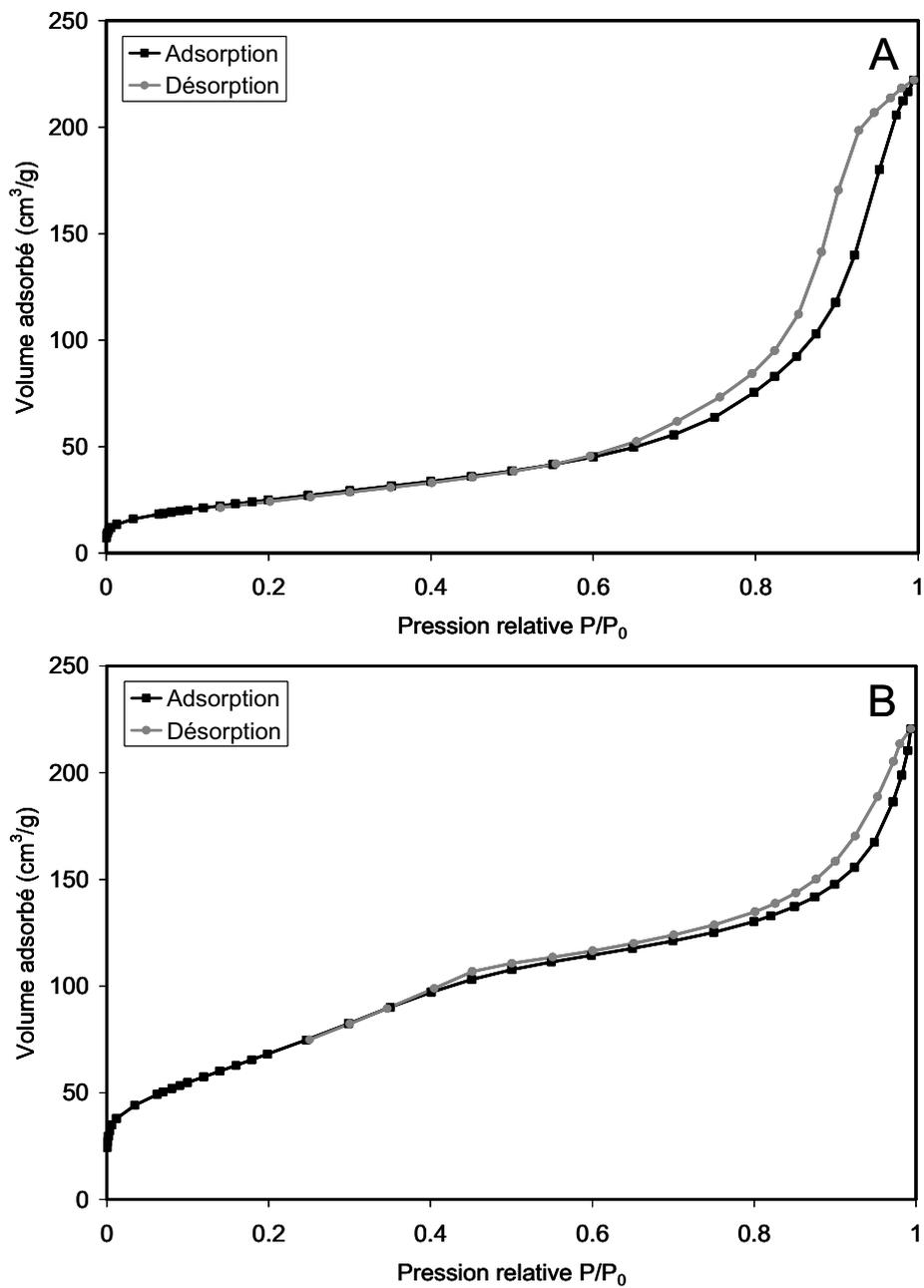


Figure III-5 : Isothermes d'adsorption et de désorption d'azote à la surface de (A) K03 et (B) F01.

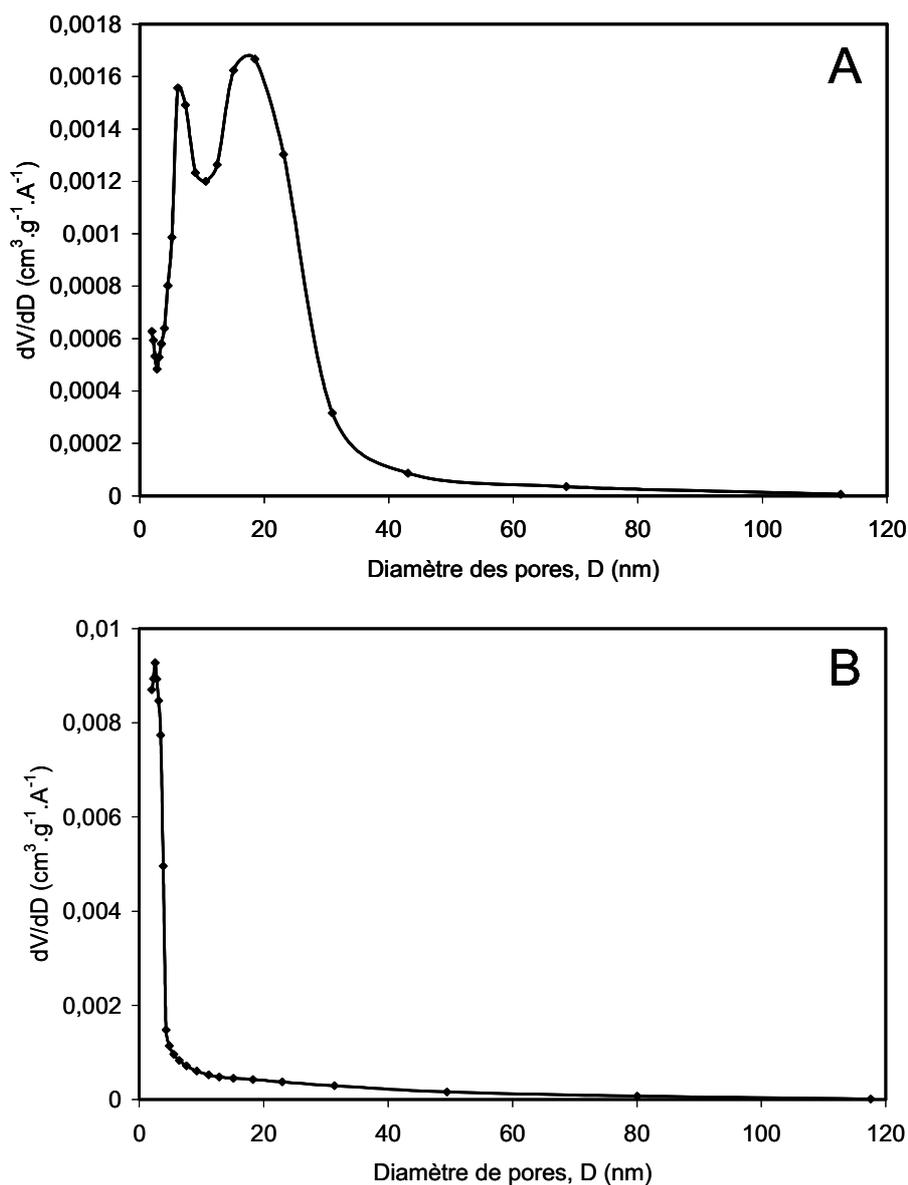


Figure III-6 : Distribution de la taille des pores de (A) K03 et (B) F01.

Tableau III-1 : Propriétés texturales des oxydes de titane K03 et F01 : surfaces spécifiques, volumes poreux et diamètre moyen des pores.

	Oxyde de titane	
	K03	F01
S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) ($\pm 10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	93	254
Distribution poreuse	répartition bimodale centrée sur 6 et 15 nm	centrée sur 2,5 nm
Volume poreux mesuré à l'eau ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) ($\pm 0,05 \text{ mL}$)	0,71	0,96

Avec l'anatase K03, l'adsorption et la désorption (Figure III-5-A) se font à hautes valeurs de P/P_0 (début de l'hystérésis à $P/P_0 = 0.6$). On n'observe donc pas de palier de condensation capillaire. Un point d'inflexion en fin d'absorption est nettement visible. L'isotherme obtenue avec K03 est donc de Type IV, typique des solides mésoporeux. L'hystérésis est de Type H_2 , ce qui indique que les mésopores sont en intercommunication. La répartition en taille de pores (Figure III-6-A) est large car la désorption se fait sur un long intervalle de P/P_0 : la distribution de la taille des pores de K03 est bimodale et centrée sur 6 et 15 nm (Tableau III-1).

Avec l'anatase F01 (Figure III-5-B), l'isotherme est également de Type IV avec une hystérésis débutant à plus bas rapport P/P_0 ($P/P_0 = 0,4$) que dans le cas de K03. Le palier de condensation capillaire est visible. L'anatase F01 est donc un solide mésoporeux avec une porosité dans les bas mésopores : la distribution de la taille des pores est centrée sur 2,5 nm (proche des micropores) (Figure III-6-B). L'hystérésis est de Type H_3 typique des solides présentant des agrégats.

Ces résultats confirment l'hypothèse faite à partir de l'analyse des diffractogrammes : la taille des cristallites de F01 étant plus petite que celle des cristallites de K03, la taille des pores de F01 générés par agrégation des cristallites est plus faible que celle de K03. De même, on vérifie également que la surface spécifique de F01 est plus élevée que celle de K03 : $254 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ contre $93 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (Tableau III-1).

B.1.3. Conclusion

Nous avons montré que les oxydes de titane K03 et F01 possèdent la même structure anatase. Cependant, les propriétés texturales des deux supports sont différentes. Ainsi, l'aire spécifique de F01 est plus élevée que celle de K03 d'un facteur 2,7 environ. Les deux solides sont mésoporeux. Néanmoins, la taille des pores de K03 est plus élevée que celle de F01, la taille des pores de ce dernier étant à la limite de la microporosité. Enfin, nous avons déterminé un volume poreux également différent pour les deux TiO_2 : $0,71 \text{ cm}^3/\text{g}$ pour F01 et $0,96 \text{ cm}^3/\text{g}$ pour K03.

Dans la suite de ce manuscrit, les catalyseurs synthétisés à partir de K03 et F01 sont respectivement nommés : RK et RF, la quantité de rhénium précédant cette dénomination. La méthode employée pour la synthèse du catalyseur est spécifiée par AP pour un catalyseur préparé par imprégnation d'acide perrhénique et MM pour un catalyseur fabriqué par mélange

mécanique. Par exemple, un catalyseur à 7 % (en masse) de rhénium préparé par imprégnation de K03 avec de l'acide perrhénique sera noté : 7RKAP.

B.2. Caractérisations des catalyseurs Re/TiO₂

B.2.1. Analyses ICP

La perte de rhénium durant la calcination des catalyseurs est un phénomène bien connu [21-23]. En effet, à haute température le rhénium désorbe du catalyseur sous forme de Re₂O₇ gazeux. Ce processus se produit dès 250 °C, température de sublimation de Re₂O₇ [24]. La quantité de rhénium présente sur les catalyseurs a donc été mesurée avant et après calcination du mélange mécanique par ICP-AES. Le Tableau III-2 regroupe les résultats obtenus avec des mélanges mécaniques à différents pourcentages de rhénium.

Tableau III-2 : Pourcentage de rhénium (en masse de Re) sur K03 et F01 avant et après calcination.

Support	% Re (en masse) (± 0,1 %)	
	Avant calcination	Après calcination
K03 (93 m ² .g ⁻¹)	2,6	2,2
	7,4	6,9
	10	7,7
	20	8,2
F01 (254 m ² .g ⁻¹)	2,6	2,2
	7,4	6,9
	10	9,8
	20	15,7

Pour les concentrations initiales en rhénium choisies, les quantités maximales de rhénium restant après calcination de K03 (93 m².g⁻¹) et de F01 (254 m².g⁻¹) sont respectivement de 8,2 et 15,7 % en masse de Re. La surface spécifique de F01 étant supérieure à celle de K03, la quantité de rhénium maximale qui peut être déposée sur F01 est donc plus grande que sur K03.

Pour la suite de l'étude, nous avons choisi de travailler avec la même teneur en rhénium sur les deux TiO₂ : soit 6,9 % en masse de rhénium. Cette valeur a été choisie car c'est la quantité maximale de rhénium qui peut être déposée sur K03 sans perdre plus de 1 %

en masse de rhénium durant la calcination. Il est important de minimiser les pertes de rhénium, ce produit étant onéreux : 293 € les 10 g de rhénium métal chez Alfa Aesar (juin 2009) [25]. Les oxorhénates déposés sur K03 et F01 sont notés respectivement : 6.9RKMM et 6.9RFMM.

B.2.2. Mesure de surface BET

Les mesures des aires spécifiques des supports K03 et F01 ainsi que des catalyseurs 6.9RKMM et 6.9RFMM sont réunies dans le Tableau III-3.

Tableau III-3 : Comparaison des surfaces BET des supports anatases K03 et F01 ainsi que des catalyseurs 6.9RKMM et 6.9RFMM.

Composé	K03	6.9RKMM	F01	6.9RFMM
S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$) ($\pm 10 m^2 \cdot g^{-1}$)	93	84	254	200

L'aire spécifique de 6.9RKMM est légèrement inférieure à celle du support K03 ($84 m^2 \cdot g^{-1}$ contre $93 m^2 \cdot g^{-1}$). En revanche, une diminution importante ($50 m^2 \cdot g^{-1}$) de l'aire spécifique de F01 est observée après ajout de rhénium sur ce support. Avant analyse, F01 (comme K03) a été calciné sous oxygène pur à $400^\circ C$ pendant 6 h entraînant une diminution de son aire spécifique de 298 à $254 m^2 \cdot g^{-1}$. Il est possible que l'aire spécifique de F01 diminue encore pendant la calcination du mélange rhénium métal - support. Une autre possibilité est que cette différence soit due à la formation de « gros » amas d'oxydes massiques (ReO_2 , ReO_3 , ...) dans les pores de F01, qui sont plus petits que ceux de K03. Afin de vérifier cette dernière hypothèse, les catalyseurs ont été analysés par DRX. En effet si cette hypothèse est exacte, cette technique devrait mettre en évidence des phases Re_xO_y bien cristallisées.

B.2.3. Diffraction des rayons X (DRX)

La Figure III-7 représente les diffractogrammes de l'anatase F01 et de 6.9RFMM. Les diffractogrammes de l'anatase K03 et de 6.9RKMM sont réunis sur la Figure III-8. La comparaison des diffractogrammes de F01 et de 6.9RFMM ne montre aucune différence en termes de phases présentes. Néanmoins les pics de diffraction sont nettement plus larges sur le diffractogramme de 6.9RFMM que sur celui du support seul ce qui peut traduire une dégradation de la cristallinité du matériau. Ce résultat implique également que les oxorhénates sont bien dispersés sur F01 et qu'il ne se forme pas d'amas d'oxydes massiques détectables par DRX (donc avec une taille supérieure à 3 nm). La diminution de l'aire spécifique est donc

vraisemblablement imputable à la calcination du mélange rhénium métal - TiO_2 . Nous avons appliqué la même méthodologie au support K03 et au catalyseur 6.9RKMM. Comme précédemment aucun autre pic de diffraction que ceux du support n'est observé (Figure III-8) ce qui suggère que les oxorhénates sont encore bien dispersés à la surface du support K03. Dans ce cas, nous conservons la même largeur de pic de diffraction, ce qui montre que la cristallinité du support n'a pas ou peu évoluée.

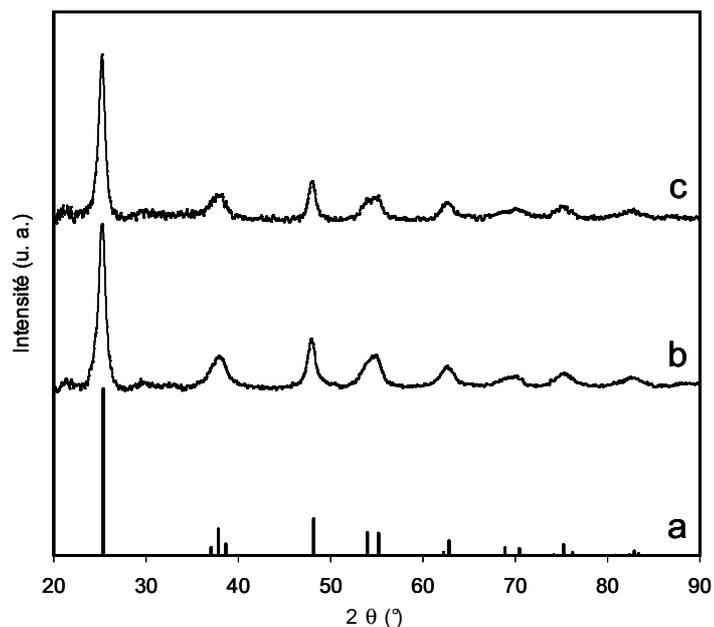


Figure III-7 : Diffractogrammes des échantillons (a) anatase - JCPDS no 89-4921, (b) F01, (c) 6.9RFMM.

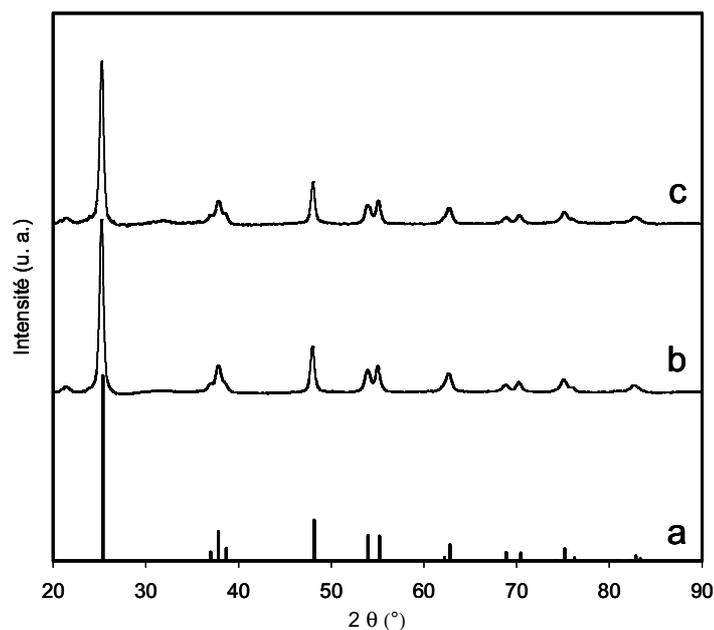


Figure III-8 : Diffractogrammes des échantillons (a) anatase - JCPDS no 89-4921, (b) K03, (c) 6.9RKMM.

B.2.4. Analyses ATG-AED

Afin d'identifier les phénomènes se produisant au cours de la synthèse des catalyseurs, la calcination du mélange mécanique a été suivie en ATG-AED. Deux échantillons d'un mélange de rhénium métal et d'anatase (K03 et F01) ont été calcinés sous un flux de 30mL.min⁻¹ d'un mélange d'oxygène et d'azote à 50 % en oxygène (l'appareil ne permet pas de travailler sous oxygène pur). La montée en température s'est effectuée à 5 °C/min jusqu'à 400°C ; la température a été maintenue à 400 °C pendant 2 h. La courbe de perte de masse de l'échantillon (courbe ATG) et le profil de température de la calcination sont représentés sur la Figure III-9. La courbe ATG et la courbe représentant l'évolution du flux de chaleur durant la calcination (courbe d'AED) sont présentées sur la Figure III-10. Seuls les résultats obtenus avec K03 sont présentés ici, ceux obtenus avec F01 étant similaires.

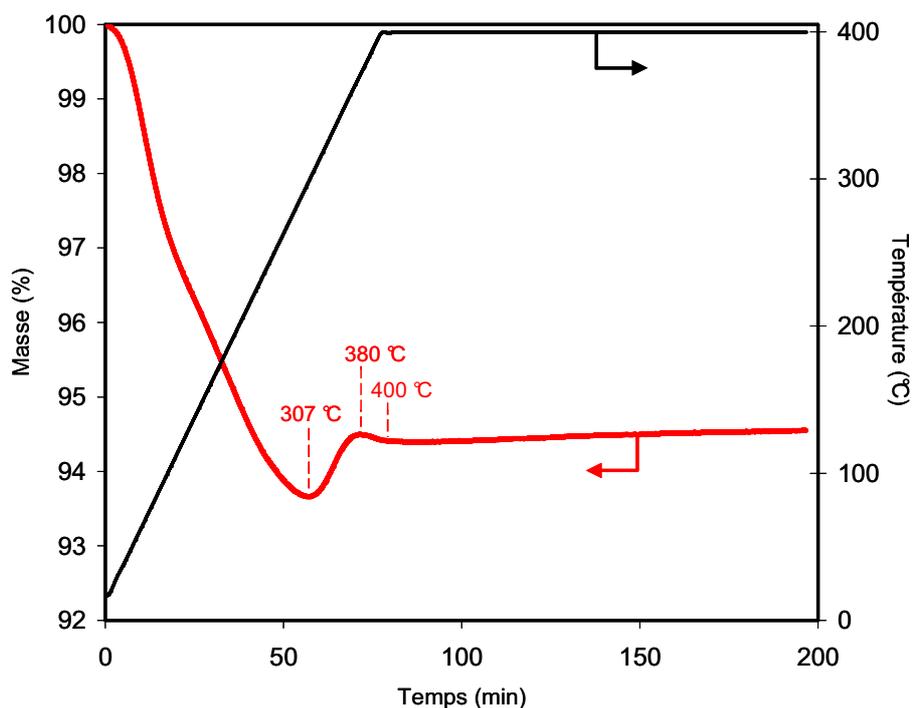


Figure III-9 : Courbe ATG (→) et profil de température de la calcination (←) du mélange mécanique (Re° + K03).

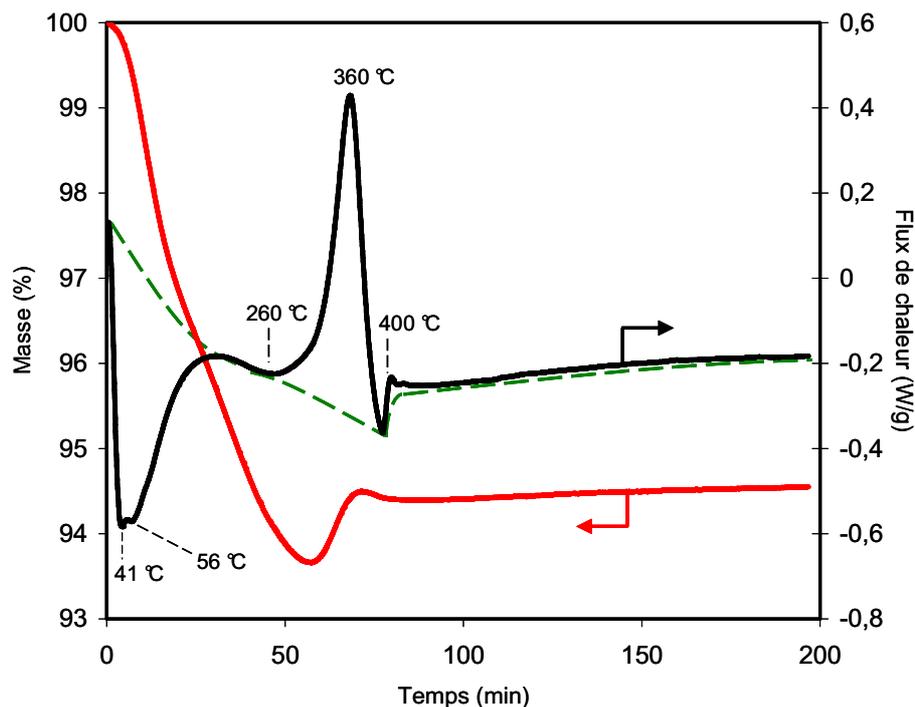


Figure III-10 : Courbes ATG (—) et AED (—) obtenues lors de la calcination du mélange mécanique ($\text{Re}^\circ + \text{K03}$). La ligne de base du détecteur du flux de chaleur est représentée en pointillés verts (—).

Quatre domaines sont identifiables sur la courbe de variation de masse de l'échantillon (Figure III-9) :

- De 20 à 307 °C, la masse de l'échantillon diminue d'un peu plus de 6 %. Comme l'atteste la présence de deux pics endothermiques à basse température dont les maxima se situent à 41 et 56 °C, cette perte de masse correspond en partie à la désorption des molécules d'eau dès 20 °C. L'observation de deux pics est probablement due à une différence de cinétique de désorption des molécules d'eau.
- Entre 307 et 380 °C, la masse de l'échantillon augmente (0,8 %). Il est vraisemblable qu'on assiste à l'oxydation du rhénium métal, le gain d'oxygène provoquant cette augmentation de masse. Cette hypothèse est étayée par la présence d'un pic exothermique dont le maximum se situe à 360 °C sur la courbe AED. Ce pic exothermique apparaît dès 260 °C tandis que l'augmentation de masse de l'échantillon débute à 307 °C. Entre 260 et 307 °C, la masse de l'échantillon diminue de 0,2 %. Ceci peut s'expliquer par le fait que la perte de masse due à la désorption d'eau est plus importante que la prise de masse consécutive à l'oxydation du rhénium métal.

Une autre explication possible est que cette perte de masse est due à la sublimation de Re_2O_7 gazeux.

- Entre 380 et 400 °C, on enregistre une diminution de masse (0,1 %) probablement liée à la désorption de Re_2O_7 gazeux. Si l'on considère que la perte de masse mesurée entre 260 et 307 °C est due à la sublimation de Re_2O_7 gazeux (0,2 %) alors l'échantillon a perdu au total 0,3 % de rhénium. Or, la perte de rhénium enregistrée par ICP est de 0,5 %. Cette différence peut s'expliquer par le fait qu'entre 307 et 380°C, la perte de masse due à la sublimation de Re_2O_7 est négligeable par rapport à la prise de masse de l'échantillon consécutive à l'oxydation du rhénium. Dans cet intervalle de température, on enregistre une augmentation de la masse du catalyseur, la perte de rhénium n'est pas mesurable.

Dans tous les cas, plusieurs phénomènes se produisent simultanément ce qui rend difficilement interprétable les courbes d'analyse thermique.

- A partir de 400 °C, on peut considérer que la masse de l'échantillon reste constante.

Durant la calcination sous mélange He/O_2 , la formation des oxorhénates peut se produire selon deux voies : par Chemical Vapor Deposition (CVD) et/ou par « thermal spreading ». La CVD implique qu'une fois le rhénium oxydé en Re_2O_7 , ce composé se sublime et se redépose de manière homogène sur le support. On constate que l'oxydation du rhénium se produit à plus de 300 °C, température supérieure à la température de sublimation de Re_2O_7 (250 °C). Dans cette gamme de température, Re_2O_7 se trouve donc à l'état gazeux ce qui devrait se traduire, sur la courbe ATG, par une perte de masse. Cependant, entre 307 et 380 °C, la masse de l'échantillon ne fait qu'augmenter ce qui montrerait qu'après sublimation, Re_2O_7 s'adsorbe rapidement sur le support. Ceci peut également signifier qu'une fois formé, Re_2O_7 ne sublime pas et diffuse sur toute la surface du solide. Selon cette dernière hypothèse, la synthèse des catalyseurs se déroulerait alors selon un « thermal spreading ».

L'analyse, par ATG-AED, de la calcination du mélange mécanique ne nous permet pas de déterminer selon lequel des deux mécanismes, CVD ou « thermal spreading », se réalise la formation du catalyseur. Les deux phénomènes peuvent aussi avoir lieu simultanément.

La nature des oxorhénates adsorbés est toujours inconnue. Afin d'affiner la compréhension du mécanisme de leur formation à la surface de l'anatase, la synthèse des catalyseurs a été suivie en spectroscopie Raman *in situ*. Cette technique permet de travailler

sous oxygène pur et de suivre l'évolution de la nature des oxorhénates durant la synthèse du catalyseur.

B.2.5. Spectroscopie Raman

B.2.5.1. Suivi de la synthèse de 6.9RKMM et 6.9RFMM

B.2.5.1.1. Conditions expérimentales

L'étude de l'évolution de la nature des oxorhénates à la surface des deux anatases K03 et F01 durant la synthèse par calcination du mélange mécanique $\text{Re}^0\text{-TiO}_2$ a été suivie par spectroscopie Raman *in situ*. Pour chaque cas, le mélange rhénium métal - anatase a été placé dans le réacteur de la cellule Raman puis chauffé sous $30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ d'oxygène pur jusqu'à $400 \text{ }^\circ\text{C}$. Le système a été maintenu à $400 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 3 h. Les spectres Raman enregistrés durant l'expérience ont été normalisés par rapport à l'aire des raies de l'anatase comprises entre 130 et 900 cm^{-1} , ceci pour tenir compte de l'élargissement de ces raies induit par l'augmentation de la température.

B.2.5.1.2. Suivi de la synthèse de 6.9RKMM

Les spectres Raman enregistrés durant l'expérience sont présentés sur la Figure III-11.

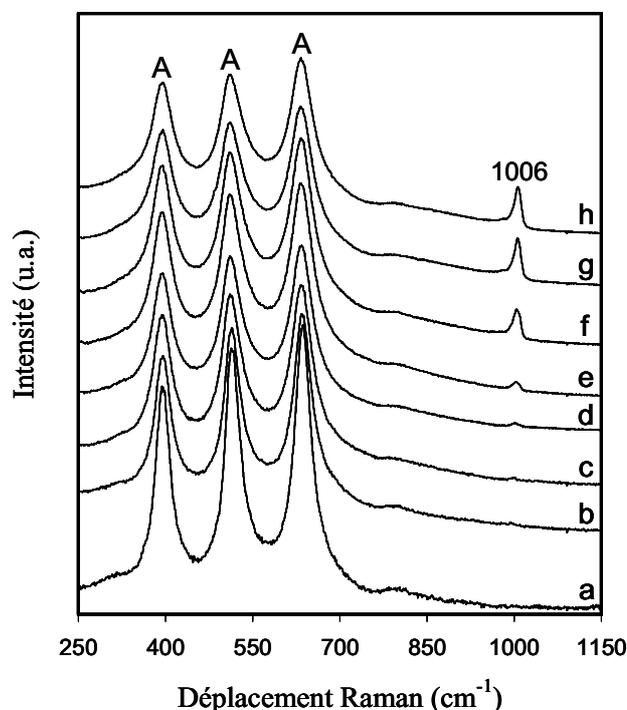


Figure III-11 : Spectres Raman enregistrés durant la calcination sous O_2 du mélange mécanique rhénium métal - K03 : (a) $25 \text{ }^\circ\text{C}$, (b) $150 \text{ }^\circ\text{C}$, (c) $250 \text{ }^\circ\text{C}$, (d) $300 \text{ }^\circ\text{C}$, (e) $325 \text{ }^\circ\text{C}$, (f) $350 \text{ }^\circ\text{C}$, (g) $400 \text{ }^\circ\text{C}$, (h) $400 \text{ }^\circ\text{C}$ après 3 h.

A température ambiante sous flux d'oxygène, et jusqu'à 250 °C, seules les raies de l'anatase apparaissent. On constate que les raies attribuées à TiO_2 s'élargissent lorsque la température augmente. Même si les raies d'un spectre Raman ont tendance à s'élargir avec l'augmentation de la température traduisant l'agitation thermique des atomes, dans le cas présent, l'élargissement des raies de l'anatase peut également traduire une augmentation des défauts de structure. A 250 °C, une raie apparaît à 1006 cm^{-1} . L'intensité de cette raie croît jusqu'à 400 °C, ce qui peut traduire une augmentation de la quantité de rhénium sur ce grain de catalyseur.

Cette raie est communément attribuée à la bande d'élongation de la liaison terminale $\text{Re}=\text{O}$ [26]. Ce type de signature Raman traduit la présence d'une seule liaison $\text{Re}=\text{O}$ sur les oxorhénates [27]. Il est généralement admis que sur le support TiO_2 , les oxorhénates sont des monomères [16, 28]. Dès lors, sur K03, à 400 °C sous oxygène, les oxorhénates seraient des monomères en configuration monooxo (Figure III-12-1) Une bande de déformation de la liaison $\text{O}-\text{Re}-\text{O}$ devrait apparaître vers 340 cm^{-1} [5]. Cependant, sur nos spectres, celle-ci est probablement masquée par les raies de structure de l'anatase dans la région des basses fréquences. L'apparition d'un signal Raman caractéristique des oxorhénates s'est produite à 250°C. Cependant, cette température ne correspond pas nécessairement à la température d'oxydation du rhénium métal sous oxygène pur. En effet, cette expérience a été renouvelée à plusieurs reprises et à chaque fois, le signal des oxorhénates est apparu à une température différente. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que le mélange mécanique $\text{Re}^0 - \text{TiO}_2$ n'est pas homogène. Certains grains de TiO_2 ne présentent pas de rhénium métal en surface en début d'expérience. Après introduction d'oxygène dans la cellule, les oxorhénates s'adsorbent et/ou diffusent à la surface de TiO_2 durant la calcination. Ainsi, selon le grain de TiO_2 choisi pour focaliser le faisceau laser, la température à laquelle apparaît le signal des monomères est différente. Lors d'une expérience, nous avons détecté les raies Raman des monomères à température ambiante, peu de temps après l'introduction d'oxygène dans la cellule Raman. Le fait que les monomères se forment en dessous de la température de sublimation de Re_2O_7 (250°C) montre qu'au moins une partie du processus de formation des oxorhénates ne se produit pas par CVD. A des températures inférieures à 250 °C, la formation des oxorhénates s'apparenterait à du « thermal spreading ». Cependant, d'après les résultats obtenus par ATG-AED, la majeure partie du rhénium métal s'oxyde à des températures supérieures à la température de sublimation de Re_2O_7 . L'oxydation du rhénium à basse température est donc un phénomène minoritaire. A la fin de la calcination, tous les grains de TiO_2 présentent des oxorhénates : le catalyseur est homogène. Le fait que la signature Raman de Re_2O_7 n'est

jamais été observée montre que le processus de dissociation de cette espèce, qui aboutit à la formation des monomères, est rapide.

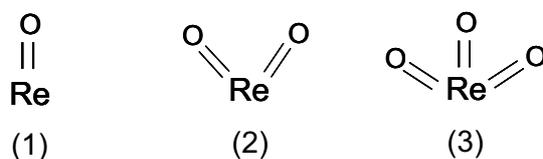


Figure III-12 : Représentation des oxorhénates en configuration (1) monooxo, (2) dioxo et (3) trioxo.

B.2.5.1.3. Suivi de la synthèse de 6.9RFMM

Les spectres Raman enregistrés durant l'expérience sont présentés Figure III-13.

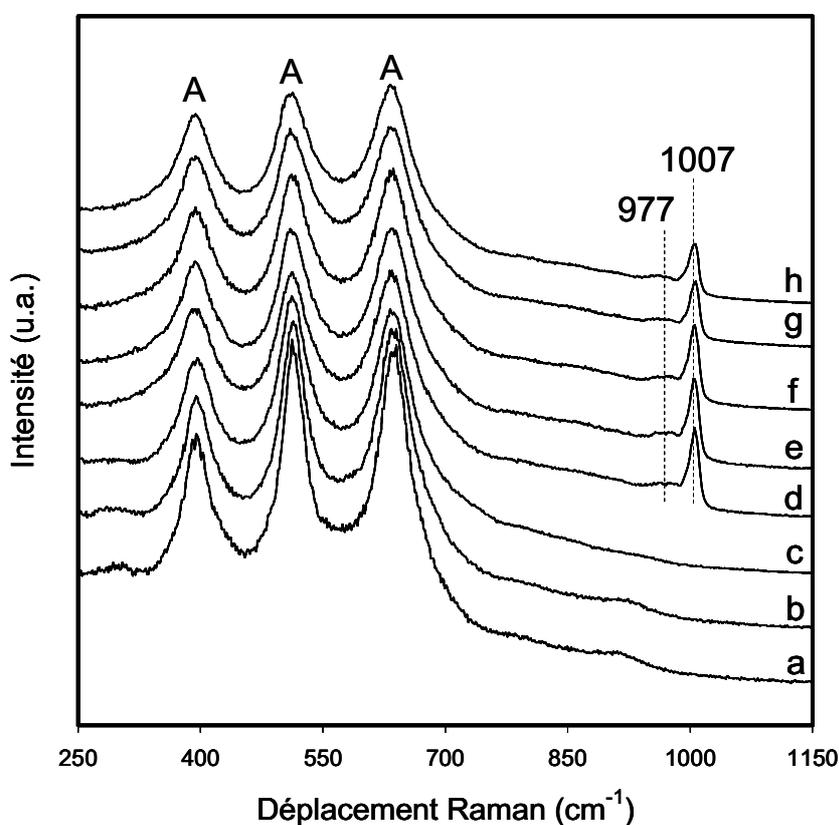


Figure III-13 : Spectres Raman enregistrés durant la calcination sous O₂ du mélange mécanique rhénium métal – F01: (a) 25 °C, (b) 100 °C, (c) 250 °C, (d) 270 °C, (e) 280 °C, (f) 300 °C, (g) 400 °C, (h) 400 °C après 3 h.

A température ambiante sous flux d'oxygène, et jusqu'à 270 °C, seules les raies de l'anatase sont visibles sur les spectres Raman. A 270 °C, deux raies apparaissent : une raie fine et intense à 1007 cm⁻¹ et une raie large et de faible intensité à 977 cm⁻¹. Ces deux raies sont attribuables aux bandes d'élongation symétrique (1007 cm⁻¹) et antisymétrique (977cm⁻¹)

des liaisons terminales Re=O. La présence de bandes d'élongation symétrique et antisymétrique induit que les oxorhénates possèdent plus d'une liaison Re=O. Ce type de signature Raman peut traduire la présence de deux liaisons Re=O (configuration dioxo : Figure III-12-2) ou trois liaisons Re=O (configuration trioxo : Figure III-12-3) [27]. Les oxorhénates présents à la surface de F01 seraient donc des monomères en configuration di- ou trioxo. Les deux raies caractéristiques de ces espèces restent présentes jusqu'à 400 °C. Nous avons vu précédemment que F01 renferme encore des ions sodium après lavage. Le sodium peut réagir avec les oxorhénates pour former NaReO₄. Cependant, aucune raie caractéristique de ce composé (~960, ~928, ~890 cm⁻¹) n'apparaît sur les spectres de 6.9RFMM. Le sodium n'est donc pas présent en quantité suffisante pour que NaReO₄ se forme [16]. Afin de nous assurer que les raies à 1007 et 973 cm⁻¹ sont liées à la présence de la même espèce, nous avons suivi l'évolution de l'aire de ces deux raies en fonction de la température de calcination. Dans un premier temps, les spectres Raman ont été déconvolués dans la région des nombres d'onde compris entre 900 et 1050 cm⁻¹. Un exemple de déconvolution est présenté Figure III-14.

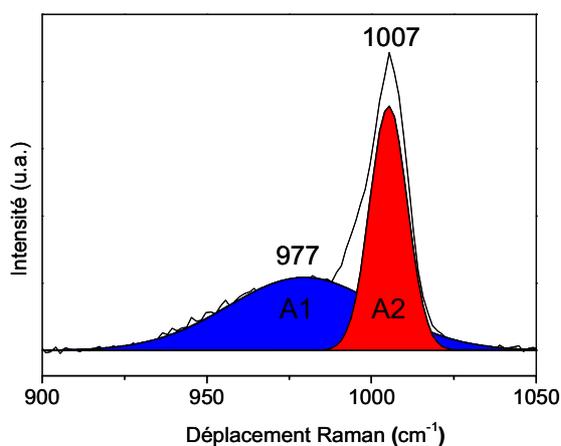


Figure III-14 : Spectre Raman du mélange mécanique rhénium métal - F01 enregistré à 270 °C sous O₂ : déconvolution des raies Raman dans le domaine des longueurs d'onde compris entre 900 et 1050 cm⁻¹.

L'évolution de l'aire des raies à 1007 (courbe A2) et 977 cm⁻¹ (courbe A1) a été ensuite tracée en fonction de la température Figure III-15. Pour les deux raies, les profils des courbes sont similaires, ce qui est en accord avec le fait qu'elles sont liées à la même espèce.

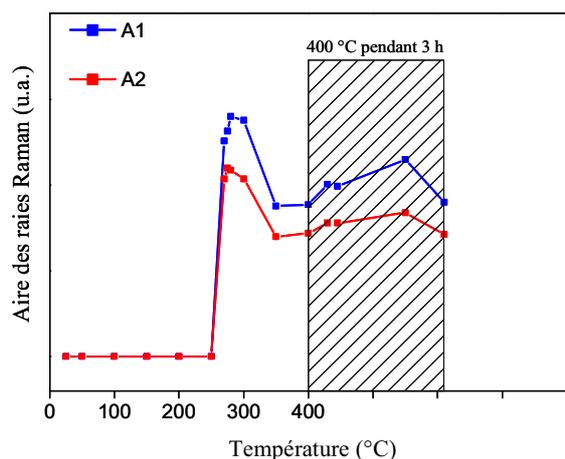


Figure III-15 : Evolution de l'aire des raies obtenues après déconvolution des spectres Raman enregistrés durant la calcination du mélange mécanique rhénium métal - F01 dans la domaine des longueurs d'onde compris entre 900 et 105 0 cm^{-1} .

B.2.5.2. 6.9RKMM et 6.9RFMM remis à l'air après synthèse

Les spectres Raman des catalyseurs 6.9RKMM et 6.9RFMM remis à l'air après synthèse enregistrés en conditions *ex situ* sont présentés sur la Figure III-16.

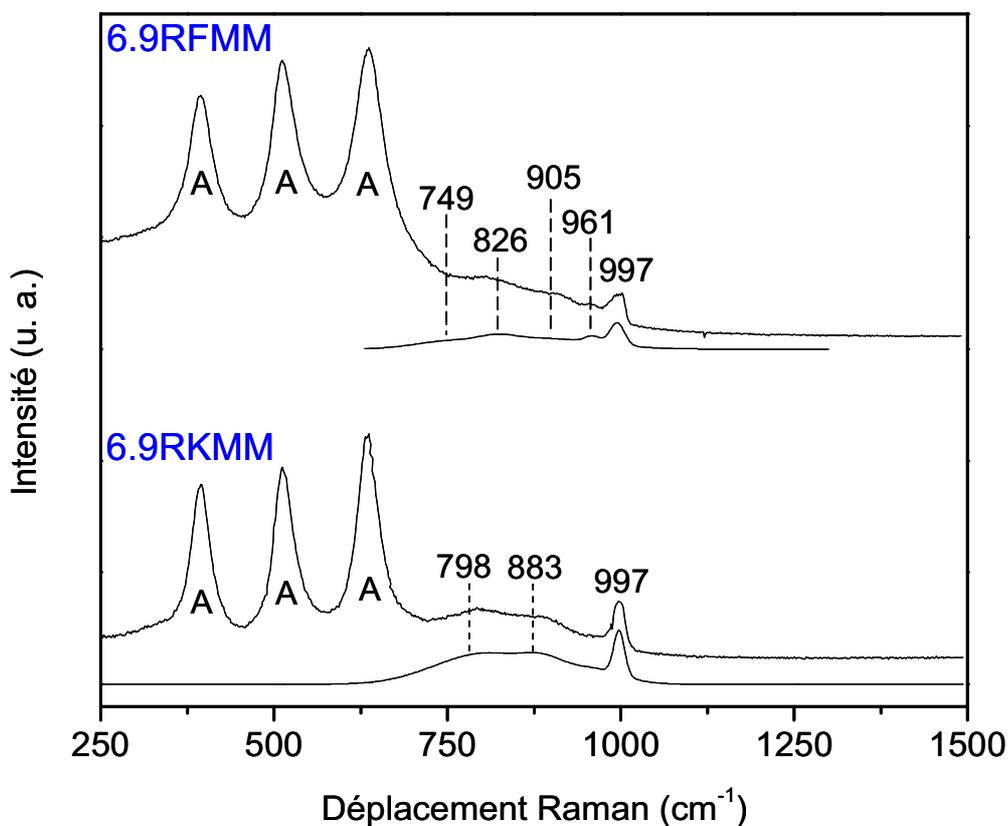


Figure III-16 : Spectres Raman enregistrés *ex situ* après synthèse : (en bas) 6.9RKMM et (en haut) 6.9RFMM. Sous chaque spectre est présenté ce même spectre soustrait de la contribution de l'anatase.

On constate que la remise à l'air des catalyseurs après synthèse se traduit par l'apparition de nouvelles raies entre 750 et 960 cm^{-1} . Afin de déterminer plus précisément l'origine et l'attribution des raies des oxorhénates, le signal Raman de l'anatase a été soustrait du spectre du catalyseur. En effet, dans la région comprise entre 750 et 950 cm^{-1} , le signal Raman des deux anatases présente une raie à 795 cm^{-1} et F01 possède en plus une raie vers 920 cm^{-1} . Le résultat de la soustraction du signal des anatases aux spectres *ex situ* des Re/TiO₂ remis à l'air après synthèse est présenté également sur les Figure III-16 sous chacun des spectres Raman « bruts ».

B.2.5.2.1. Région située entre 960 et 1010 cm^{-1}

Il a été rapporté [5] que les spectres Raman des catalyseurs de type Re_xO_y supportés, calcinés puis remis à l'air, présentent une bande d'élongation symétrique Re=O vers 970 cm^{-1} traduisant le fait que les oxorhénates sont fortement hydratés et possèdent la structure de l'ion ReO₄⁻ en solution. Dans notre cas, la mise à l'air des échantillons après synthèse entraîne également leur hydratation comme en témoigne le déplacement de la bande d'élongation symétrique Re=O vers les plus bas nombres d'onde : celle-ci se situe à 997 cm^{-1} pour 6.9RKMM (Figure III-16-en bas) contre 1006 cm^{-1} à 400°C sous oxygène (Figure III-11) et à 997 cm^{-1} pour 6.9RFMM (Figure III-16-en haut) contre 1007 cm^{-1} à 400°C sous oxygène (Figure III-13). Deux raisons peuvent expliquer que la bande d'élongation symétrique ne se situe pas à 970 cm^{-1} : soit les catalyseurs ne s'hydratent pas complètement après remise à l'air, soit ceux-ci sont partiellement déshydratés sous le faisceau laser.

La raie à 961 cm^{-1} sur le spectre de 6.9RFMM correspond à la bande d'élongation antisymétrique de la liaison Re=O. Les oxorhénates sont donc toujours en configuration di- ou trioxo sur F01 après remise à l'air. L'absence d'une bande d'élongation antisymétrique sur le spectre de 6.9RKMM indique que les oxorhénates sont toujours en configuration monooxo.

B.2.5.2.2. Région située entre 700 et 960 cm^{-1}

Les spectres Raman des deux catalyseurs remis à l'air font apparaître de nouvelles raies larges entre 700 et 960 cm^{-1} . Des épaulements similaires ont déjà été observés en conditions *in situ* sur des oxomolybdates partiellement réduits (groupement Mo-OH, raie vers 840 cm^{-1}) [29-31], Ceci suggère que du rhénium est présent sur les catalyseurs à un état d'oxydation inférieur à VII. Cette hypothèse est confirmée par les analyses XPS de ces catalyseurs, présentées par la suite.

Il est également communément admis que les raies situées dans la région comprise entre 750 et 950 cm^{-1} peuvent correspondre aux bandes d'élongation antisymétrique M-O-M, (avec M = Re et/ou Ti) [32]. Les raies observées dans cette région peuvent donc être attribuées à l'élongation de la liaison Re-O dans le groupe Ti-O-Re, ou dans le groupement Re-O-Re de polymères Re_xO_y . A notre connaissance, ces raies n'ont jamais été observées en Raman-visible sur des catalyseurs à base de rhénium supportés calcinés sous atmosphère oxydante.

Chua *et al.* [26] ont comparés les spectres Raman-UV et visible d'un catalyseur Mo/ Al_2O_3 . Ces auteurs ont proposé que certains modes de vibrations puissent être exaltés par un effet de résonance en fonction de la longueur d'onde excitatrice. Ces phénomènes d'exaltation peuvent expliquer nos observations dans la région 700 et 960 cm^{-1} et être dus à une augmentation de la section efficace de diffusion Raman dans le visible (532 nm) lorsque qu'une partie du rhénium se trouve à l'état d'oxydation VI. En effet, les oxorhénates présentant du Re^{VI} possèdent une bande d'absorption vers 520 nm [3].

L'allure différente des massifs de 6.9RKMM et de 6.9RFMM indique une différence de structure entre les oxorhénates présents sur ces deux catalyseurs. Néanmoins ils possèdent tous deux des ponts Re-O-M (M = Re et/ou Ti) où certains atomes de rhénium présents dans ces liaisons sont au degré d'oxydation VI. Comme nous l'avons proposé ci-dessus, la présence de groupements hydroxyles sur des atomes de rhénium réduit est également envisageable puisque ces catalyseurs sont hydratés.

B.2.5.3. 6.9RKMM et 6.9RFMM déshydratés (traité 1 h à 350 °C sous He)

Les structures des oxorhénates supportés évoluent selon le degré d'hydratation du catalyseur [5]. C'est pourquoi nous avons traité, 1 h à 350 °C sous hélium, 6.9RKMM et 6.9RFMM afin de les déshydrater. Les spectres Raman de ces catalyseurs ont alors été enregistrés après traitement thermique, à température ambiante sous hélium sans remise à l'air et sont présentés Figure III-17. Le signal Raman des anatases a été soustrait de chaque spectre, le résultat est présenté sous les spectres Raman « bruts ».

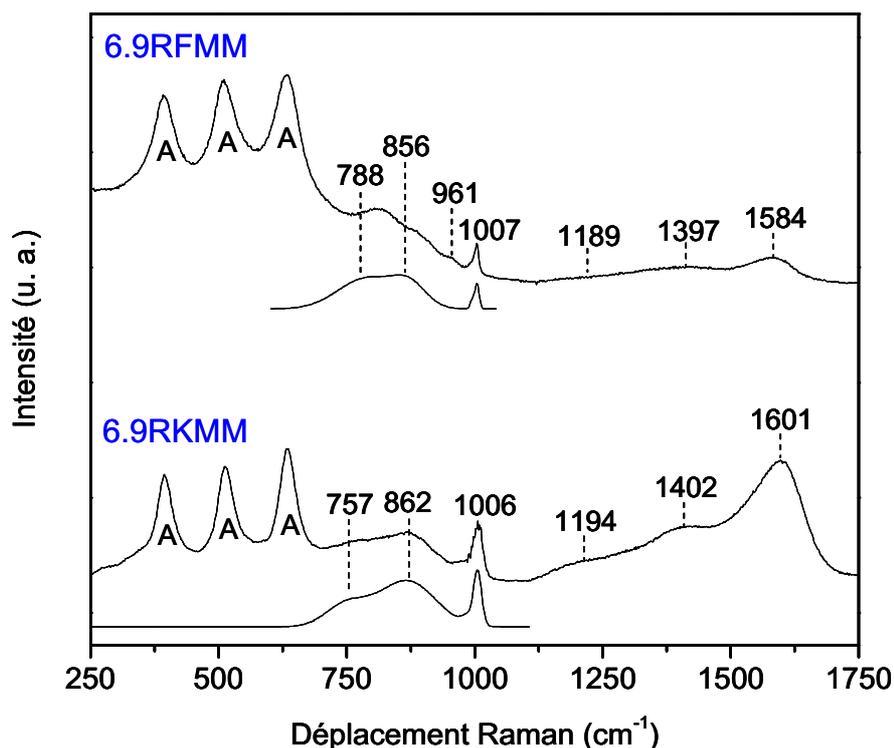


Figure III-17 : Spectres Raman des catalyseurs déshydratés : (en bas) 6.9RKMM et (en haut) 6.9RFMM. Sous chaque spectre est présenté ce même spectre soustrait de la contribution de l'anatase.

B.2.5.3.1. Région située entre 960 et 1010 cm^{-1}

Après traitement à 350 °C sous hélium, les oxorhénates présents sur K03 sont totalement déshydratés. En effet, la bande d'élongation symétrique s'est déplacée vers les plus hauts nombres d'onde et se situe à 1006 cm^{-1} , soit à la même position qu'en fin de synthèse à 400 °C sous oxygène (Figure III-11). Sur 6.9RKMM déshydraté sous hélium, les oxorhénates sont en configuration monooxo.

Après 1 h à 350 °C sous hélium, les oxorhénates présents sur F01 sont également totalement déshydratés : la bande d'élongation symétrique Re=O est située à 1007 cm^{-1} (même position qu'en fin de synthèse à 400 °C sous oxygène, Figure III-13). La bande d'élongation antisymétrique, visible à 961 cm^{-1} sur le spectre Raman du catalyseur hydraté, est toujours présente après déshydratation mais est moins intense. Les oxorhénates à la surface de 6.9RFMM sont toujours sous forme de di- ou trioxy.

B.2.5.3.2. Région située entre 700 et 960 cm^{-1}

Le traitement sous hélium a engendré des changements dans l'allure des massifs situés dans cette région des spectres. Ainsi, sur le spectre de 6.9RKMM, le massif présente deux maxima à 757 et 862 cm^{-1} , le signal étant plus intense vers 862 cm^{-1} . Pour 6.9RFMM,

l'intensité du massif a augmenté après déshydratation et celui-ci présente deux « sommets » à 788 et 856 cm^{-1} . Nous avons supposé que des raies correspondant à la liaison Re-OH forment en partie ces massifs lorsque le catalyseur est hydraté. Lors de la déshydratation, il est possible que ce type de liaison disparaisse engendrant l'apparition de nouvelles liaisons Re-O-M (M = Re et/ou Ti) ou Re=O ce qui modifie l'allure des spectres dans cette région. L'attribution précise des raies qui correspondent aux liaisons Re-O-Re et Re-O-Ti ne peut se faire sans passer par des calculs DFT, par exemple. Les allures des massifs de 6.9RFMM et 6.9RKMM déshydratés sont différentes suggérant que la structure des oxorhénates adsorbés à la surface de ces deux catalyseurs n'est pas la même.

B.2.5.3.3. Région située entre 1010 et 1800 cm^{-1}

Après 1 h à 350 °C sous hélium, un signal Raman est détecté sur les spectres des deux catalyseurs. L'intensité de ce signal est plus importante pour 6.9RKMM : celui-ci se caractérise par une raie intense vers 1601 cm^{-1} accompagnée de deux raies de plus faible intensité vers 1402 et 1194 cm^{-1} . Le signal est beaucoup moins intense sur 6.9RFMM où seule une raie à 1584 cm^{-1} est clairement distinguée. Cette signature Raman est caractéristique d'espèces carbonées [33]. Il a été montré que ReO_3 , composé où le rhénium est au degré d'oxydation VI, est très réactif avec le dioxyde de carbone atmosphérique et peut dissocier cette molécule [34]. Il est donc possible que la formation d'espèces carbonées sur 6.9RKMM et 6.9RFMM soit liée à la présence de Re^{VI} sur ces catalyseurs. Nous montrerons dans la suite de ce chapitre que l'intensité de ces raies Raman semble être corrélée à la nature des oxorhénates.

La synthèse par mélange mécanique étant peu commune pour des catalyseurs supportés à base de rhénium, nous avons cherché à savoir si cette méthode de préparation est à l'origine de la présence de rhénium à un degré d'oxydation inférieur à VII. En effet, la présence de rhénium réduit à la surface du catalyseur peut être due à une température de calcination du mélange mécanique insuffisante pour oxyder totalement tout le rhénium métal en Re^{VII} . Nous avons donc comparé les spectres Raman de 6.9RKMM et de 6.9RFMM avec les spectres Raman des mêmes catalyseurs préparés par imprégnation à humidité naissante. Le précurseur utilisé pour l'imprégnation du support est l'acide perrhénique (HReO_4), qui contient du rhénium au degré d'oxydation VII.

B.2.5.4. Synthèse de 7.1RKAP et de 7.0RFAP

L'évolution de la nature des espèces Re_xO_y à la surface de K03 durant la synthèse du catalyseur par la méthode d'imprégnation à humidité naissante a été suivie par spectroscopie Raman en conditions *ex situ*. Ainsi, des spectres Raman du catalyseur ont été enregistrés après chaque étape de sa synthèse : maturation, séchage, calcination. Ces spectres sont représentés sur la Figure III-18. Sur cette figure est également présenté le spectre *ex situ* de 7.0RFAP après synthèse (Figure III-18-e).

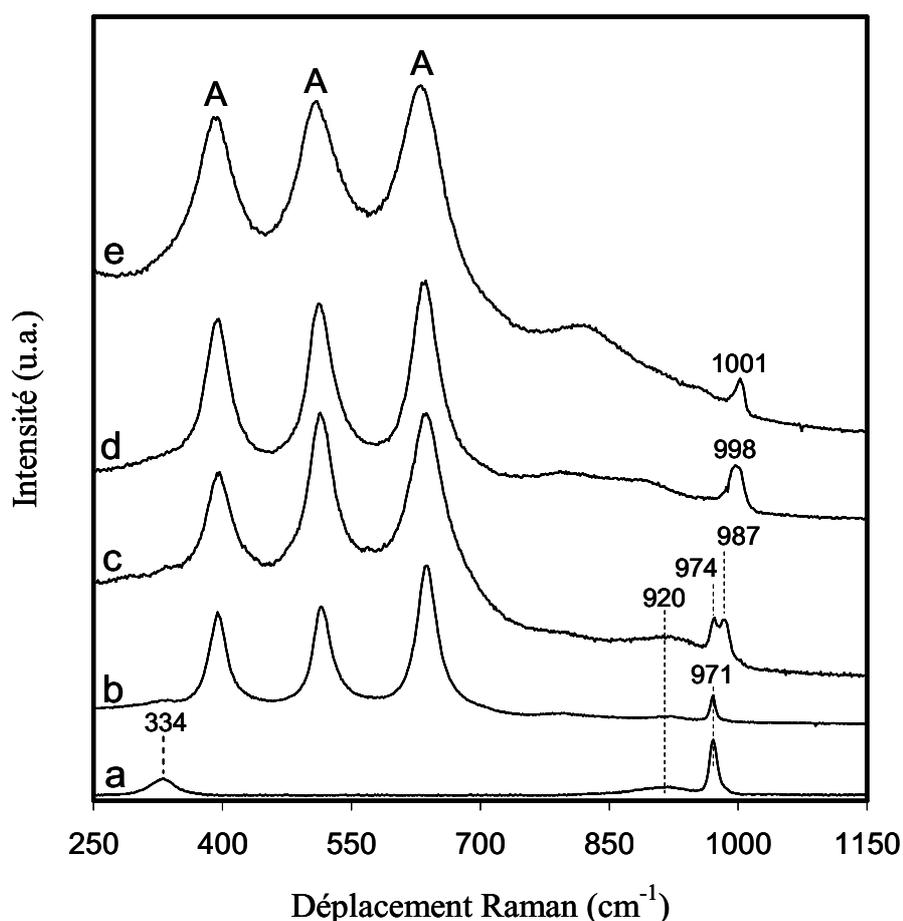


Figure III-18 : Spectres Raman de 7.1RKAP enregistrés *ex situ* après chaque étape de sa synthèse : (a) solution d'imprégnation (HReO_4), (b) après maturation, (c) après séchage, (d) après calcination sous azote et (e) spectre Raman du 7.0RFAP enregistré *ex situ* après calcination sous azote.

Le spectre de la solution d'imprégnation (Figure III-18-a) est caractéristique de l'ion perrhénate en solution aqueuse, c'est-à-dire ReO_4^- en symétrie T_d . Les vibrations des liaisons rhénium-oxygène sont caractérisées par une raie fine à 971 cm^{-1} (bande d'élongation symétrique $\text{Re}=\text{O}$) une raie large et peu intense à 920 cm^{-1} (bande d'élongation

antisymétrique Re=O) et une raie de moyenne intensité (bande de déformation O-Re-O)) à 334 cm^{-1} [5].

Après maturation (Figure III-18-b), outre les raies de structure de l'anatase à 396, 515, et 637 cm^{-1} , le spectre Raman de 7.1RKAP est similaire à celui de la solution d'imprégnation suggérant que le rhénium est présent à la surface de l'anatase au centre d'un tétraèdre ReO_4^- non déformé. Ainsi, le catalyseur est fortement hydraté et la puissance du laser n'est pas suffisante pour le déshydrater.

Le spectre du catalyseur séché à 100 °C (Figure III-18-c) présente deux bandes d'élongation symétrique Re=O à 974 et 987 cm^{-1} indiquant que certains oxorhénates adsorbés sont encore hydratés et d'autres partiellement déshydratés.

Les spectres *ex situ* de 7.1RKAP et de 7.0RFAP, après calcination sous azote à 400 °C pendant 6 h, présentent la bande d'élongation symétrique Re=O respectivement à 998 cm^{-1} (Figure III-18-d) et 1001 cm^{-1} (Figure III-18-e). Comme pour 6.9RKMM et 6.9RFMM, les bandes d'élongation symétrique Re=O sur les spectres de 7.1RKAP et 7.0RFAP remis à l'air après calcination ne se situent pas à 970 cm^{-1} . Les catalyseurs ne sont donc pas fortement hydratés comme habituellement reporté dans la littérature. Nous avons vu, sur le spectre de 7.0RKAP enregistré après maturation, que la puissance du laser n'est pas suffisante pour déshydrater le catalyseur. La raison pour laquelle les bandes d'élongation symétrique Re=O ne se situent pas à 970 cm^{-1} sur les spectres des catalyseurs remis à l'air après calcination est que nos catalyseurs ne s'hydratent pas complètement à l'air. A ce stade, pour les mêmes raisons évoquées que pour les catalyseurs synthétisés par mélange mécanique, il n'est pas possible de déterminer le nombre de liaisons terminales Re=O des oxorhénates.

On constate l'apparition de nouvelles raies entre 700 et 960 cm^{-1} . Ces raies étant présentes sur tous les catalyseurs remis à l'air après synthèse (6.9RKMM, 6.9RFMM, 7.0RFAP et 7.1RKAP), leur présence n'est donc pas liée à la méthode de préparation utilisée.

B.2.5.5. Conclusion

Le suivi, par la spectroscopie Raman *in situ*, de la synthèse des catalyseurs Re/TiO₂ a permis de suggérer qu'une partie du mécanisme de formation des oxorhénates isolés se produit selon le processus de « thermal spreading » lorsque la température de calcination est inférieure à la température de sublimation de Re₂O₇ (250 °C). Cependant, la majorité du rhénium s'oxyde au-delà de 250 °C . De 250 à 400 °C , la spectroscopie Raman ne permet pas de déterminer quel mécanisme, CVD et/ou « thermal spreading » est prépondérant. Un doute subsiste également quant à la nature des oxorhénates adsorbés sur les oxydes de titane. A

400°C sous oxygène pur, la signature Raman des deux Re/TiO₂ semble indiquer que les oxorhénates sont sous forme de monomères en configuration monooxo sur 6.9RKMM et de monomères en configuration di- ou trioxo à la surface de 6.9RFMM. Néanmoins, la mise à l'air des catalyseurs et donc leur hydratation induit des changements importants dans le spectre des Re/TiO₂, notamment dans la région des nombres d'onde compris entre 700 et 960cm⁻¹. Nous avons montré que les bandes présentes dans cette zone correspondent à des bandes d'élongation Re-O-M (avec M = Re et/ou Ti) avec la présence de Re^{VI}. L'existence de Re^{VI} peut s'expliquer par l'éventuelle présence de centres F sur les anatases K03 et F01 [35]. En absence d'oxygène pur, les centres F cèderaient un électron à un atome Re^{VII} pour le transformer en Re^{VI}.

D'après la signature Raman de 6.9RKMM et de 6.9RFMM, nous supposons la présence de Re^{VI} sur ces catalyseurs. Des échantillons ont été analysés en spectroscopie de photoélectrons induit par rayons X (XPS) afin de confirmer cette hypothèse. En effet, cette technique est plus adaptée que la spectroscopie Raman pour sonder les degrés d'oxydation du rhénium.

B.2.6. Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)

Le photopic 2p du titane à 459 eV a servi de référence pour la calibration des énergies de liaison. L'écart entre chaque composante du doublet spin-orbite Re 4f_{7/2-5/2} a été fixée à 2,4eV, l'intensité relative du pic 4f_{5/2} de Re étant égale à 3/4 de celle du pic 4f_{7/2} de Re. On considère que les largeurs à mi-hauteur des photopics 4f de Re sont égales, la valeur de ce paramètre étant laissée libre. Les déconvolutions des spectres XPS des échantillons 6.9RKMM et 6.9RFMM sont représentées sur la Figure III-19. Les énergies de liaison de Re 4f_{7/2} obtenues pour chaque catalyseur ont été comparées aux énergies de liaison de composés dont le degré d'oxydation du rhénium est bien identifié (Re⁰, ReO₂, ReO₃, Re₂O₇). Ces composés serviront de références pour l'identification du degré d'oxydation du rhénium dans nos catalyseurs. A l'occasion d'une étude XPS sur des catalyseurs Re/Al₂O₃, Okal et al. [36] ont rassemblé quelques données XPS issues de la littérature sur ces composés de référence. Nous reportons en partie ces données dans le Tableau III-4. Le Tableau III-5 rassemble les résultats obtenus après la déconvolution des spectres des échantillons 6.9RFMM et 6.9RKMM. Il reporte l'énergie de liaison du photopic 4f_{7/2} de Re pour chaque degré d'oxydation, sa largeur à mi-hauteur ainsi que le pourcentage atomique de chaque degré d'oxydation du rhénium en surface.

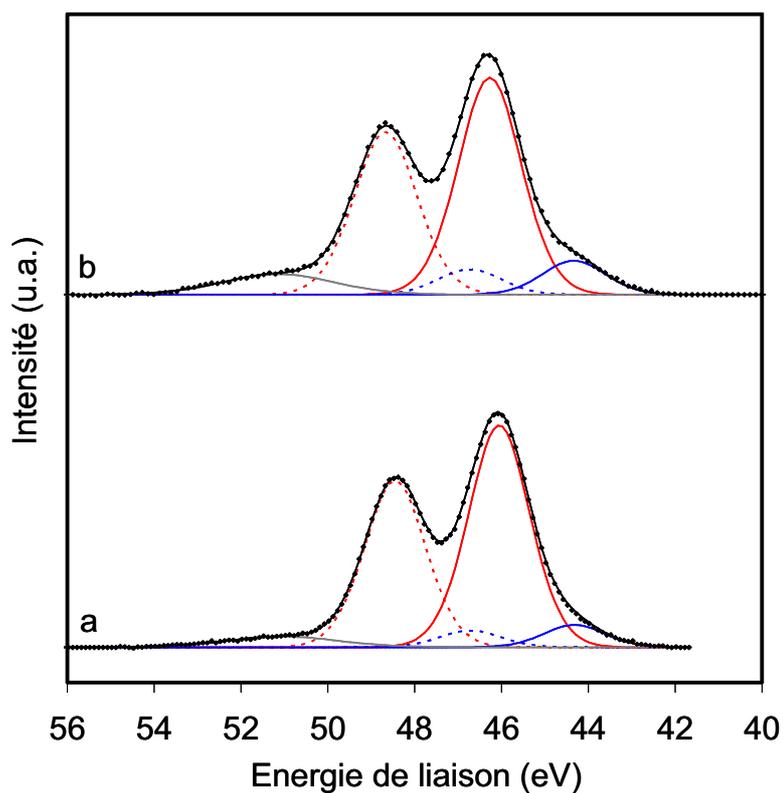


Figure III-19 : (a) Déconvolution du spectre XPS de 6.9RKMM, (b) déconvolution du spectre XPS de 6.9RFMM. (—) $\text{Re}^{\text{VI}} 4f_{7/2}$, (---) $\text{Re}^{\text{VI}} 4f_{5/2}$, (—) $\text{Re}^{\text{VII}} 4f_{7/2}$, (---) $\text{Re}^{\text{VII}} 4f_{5/2}$, (—) satellite du $\text{Ti}3p$.

Tableau III-4 : Energies de liaison de $\text{Re} 4f_{7/2}$ (eV) publiées dans la littérature pour le rhénium métal, le dioxyde de rhénium, le trioxyde de rhénium et l'heptoxyde de dirhénium [36].

Composé	Re $4f_{7/2}$	Energie de référence (eV)
Re^0	40,9	C 1s = 285,0
	40,7	
ReO_2	42,5	
	43,3	
ReO_3	44,3	
	44,5	
Re_2O_7	47,3	
	46,9	
	46,8	
	46,5	

Tableau III-5 : Analyses des spectres XPS du 6.9RKMM et du 6.9RFMM après synthèse.

	Re 4f _{7/2}					
	Re ^{VI}			Re ^{VII}		
Catalyseur	Energie de liaison (eV) (± 0,1 eV)	Largeur à mi-hauteur	Pourcentage (%) (± 5 %)	Energie de liaison (eV) (± 0,1 eV)	Largeur à mi-hauteur	Pourcentage (%) (± 5 %)
6.9RKMM	44,3	1,6	9	46,1	1,6	91
6.9RFMM	44,4	1,7	13	46,3	1,7	87

Pour nos échantillons, les énergies de liaison du photopic 4f_{7/2} de Re au degré d'oxydation VII sont inférieures de 0,2 à 1,0 eV aux valeurs proposées dans la littérature pour Re₂O₇. Il a été montré que la différence d'énergie de liaison dépend de l'état d'oxydation et des plus proches voisins des atomes de rhénium [37]. Il peut également se produire un phénomène d'effet de charge induit par le support. La perte d'électrons au cours des processus de photoémission conduit à l'apparition d'une charge électrique positive à la surface de l'échantillon. Dans le cas où le support est isolant, cette charge diminue l'énergie cinétique des électrons éjectés et crée un décalage de plusieurs électronvolts sur les valeurs d'énergie de liaison « réelles ». Ces effets rendent délicat l'attribution des différents degrés d'oxydation.

Pour les deux échantillons, l'espèce Re^{VII} est majoritaire à la surface du support : 91 % pour 6.9RKMM et 87 % pour 6.9RFMM. Le reste du rhénium est à l'état d'oxydation VI : 9 % pour 6.9RKMM et 13 % pour 6.9RFMM. Les incertitudes sur les mesures des pourcentages atomiques étant de 5 %, nous considérerons que la répartition des différents degrés d'oxydation du rhénium en surface de 6.9RFMM est similaire à celles en surface de 6.9RKMM.

L'analyse XPS de 6.9RKMM et de 6.9RFMM valide donc l'hypothèse émise d'après les résultats obtenus en spectroscopie Raman, à savoir, qu'une partie du rhénium est à l'état d'oxydation VI sur les catalyseurs.

B.3. Conclusion

Les catalyseurs 6.9RKMM et 6.9RFMM ont été synthétisés par calcination sous oxygène pur d'un mélange mécanique de rhénium métal et d'anatase. Le suivi de la synthèse par spectroscopie Raman *in situ* a montré la formation d'oxorhénates adsorbés à des températures inférieures à la température de sublimation de Re₂O₇ (250 °C). A ces températures, ces espèces se forment *via* « thermal spreading ». Néanmoins, les résultats

obtenus en ATG-AED ont montré que la majeure partie du rhénium commence à s'oxyder à des températures supérieures à 250 °C. Dans cette gamme de température, nous n'avons pas pu déterminer le mécanisme de formation des oxorhénates adsorbés (CVD et/ou « thermal spreading »).

En fin de synthèse, sous oxygène pur, les oxorhénates adsorbés à la surface des deux anatases sont sous forme de monomères en configuration monooxo sur 6.9RKMM et de monomères en configuration di- ou trioxo sur 6.9RFMM. La remise à l'air puis la déshydratation des catalyseurs sous hélium entraîne des changements dans la structure des oxorhénates. Ainsi, sur les deux catalyseurs, des ponts Re-O-M (M = Re et/ou Ti), impliquant du Re^{VI}, sont formés. Sur les spectres Raman, les allures différentes des massifs entre 700 et 960 cm⁻¹ indiquent que la structure des oxorhénates en surface n'est pas la même sur les deux supports. Ceci est à relier à la différence de répartition atomique du rhénium sur 6.9RKMM et 6.9RFMM. En effet, la même quantité de rhénium (6,9 % en masse) a été déposée sur deux anatases qui ne possèdent pas la même aire spécifique. Ainsi, la répartition atomique du rhénium en surface de 6.9RFMM est de 0,9 atomes.nm⁻² et de 2,7 atomes.nm⁻² pour 6.9RKMM. Cette dernière valeur est supérieure à la répartition atomique maximale relevée dans la littérature pour TiO₂, qui est de 2,4 atomes.nm⁻² dans l'hypothèse où les atomes de rhénium restent isolés [38].

Dès lors, sur 6.9RFMM, où la répartition atomique du rhénium est faible, les oxorhénates seraient sous forme de monomères et des liaisons Re-O-Ti impliquant du Re^{VI} seraient présentes. Sur 6.9RKMM où la répartition atomique du rhénium est plus élevée, il est probable que les oxorhénates sont sous forme de polymères. Il existerait donc sur ce catalyseur des liaisons Re-O-Re impliquant du Re^{VI} minoritaire (~ 10 %) et du Re^{VII} reliés entre eux par un pont oxo.

La géométrie autour du rhénium reste ambiguë. Néanmoins, Purans *et al* [34] ont montré qu'un certain degré de désordre dans la structure de ReO₃ (initialement formé d'un réseau d'octaèdres ReO₆ reliés entre eux par des atomes d'oxygène), induit par broyage de ce composé, se traduit sur le spectre Raman du composé par l'apparition de deux raies à 880 et 990 cm⁻¹. La raie à 880 cm⁻¹ est attribuée à l'élongation symétrique Re-O impliquant un oxygène commun à un tétraèdre ReO₄ et un octaèdre ReO₆ tandis que la raie à 990 cm⁻¹ est produite par l'élongation Re-O dans un tétraèdre ReO₄. Ce modèle d'enchaînement de tétraèdre et d'octaèdre d'oxyde de rhénium peut être envisagé pour le catalyseur 6.9RKMM.

C. Etude des catalyseurs Re/Al₂O₃

Comme nous le verrons dans le chapitre suivant, nous avons testé les catalyseurs Re/TiO₂ étudiés précédemment en oxydation ménagée du méthanol. Nous avons également réalisé cette étude sur des catalyseurs de type Re/Al₂O₃ afin de mettre en évidence l'effet de l'acidité des supports sur l'activité de nos catalyseurs supportés.

C.1. Synthèse et caractérisation des supports Al₂O₃

C.1.1. Synthèse des alumines

Les alumines ont été synthétisées par la méthode sol-gel : 50 mL de tri-sec butanolate d'aluminium (Alfa Aesar) sont dissous dans 80 mL de 2-butanol (Fluka) à 85 °C sous agitation. L'hydrolyse de l'alkoxyde d'aluminium est effectuée ensuite par ajout de 35mL d'eau au goutte à goutte. La solution est laissée 1 h à 85 °C sous agitation puis 1 h à température ambiante sans agitation. Le gel obtenu est séché à 75 °C sous vide partiel à l'évaporateur rotatif afin d'éliminer le solvant résiduel. La poudre obtenue après évaporation est séchée à l'étuve à 100 °C pendant 12 h. Le solide final est obtenu après calcination sous air pendant 4 h. Dans le but d'obtenir des alumines d'acidités différentes, quatre échantillons de la poudre obtenue après séchage ont été calcinés à quatre températures différentes : 600, 800, 1000 et 1200 °C. Les alumines obtenues sont notées respectivement A600, A800, A1000 et A1200.

C.1.2. Caractérisation des alumines

C.1.2.1. Diffraction des rayons X (DRX)

Dans le but d'identifier les phases cristallines des alumines synthétisées, celles-ci ont été analysées par DRX. Les diffractogrammes des alumines A600, A800, A1000 et A1200 ont été comparés aux diagrammes de la base de données JCPDS (Figure III-20).

Pour les solides calcinés à 600 et 800 °C, la phase obtenue est γ -Al₂O₃. Ces solides sont quasiment amorphes. Après calcination à 1000 °C, le matériau mal cristallisé est sous forme d'un mélange des phases δ^* et θ . La phase α -Al₂O₃ est identifiée après traitement à 1200°C. Ces résultats sont en accords avec ceux de la littérature [39].

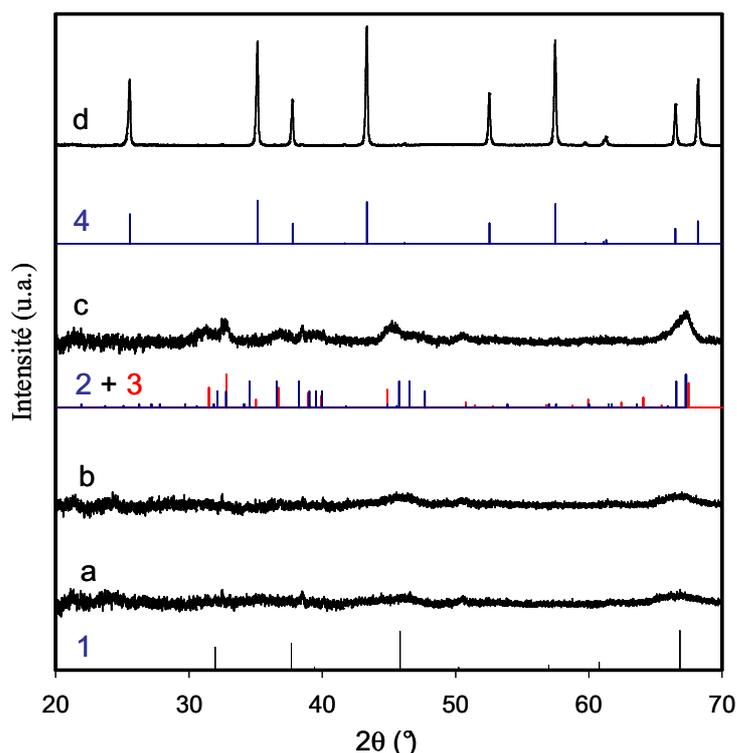


Figure III-20 : Diffractogrammes des aluminés (a) A600, (b) A800, (c) A1000, (d) A1200 ; (1) γ - Al_2O_3 – JCPDS no79-1558, (2) δ^* - Al_2O_3 – JCPDS no 46-1215, (3) θ - Al_2O_3 – JCPDS no 35-0121, (4) α - Al_2O_3 – JCPDS no 81-1667.

C.1.2.2. Mesure de surface BET

La température de calcination influe également sur la surface spécifique de l'alumine. En effet, comme rapporté Tableau III-6, la surface spécifique de l'alumine diminue lorsque la température de calcination augmente.

Tableau III-6 : Aire spécifique des aluminés A600, A800, A1000 et A1200.

Alumine	Surface spécifique ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) ($\pm 10 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$)
A600	356
A800	298
A1000	131
A1200	7

C.1.2.3. Mesure d'acidité par TPD de NH_3

Carre *et al.* [40] ont évalué les propriétés acide-base d'aluminés possédant différentes structures cristallographiques (eta, gamma, delta, thêta, alpha) à l'aide de la réaction modèle

de transformation d'un mélange de cyclopentanol et de cyclohexanone. Ces auteurs ont alors proposé de classer ces alumines en deux groupes : les alumines eta, gamma et delta possèdent un caractère acide tandis que les alumines thêta et alpha possèdent un caractère basique. D'après les conclusions de Carre *et al.*, les alumines A600 et A800 devraient être les plus acides, tandis que les alumines A1000 et A1200 seraient les moins acides. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons « sondé » l'acidité des alumines A600, A800, A1000 et A1200 par TPD de NH_3 .

L'évaluation de la quantité de sites acides ne tient compte que des sites libérés à une température maximale de 400 °C qui est la température de calcination des $\text{Re}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Ainsi, s'il existe des sites acides plus forts, ceux-ci sont encore neutralisés et ne sont pas quantifiés. Les acidités de chaque alumine ont ainsi été comparées. La désorption d'ammoniac a été suivie par spectrométrie de masse en enregistrant le signal du fragment $m/e = 16$. Le profil des signaux enregistrés sur les différentes alumines est représenté sur la Figure III-21. La quantification des sites acides s'est faite en intégrant chaque pic de désorption ; les résultats obtenus sont réunis dans Tableau III-7.

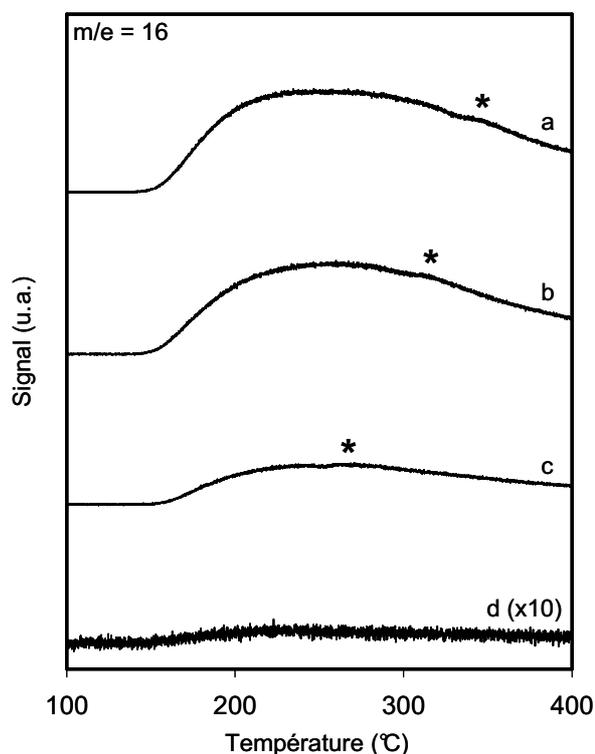


Figure III-21 : TPD de NH_3 suivies par spectroscopie de masse sur (a) A600, (b) A800, (c) A1000, (d) A1200.

Tableau III-7 : Température du maximum du pic de désorption de NH₃ et volume de NH₃ désorbé jusqu'à 400 °C des alumines A600, A800, A1000 et A1200.

Echantillon	Température du maximum de désorption de NH ₃ (°C)	V _{total} de NH ₃ (μmol/g)
A600	240-250	18,8
A800	250-260	16,3
A1000	250-260	8,1
A1200	non significatif	non significatif

Les profils des courbes enregistrées sur les différentes alumines seules ne présentent qu'un seul pic de désorption. La largeur des pics observés rend difficile l'attribution du maximum, cependant, on peut estimer celui-ci dans une gamme de température allant de 220 à 260°C montrant que les alumines possèdent des sites acides faibles. Le léger épaulement (marqué par un astérisque) observé sur les courbes est dû à la contribution de l'eau. Au regard des résultats présentés dans le Tableau III-7, on constate que plus la température de calcination de l'alumine est élevée, plus le volume d'ammoniac désorbé durant l'expérience diminue. En d'autres termes, la quantité de sites acides à la surface de l'alumine diminue avec l'augmentation de la température de calcination. Ceci s'explique par le fait que plus la température de calcination de l'alumine est élevée, plus la quantité d'hydroxyles de surface éliminés par chauffage est grande. La quantité d'hydroxyles en surface est également liée à la structure des alumines. Ainsi, sur A600 et A800 qui sont quasi amorphes et qui possèdent de grandes aires spécifiques, le nombre d'hydroxyles en surface est élevé, tandis que sur A1200 qui est une alumine bien cristallisée et qui possède une petite aire spécifique, le nombre d'hydroxyles de surface est quasi nul. Ces résultats confirment l'hypothèse émise à parti des travaux de Carre *et al* [40]. Le classement, par ordre décroissant de quantité de sites acides, des alumines synthétisées est donc : A600 (γ -Al₂O₃) > A800 (γ -Al₂O₃) > A1000 (δ^* et θ -Al₂O₃) > A1200 (α -Al₂O₃).

C.1.2.4. Conclusion

A partir du même gel d'alumine séché, quatre alumines de phases cristallines, d'acidité et de surface spécifique différentes ont été synthétisées. Il a suffi, pour cela, de faire varier la température de calcination du gel d'alumine séché. Ainsi, les gels d'alumine calcinés à 600 et 800 °C ont conduit à la formation d'alumine gamma ; un mélange d'alumine delta* et thêta a été obtenu après calcination du gel à 1000 °C ; la calcination du gel à 1200 °C a

conduit à la formation d'alumine alpha. Nous avons mis en évidence que l'augmentation de la température de calcination de l'alumine entraîne une diminution de la quantité de sites acides à sa surface. La température de calcination de l'alumine a également une influence sur l'aire spécifique du solide final. En effet, plus la température de calcination de l'alumine est élevée, plus son aire spécifique finale est faible.

C.2. Caractérisation des catalyseurs Re/Al₂O₃

Les catalyseurs ont été synthétisés par mélange mécanique de rhénium métal et d'alumine suivi d'une calcination à 400 °C sous oxygène pur pendant 6 h (montée en température de 1 °C/min). Après dépôt de rhénium, les catalyseurs synthétisés à partir de A600, A800, A1000 et A1200 sont respectivement nommés : RA600, RA800, RA1000, RA1200 ; la quantité de rhénium précédant cette dénomination. Par exemple, un catalyseur à 16% (en masse) de rhénium préparé avec de l'A600 sera nommé : 16RA600.

C.2.1. Mesure de surface BET et analyse ICP

La quantité maximale de rhénium pouvant être supportée par les quatre alumines a été déterminée par ICP-AES. Chaque catalyseur a été synthétisé à partir d'un mélange à 20 % en masse initiale de rhénium métal. Le pourcentage de rhénium de chaque échantillon a ensuite été évalué après calcination. Les aires spécifiques des solides, après dépôt de rhénium, ont été déterminées et comparées aux aires spécifiques des alumines seules. Les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau III-8.

Tableau III-8 : Mise en parallèle de la quantité maximale de rhénium supportée sur A600, A800, A1000 et A1200 avec l'aire spécifique des solides avant et après dépôt de rhénium.

Support	% Re (en masse) (± 0,1 %)		Surface spécifique (m ² .g ⁻¹) (± 10 m ² .g ⁻¹)	
	Avant calcination	Après calcination	Avant dépôt de rhénium	Après dépôt de rhénium
A600	20	16,0	356	263
A800	20	14,1	298	265
A1000	20	10,6	131	101
A1200	20	0,7	7	12

On constate que, plus l'aire spécifique de l'alumine diminue plus la quantité maximale de rhénium pouvant être déposée sur le support baisse. Ainsi, les quantités maximales de rhénium déposables sur A600, A800, A1000 et A1200 sont respectivement de 16 %, 14,1 %, 10,6 % et 0,7 %.

Après ajout de rhénium sur les alumines A600, A800 et A1000, le solide final possède une surface spécifique inférieure à la surface spécifique du support seul. On considère que les surfaces spécifiques de 0.7RA1200 et de A1200 sont équivalentes et que le fait que la surface BET de 0.7RA1200 soit supérieure à celle du support seul est dû à une incertitude de mesure plus élevée pour les faibles valeurs de surfaces spécifiques. La quantité de rhénium déposée sur A1200 (0,7 %) est trop faible pour qu'une diminution de la surface spécifique du solide après ajout de rhénium soit mesurable.

C.2.2. Diffraction des rayons X (DRX)

Les diffractogrammes des catalyseurs 16RA600, 14.1RA800, 10.6RA1000, 0.7RA1200 ont été comparés aux diagrammes de la base de données JCPDS (Figure III-22).

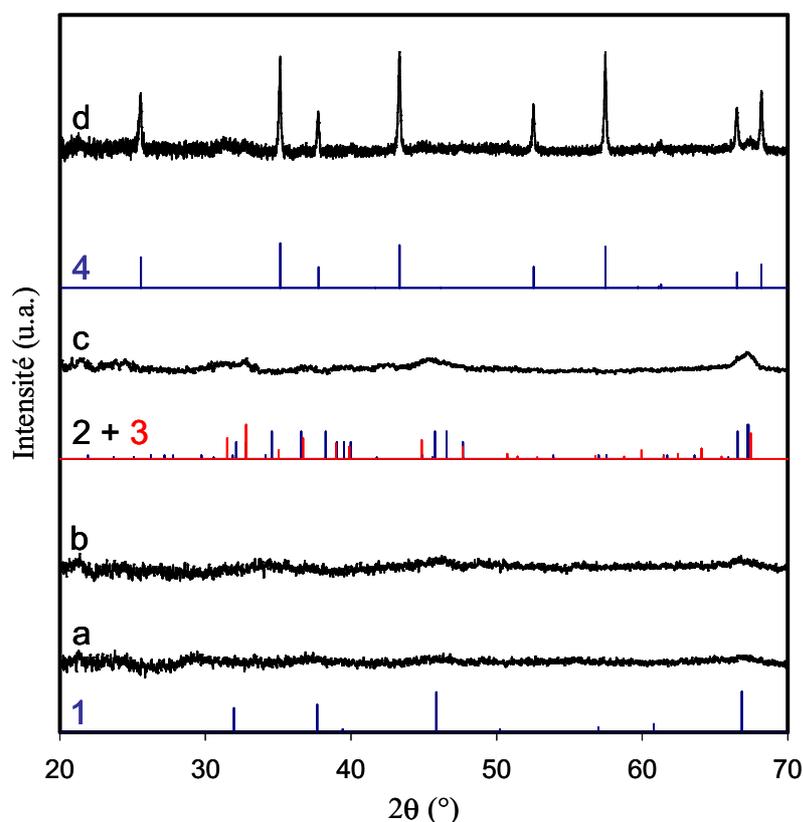


Figure III-22 : Diffractogrammes des catalyseurs (a) 16RA600, (b) 14.1RA800, (c) 10.7RA1000, (d) 0.7RA1200. (1) γ - Al_2O_3 – JCPDS no79-1558, (2) δ^* - Al_2O_3 – JCPDS no 46-1215, (3) θ - Al_2O_3 – JCPDS no 35-0121, (4) α - Al_2O_3 – JCPDS no 81-1667.

Sur les diffractogrammes des quatre catalyseurs, aucun pic de diffraction autre que ceux attribuables aux différentes alumines n'apparaît, indiquant que le rhénium est bien dispersé à la surface des supports et qu'il ne se forme pas d'amas d'oxyde massique.

C.2.3. Mesure d'acidité par TPD de NH₃

Les acidités de chaque Re/Al₂O₃ ont été mesurées par TPD d'ammoniac. Le protocole expérimental appliqué est le même que celui utilisé pour les alumines seules. Le profil des signaux enregistrés sur Re/Al₂O₃ est présenté sur la Figure III-23. Les volumes d'ammoniac ayant désorbé des catalyseurs sont présentés dans le Tableau III-9.

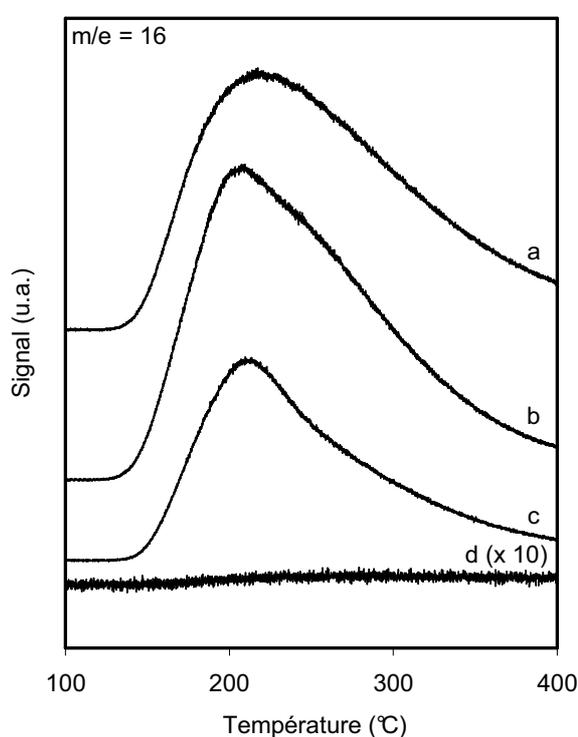


Figure III-23 : TPD de NH₃ suivies par spectroscopie de masse sur (a) 16RA600, (b) 14.1RA800, (c) 10.6RA1000, (d) 0.7RA1200.

Tableau III-9 : Température du maximum du pic de désorption de NH₃ et volume de NH₃ désorbé de chaque échantillon.

Echantillon	Température du maximum du pic de désorption de NH ₃ (°C)	V _{total} NH ₃ (μmol/g)
16RA600	220	43,3
14.1RA800	210	43,1
10.6RA1000	215	27,2
0.7RA1200	non significatif	non significatif

En comparant l'acidité des catalyseurs 16RA600, 14.1RA800 et 10.7RA1000 (Tableau III-9) et l'acidité des alumines seules (Tableau III-7), on constate que la température de désorption de NH_3 reste quasi constante pour l'ensemble des catalyseurs traduisant ainsi une force acide similaire pour ces échantillons. Néanmoins le nombre de sites acides augmente après ajout de rhénium. Cette augmentation se traduit par une hausse de l'intensité des pics déjà présents sur les signaux enregistrés avec les alumines seules. La force acide des oxorhénates est donc similaire à celle des alumines. La quantité de rhénium présente sur A1200 étant très faible, l'augmentation de la quantité de sites acides après dépôt de rhénium est très difficile à détecter. Le classement par ordre décroissant d'acidité des catalyseurs que nous avons synthétisés serait donc : $16\text{RA}600 > 14.1\text{RA}800 > 10.7\text{RA}1000 > 0.7\text{RA}1200$.

L'identification de la nature des oxorhénates à la surface des alumines a été réalisée par spectroscopie Raman. Nous avons choisi de concentrer cette étude sur les deux $\text{Re}/\text{Al}_2\text{O}_3$ aux caractéristiques les plus « opposées » (surface spécifiques, pourcentage de rhénium, acidité, ...): 16RA600 et 0.7RA1200.

C.2.4. Etude par spectroscopie Raman de 16RA600

C.2.4.1. Etude par spectroscopie Raman-visible

Le spectre Raman de l'acide perrhénique et de 16RA600 *ex situ* et *in situ* sous oxygène à 400°C sont présentés sur la Figure III-24.

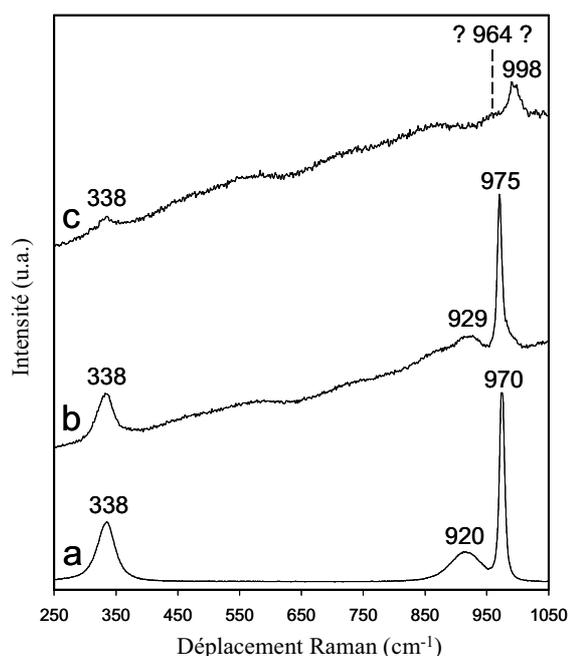


Figure III-24 : Spectre Raman (a) de l'acide perrhénique, (b) de 16RA600 *ex situ* et (c) de 16RA600 à 400°C sous O_2 *in situ*.

Comme indiqué précédemment, les raies de l'ion ReO_4^- en solution apparaissent à 970 (élongation symétrique $\text{Re}=\text{O}$), 920 (élongation antisymétrique $\text{Re}=\text{O}$) et 338 cm^{-1} (déformation O-Re-O). Le spectre Raman de 16RA600 remis à l'air après synthèse est très similaire à celui de l'acide perrhénique. En effet, il possède les mêmes modes de vibration avec trois raies à 975, 929 et 338 cm^{-1} . Le léger décalage de la position des bandes d'élongation symétrique et antisymétrique par rapport aux raies du spectre de la solution peut s'expliquer par l'interaction avec le support. L'absence de raies caractéristiques des liaisons Re-O-Re vers 800, 450 et 200 cm^{-1} semble prouver que les oxorhénates sont isolés à la surface de l'alumine. Contrairement à l'anatase, l'alumine gamma ne présente pas de raies Raman ce qui est particulièrement intéressant puisque ceci permet d'observer la bande de déformation O-Re-O à 338 cm^{-1} qui est masquée par le signal de l'anatase lorsqu'on travaille avec les catalyseurs Re/TiO₂. En revanche, comme on peut le constater sur la Figure III-24-b l'alumine provoque de la fluorescence [41, 42]. Celle-ci peut être engendrée par la présence de défauts et/ou d'impuretés sur l'alumine. Dans le cas présent, ce phénomène ne perturbe pas la lecture de la signature Raman de l'oxyde de rhénium. Cependant en conditions *in situ* ou *operando*, l'effet de la fluorescence s'ajoute à la diminution de l'intensité du signal Raman induit par la température et/ou par le flux gazeux envoyé dans la cellule, ce qui rend difficile le pointage des raies. Un exemple est donné avec le spectre de 16RA600 enregistré sous oxygène pur à 400 °C (Figure III-24-c). Sur ce spectre, il est délicat de statuer sur la présence ou non d'une bande d'élongation antisymétrique $\text{Re}=\text{O}$ à 964 cm^{-1} .

Pour éviter ce problème de fluorescence, nous avons choisi de changer la longueur d'onde d'excitation du laser (voir Chapitre II). L'excitation de l'échantillon s'est donc faite dans l'UV au lieu du visible.

C.2.4.2. Etude par spectroscopie Raman-UV

C.2.4.2.1. Suivi de la synthèse de 16RA600

Le processus de formation et la nature des oxorhénates adsorbés à la surface de A600 ont donc été explorés par spectroscopie Raman-UV *in situ*. La calcination sous oxygène du mélange rhénium métal-A600 a été reproduite dans le réacteur de la cellule Raman, des spectres étant enregistrés durant la chauffe (Figure III-25).

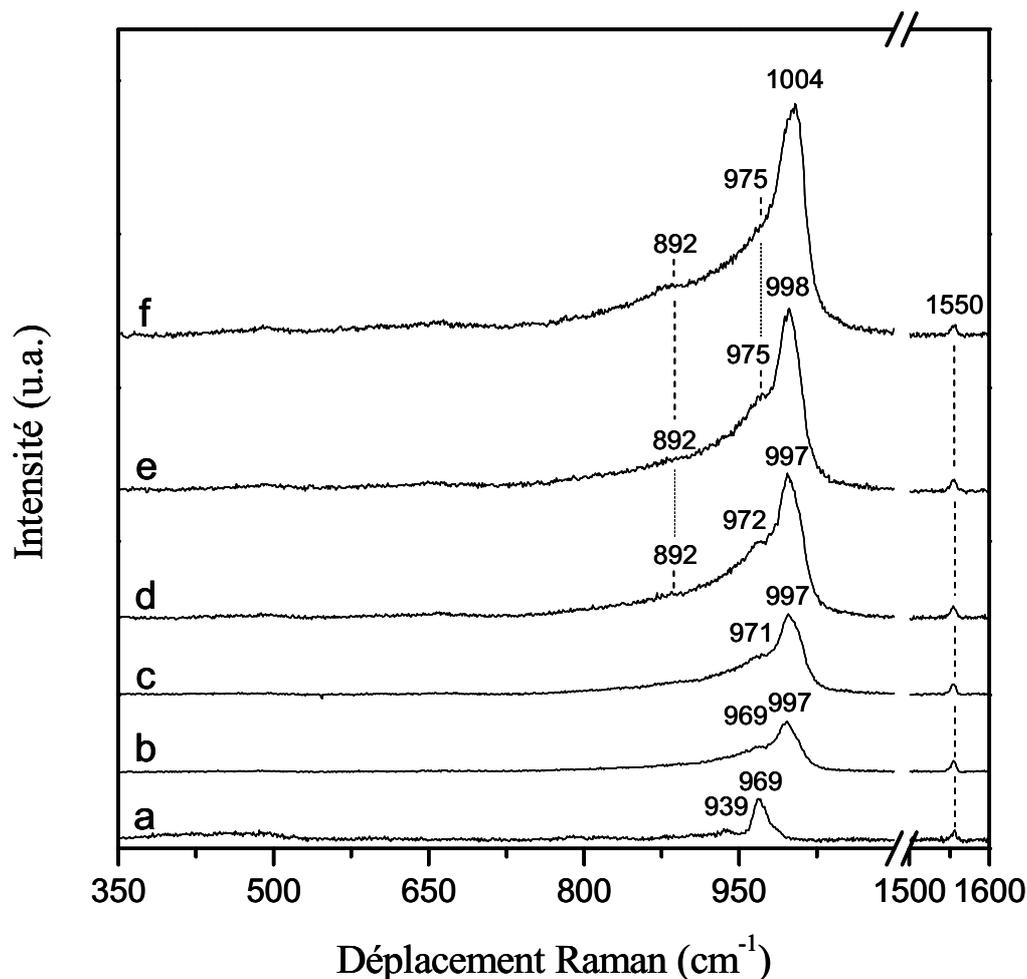


Figure III-25 : Spectres Raman-UV enregistrés durant la calcination sous O₂ pur du mélange mécanique rhénium métal - A600: (a) 25 °C, (b) 200 °C, (c) 250 °C, (d) 270 °C, (e) 300 °C, (f) 400 °C.

L'alumine gamma ne présentant pas de raie Raman, les spectres ont été normalisés par rapport à la raie de l'oxygène gazeux située à 1550 cm⁻¹ [43].

Le spectre enregistré à température ambiante, sous oxygène pur, révèle deux raies à 969 et 939 cm⁻¹ traduisant la présence d'oxorhénates hydratés où le rhénium est à l'état d'oxydation VII. Le fait que des oxorhénates se forment à des températures inférieures à la température de sublimation de Re₂O₇ (250 °C) confirme ce que nous avons suggéré dans la partie concernant la synthèse des Re/TiO₂, à savoir qu'une partie des oxorhénates se forme selon le processus de « thermal spreading ». A 200 °C sous oxygène, sous l'effet de la déshydratation du catalyseur, ces deux raies se déplacent vers les plus hautes longueurs d'onde. A 250 °C, l'intensité de ces deux raies augmente légèrement ce qui traduit une augmentation de la quantité d'oxorhénates adsorbés sur le grain de catalyseur sondé. A 270°C, une nouvelle raie apparaît à 892 cm⁻¹. L'intensité du signal Raman des oxorhénates continue à augmenter jusqu'à 400 °C. Le processus de déshydratation de l'oxyde de rhénium

va se poursuivre jusqu'à la fin de la chauffe. Après 1 h à 400 °C sous oxygène, le spectre du catalyseur totalement déshydraté présente trois raies à 1004, 975 cm^{-1} et 892 cm^{-1} . Vuurman *et al.* [28] attribuent les raies à 1004 et 892 cm^{-1} aux bandes d'élongation symétrique et antisymétrique Re=O d'un monomère en configuration trioxo. Ces mêmes auteurs attribuent la raie à 975 cm^{-1} à une bande d'élongation antisymétrique Re=O d'une deuxième espèce d'oxyde de rhénium également sous forme de monomère en configuration trioxo. Cette deuxième espèce se distinguerait de la première par une liaison Re-O-Al plus faible. Cependant, la bande d'élongation symétrique Re=O de cette deuxième espèce n'est pas clairement visible sur nos spectres. Toujours d'après Vuurman *et al.*, cette raie devrait se positionner vers 1010 cm^{-1} . Il est possible que la raie intense et large centrée à 1004 cm^{-1} résulte en fait de la superposition des deux bandes d'élongation symétrique Re=O des deux espèces de monomères. Le fait que les oxorhénates ne possèdent que deux liaisons Re=O et soient en configuration dioxo n'est donc pas à exclure. L'absence de raies caractéristiques de la liaison Re-O-Re vers 450 et 800 cm^{-1} (respectivement bandes d'élongation symétrique et antisymétrique [5]) montre qu'aucun polymère n'est présent sur 16RA600. Ce résultat est en accord avec le fait que la répartition atomique du rhénium est faible en surface de l'alumine gamma : 1,2 atomes.nm⁻².

C.2.4.2.2. 16RA600 déshydraté (traité 1 h à 350 °C sous He)

Nous avons vu précédemment que la mise à l'air des Re/TiO₂ et leur déshydratation sous hélium à 350 °C induit des changements quant à la nature des oxorhénates adsorbés en surface. 16RA600 a donc été traité 1 h à 350 °C sous hélium. Le spectre Raman du catalyseur, enregistré à température ambiante sous hélium sans remise à l'air après déshydratation, est présenté Figure III-26.

Le spectre obtenu est similaire à celui enregistré à 400 °C sous oxygène (Figure III-25-f). Après remise à l'air et déshydratation sous hélium, les oxorhénates adsorbés à la surface de 16RA600 sont donc toujours sous la forme de di- ou trioxo sous forme de monomères, tels que représentés sur la Figure III-12.

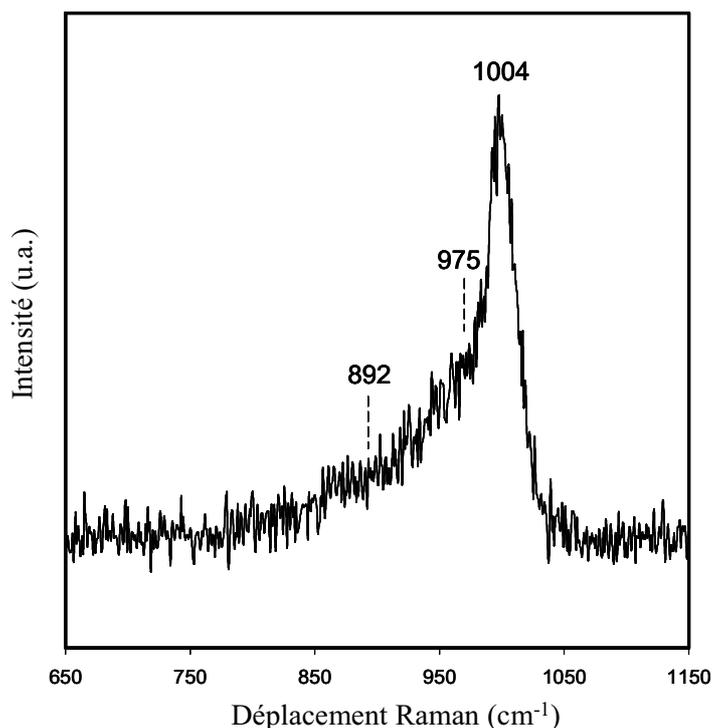


Figure III-26 : Spectre Raman-UV *in situ* sous He à température ambiante sans remise à l'air du 16RA600 déshydraté.

C.2.5. Etude par spectroscopie Raman de 0.7RA1200

C.2.5.1. Etude par spectroscopie Raman-visible

Le spectre Raman *ex situ* de 0.7RA1200 est présenté sur la Figure III-27-b. Afin de faciliter la différenciation entre les raies de α -Al₂O₃ et celles des oxorhénates, le spectre de A1200 a été ajouté sur cette figure (Figure III-27-a).

Après ajout de rhénium sur α -Al₂O₃, des raies apparaissent à 965, 810, 480, 340 et 233 cm⁻¹. La raie à 965 cm⁻¹ est attribuée au mode d'élongation symétrique Re=O pour des oxorhénates hydratés. Il n'est pas possible de statuer sur la présence ou non d'une bande d'élongation antisymétrique Re=O vers 920 cm⁻¹. En effet, celle-ci étant peu intense, elle peut être confondue avec le bruit de fond du spectre. La raie à 340 cm⁻¹ est attribuée au mode de déformation O-Re-O. Les raies à 810 et 480 cm⁻¹ sont caractéristiques des liaisons Re-O-Re. En effet, la raie à 810 cm⁻¹ est la bande d'élongation antisymétrique Re-O-Re tandis que la raie à 480 cm⁻¹ est la bande d'élongation symétrique [44, 45]. Comme nous allons le voir, 0.7RA1200 présente du rhénium à l'état d'oxydation VI. Il est possible que comme pour 6.9RKMM, le signal Raman associé aux liaisons Re-O-Re soit exalté par un effet de résonance engendré par la présence de Re^{VI}. La raie à 233 cm⁻¹ est également présente sur le

spectre Raman de Re_2O_7 solide [46]. Cette raie est située dans la région des nombres d'onde compris entre 100 et 400 cm^{-1} où apparaissent les modes de déformation Re-O et les modes de déformation Re-O-Re [5]. Cependant, cette raie observée par Beattie et *al.* [46] sur le spectre du Re_2O_7 solide a été considérée par ces auteurs comme étant un éventuel artefact et son attribution reste donc inconnue.

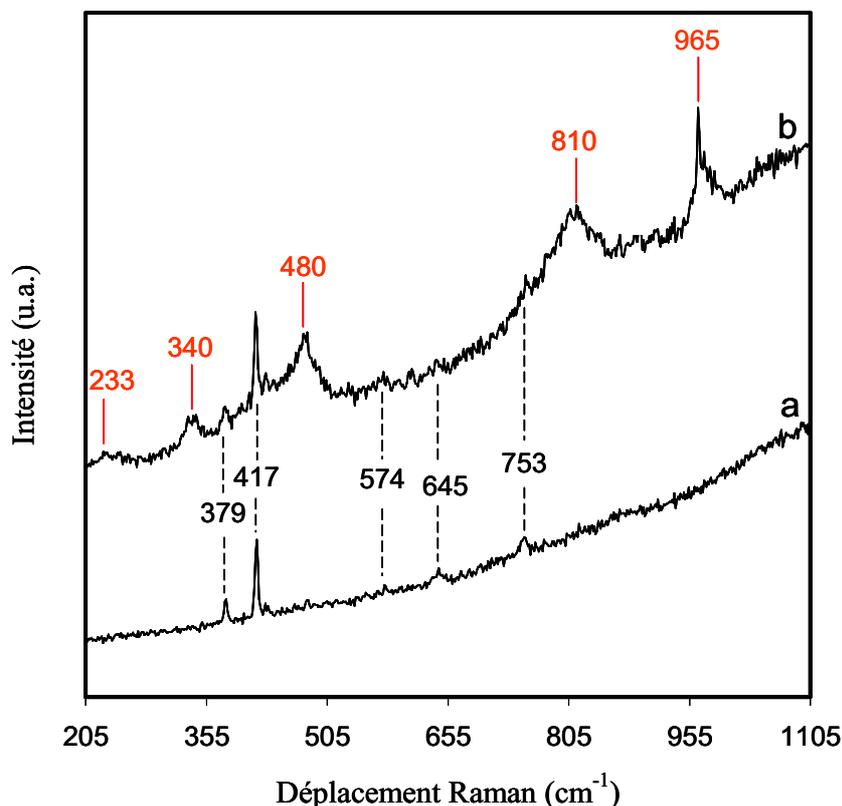


Figure III-27 : Spectre Raman-visible *ex situ* (a) de A1200 et (b) de 0.7RA1200.

La présence de raies caractéristiques des liaisons Re-O-Re sur le spectre Raman *ex situ* de 0.7RA1200 montre que sur A1200, les oxorhénates sont sous forme de polymères. Ce résultat apparaît cohérent étant donné que la densité en rhénium sur 0.7RA1200 est élevée en comparaison à celle obtenue sur 16RA600 ($3,2\text{ atomes.nm}^{-2}$ contre $1,2\text{ atomes.nm}^{-2}$). Malheureusement, ce spectre ne permet pas de statuer sur le nombre de liaison $\text{Re}^{\text{VII}}=\text{O}$.

Tout comme 16RA600, 0.7RA1200 fluoresce. Nous avons donc également poursuivi l'étude de ce catalyseur en Raman-UV afin de nous affranchir de ce problème.

C.2.5.2. Etude par spectroscopie Raman-UV

Le spectre de 0.7RA1200 déshydraté (traité 1 h sous hélium à 350 °C) enregistré à température ambiante sous hélium après traitement est présenté sur la Figure III-28.

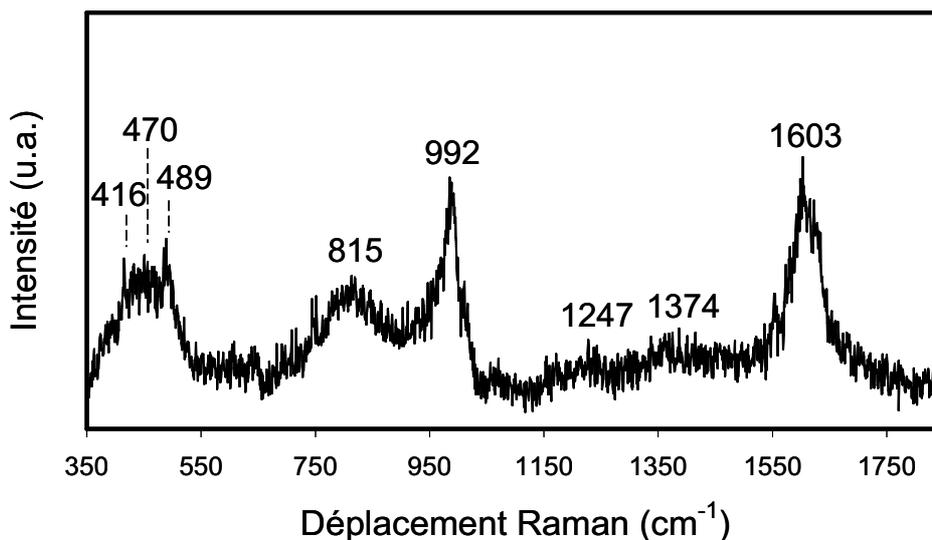


Figure III-28 : Spectre Raman-UV *in situ* sous He à température ambiante du 0.7RA1200 déshydraté.

La bande d'élongation symétrique Re=O qui apparaissait à 965 cm⁻¹ sur le spectre de 0.7RA1200 hydraté à l'air (Figure III-27) s'est déplacée vers les plus hauts nombres d'onde après traitement à 350 °C sous hélium. Celle-ci est désormais située à 992 cm⁻¹ mettant en évidence la déshydratation subie par les oxorhénates. Le fait que cette raie soit positionnée à plus bas nombre d'onde que pour 16RA600 (vers 1004 cm⁻¹) montre que la liaison Re=O est plus longue et moins forte sur 0.7RA1200 que sur 16RA600 [38]. Le spectre présentant un bruit important, il est difficile de statuer sur la présence d'une bande d'élongation antisymétrique Re=O. Par conséquent, nous ne pouvons pas nous prononcer sur le nombre de liaisons Re=O que présentent les oxorhénates. Les raies observées à 810 et 480 cm⁻¹ en conditions *ex situ* (respectivement, mode d'élongation antisymétrique et symétrique Re-O-Re) ont subi un léger déplacement vers les plus hauts nombres d'onde et apparaissent après déshydratation à 815 et 489 cm⁻¹. Ce changement de position de ces deux raies n'est cependant pas significatif et ne traduit probablement pas un changement structural des oxorhénates. Les oxorhénates à la surface de 0.7RA1200 déshydraté seraient donc toujours sous forme de polymères. Nous avons supposé que lorsque l'échantillon est excité par un laser émettant dans le visible, le signal Raman des liaisons Re-O-Re est exalté par la présence de Re^{VI}. En spectroscopie Raman-UV, la longueur d'onde d'excitation du laser est de 266 nm. Les oxorhénates qui présentent du Re^{VII} possèdent une bande d'absorption vers 235 nm [3]. C'est donc Re^{VII} qui donne naissance à ce phénomène d'exaltation en spectroscopie Raman-UV. Les liaisons Re-O-Re de 0.7RA1200 contiendraient donc des atomes de rhénium au degré d'oxydation VII et d'autres au degré d'oxydation VI. Dans la région des bas nombres d'onde, une large raie centrée à 470 cm⁻¹ masque en partie le signal Raman des oxorhénates

(raie à 489 cm^{-1}) et de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (raie à 416 cm^{-1}). L'origine de la raie à 470 cm^{-1} sera discutée dans le Chapitre V.

Dans la région des nombres d'onde supérieurs à 1100 cm^{-1} , trois nouvelles raies sont apparues à 1247 , 1374 et 1603 cm^{-1} après le traitement du catalyseur sous hélium et sont caractéristiques de la présence d'espèces carbonées [47]. Nous avons vu que ces raies apparaissent sur les Re/TiO_2 déshydratés sous hélium et qu'elles seraient indirectement révélatrices de la présence de Re^{VI} . Nous avons constaté que ces raies étaient intenses sur 6.9RKMM où les oxorhénates sont des polymères tandis qu'elles sont de faible intensité sur 6.9RFMM qui présente des monomères. Sur le spectre Raman de 0.7RA1200 où les oxorhénates sont des polymères (Figure III-28), le signal au-delà de 1010 cm^{-1} est très intense. Aucune raie n'est détectée dans cette région du spectre pour 16RA600 où les oxorhénates sont sous forme de monomères (Figure III-26). Or, comme nous allons le vérifier par l'étude XPS ci-après, 16RA600 contient également du Re^{VI} . Il semble donc que la formation d'espèces carbonées est facilitée sur les catalyseurs présentant des polymères où certains atomes Re sont à l'état d'oxydation VI.

L'analyse par spectroscopie Raman de 0.7RA1200 a montré que les oxorhénates présents à la surface de ce catalyseur sont sous la forme de polymères. Cependant, la nature exacte de ces polymères est encore inconnue, notamment le nombre d'atomes de rhénium qui les compose. Par ailleurs, comme pour les Re/TiO_2 , les polymères semblent présenter du rhénium au degré d'oxydation VI. La présence de Re^{VI} est néanmoins à confirmer par une analyse XPS de 0.7RA1200.

C.2.6. Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)

La déconvolution des spectres XPS de 16RA600 et de 0.7RA1200 est représentée Figure III-29. Le photopic 2p de l'aluminium à $74,6\text{ eV}$ a servi de référence pour la calibration des énergies de liaison. Les valeurs des paramètres de déconvolution (intensité relative des photopics, distance entre chaque composante du doublet spin-orbite $\text{Re } 4f_{7/2-5/2}\dots$) sont les mêmes que celles fixées pour la déconvolution des spectres XPS des Re/TiO_2 . Les positions des photopics $4f_{7/2}$ de Re des $\text{Re}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ont été comparées aux positions de ce photopic pour les composés de référence du Tableau III-4. Le Tableau III-10 rassemble les résultats obtenus après la déconvolution des spectres de 16RA600 et de 0.7RA1200. Il contient l'énergie de liaison du photopic $4f_{7/2}$ de Re pour chaque degré d'oxydation, sa largeur

à mi-hauteur ainsi que le pourcentage atomique de chaque degré d'oxydation du rhénium en surface.

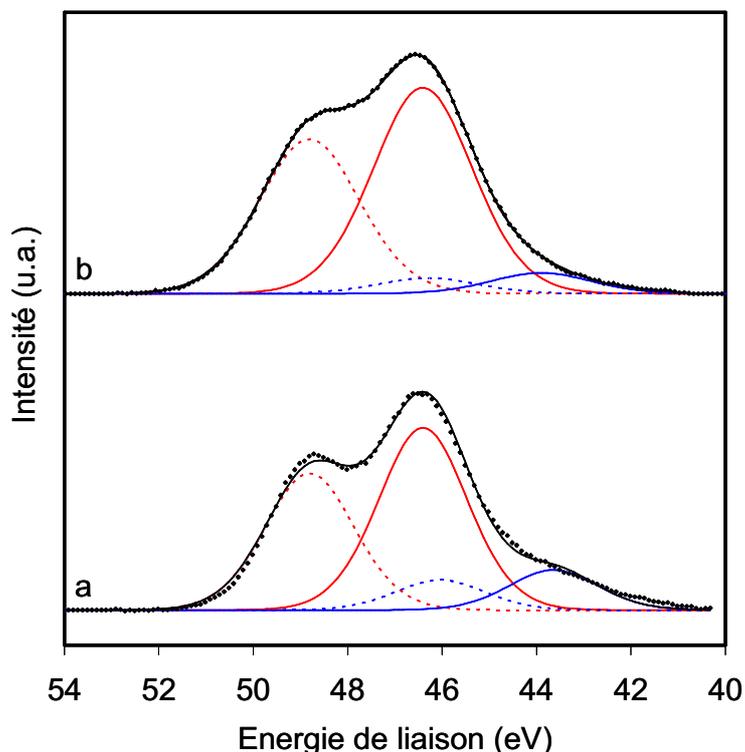


Figure III-29 : (a) Déconvolution du spectre XPS de 0.7RA1200, (b) déconvolution du spectre XPS de 16RA600. (—) $\text{Re}^{\text{VI}} 4f_{7/2}$, (---) $\text{Re}^{\text{VI}} 4f_{5/2}$, (—) $\text{Re}^{\text{VII}} 4f_{7/2}$, (---) $\text{Re}^{\text{VII}} 4f_{5/2}$.

Tableau III-10 : Analyses des spectres XPS de 0.7RA1200 et de 16RA600 après synthèse.

Catalyseur	Re $4f_{7/2}$					
	Re ^{VI}			Re ^{VII}		
	Energie de liaison (eV) (± 0,1 eV)	Largeur à mi-hauteur	Pourcentage (%) (± 5 %)	Energie de liaison (eV) (± 0,1 eV)	Largeur à mi-hauteur	Pourcentage (%) (± 5 %)
16RA600	43,9	2,5	9	46,4	2,5	91
0.7RA1200	43,7	2,2	17	46,4	2,2	83

Le rhénium est présent sous les deux mêmes degrés d'oxydation à la surface des deux catalyseurs : l'espèce majoritaire est Re^{VII} ; le reste du rhénium est au degré d'oxydation VI (Tableau III-10). La répartition des degrés d'oxydation est également similaire pour les deux échantillons compte tenu des 5 % d'erreur sur ces mesures. Le spectre XPS de 0.7RA1200 confirme donc l'hypothèse faite à partir de son spectre Raman (Figure III-28), à savoir que du Re^{VI} est présent à la surface du catalyseur.

L'existence de rhénium réduit peut s'expliquer par l'éventuelle présence de centres F sur les alumines [48]. Ces centres F peuvent céder un électron au Re^{VII} pour le réduire en Re^{VI} .

C.2.7. Conclusion

Quatre alumines possédant différentes morphologies (α , γ , δ^* - θ) ont été utilisées pour synthétiser des catalyseurs $\text{Re}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Chaque alumine possède un nombre de sites acides différent. Ceci devrait permettre d'évaluer l'influence de ce paramètre en oxydation ménagée du méthanol. Nous avons choisi de concentrer l'étude de la nature des oxorhénates à la surface des deux $\text{Re}/\text{Al}_2\text{O}_3$ aux caractéristiques les plus « opposées » (surface spécifique, pourcentage de rhénium, acidité, ...) : 16RA600 et 0.7RA1200. Nous avons identifié deux types de monomères en configuration di-ou trioxo sur le 16RA600. A la surface du catalyseur 0.7RA1200, nous avons mis en évidence la présence d'oxorhénates sous forme de polymères présentant probablement des liaisons $\text{Re}^{\text{VI}}\text{-O-}\text{Re}^{\text{VII}}$. La structure de ces polymères reste, cependant, encore à préciser (nombre de liaisons $\text{Re}=\text{O}$, nombre de liaisons Re-O-Re , ...).

D. Conclusion finale

Nous avons mis en évidence l'influence du support sur la structure des oxorhénates en surface. Nous avons montré que, sur l'alumine alpha, les oxorhénates sont des polymères en surface tandis que, sur l'alumine gamma, les oxorhénates sont des monomères. Ces deux alumines se distinguent l'une de l'autre par leur morphologie (α et γ) et par leur aire spécifique ($7 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ pour l'alumine alpha et $356 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ pour l'alumine gamma). Ce dernier paramètre apparaît comme prépondérant sur la structure des oxorhénates en surface. En effet, pour une même charge en rhénium, les oxorhénates n'ont pas la même structure sur les deux TiO_2 que nous avons utilisés et qui possèdent pourtant la même phase anatase. La différence majeure entre les deux anatases réside dans leur aire spécifique. Ainsi, pour la même charge en rhénium, sur l'anatase de plus grande aire spécifique (F01 à $254 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$), les oxorhénates sont des monomères tandis que sur l'anatase d'aire spécifique inférieure (K03 à $93 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) les oxorhénates sont des polymères. Les activités catalytiques en oxydation ménagée du méthanol des monomères et des polymères de rhénium seront testées et comparées. Ces résultats sont présentés dans le chapitre suivant.

Références bibliographiques

- [1] J. Okal, *Appl. Catal. A*, 287, 2005, 214.
- [2] A. Ellison, A. Bickerstaffe, G. Diakun, P. Worthington, *J. Mol. Catal.*, 36, 1986, 67.
- [3] R. M. Edreva-Kardjieva, A. A. Andreev, *J. Catal.*, 97, 1986, 321.
- [4] Y. Chen, I. E. Wachs, *J. Catal.* 217, 2003, 468.
- [5] F. D. Hardcastle, I. E. Wachs, J. A. Horsley, G. H Via, *J. Mol. Catal.*, 46, 1988, 15.
- [6] L. Wang, W. K. Hall, *J. Catal.*, 66, 1980, 251.
- [7] L. Wang, W. K. Hall, *J. Catal.*, 77, 1982, 232.
- [8] N. Viswanadham, T. Shido, Y. Iwasawa, *Appl. Catal., A*, 219, 2001, 223.
- [9] A. A. Olsthoorn, C. Boelhouwer, *J. Catal.*, 44, 1976, 197.
- [10] J. Okal, H. Kubicka, L. Kepinski, L. Krajczyk, *Appl. Catal., A*, 162, 1997, 161.
- [11] J. Okal, L. Kepinski, L. Krajczyk, M. Drozd, *J. Catal.*, 188, 1999, 140.
- [12] Y. -C. Xie, Y. -Q. Tang, *Adv. Catal.*, 37, 1990, 1.
- [13] H. Balcar, R. Hamtil, N. Zilkova, J. Cejka, *Catal. Lett.*, 97, 2004, 25.
- [14] R. Hamtil, N. Zilkova, H. Balcar, J. Cejka, *Appl. Catal., A*, 302, 2006, 193.
- [15] T. Giornelli, Thèse de doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille, 2004.
- [16] B. Mitra, X. Gao, I. E. Wachs, A. M. Hirt, G. Deo, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3, 2001, 1144.
- [17] A. Gajovic, I. Friscic, M. Plodinec, D. Ivekovic, *J. Mol. Struct.*, 924-926, 2009, 183.
- [18] I.A. Alhomoudi, G. Newaz, *Thin Solid Films*, 517, 2009, 4372.
- [19] L. Qian, Z. -L. Du, S. -Y. Yang, Z. -S. Jin, *J. Mol. Struct.*, 749, 2005, 103.
- [20] P. -T. Hsiao, K. -P. Wang, C. -W. Cheng, H. Teng, *J. Photochem. Photobiol., A*, 188, 2007, 19.
- [21] M. Stoyanova, U. Rodemerck, U. Bentrup, U. Dingerdissen, D. Linke, R. -W. Mayer, H. G. J. Lansink Rotgerink, T. Tacke, *Appl. Catal, A*, 340, 2008, 242.
- [22] M. Valigi, D. Cordischi, D. Gazzoli, C. P. Keijzers, A. K. Klaassen, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 77, 1981, 1871.
- [23] S. V. Kotov, E. Sh. Finkel'shtein, S. P. Chernykh, T. N. Shabalina, V. A. Tyshchenko, V. I. Milovantseva, *Kinet. Catal.*, 47, 2006, 460.
- [24] R. C. Weast, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, 1985.
- [25] Alfa Aesar, Johnson Matthey Company, <http://www.alfa-chemcat.com>.
- [26] Y. T. Chua, P. C. Stair, I. E. Wachs, *J. Phys. Chem. B*, 105, 2004, 8600.
- [27] E. L. Lee, I. E. Wachs, *J. Phys. Chem. C*, 111, 2007, 14410.

- [28] M. A. Vuurman, D. J. Stufkens, A. Oskam, I. E. Wachs, *J. Mol. Catal.*, 76, 1992, 263.
- [29] M. Brandhorst, S. Cristol, M. Capron, C. Dujardin, H. Vezin, G. Le bourdon, E. Payen, *Catal. Today*, 113, 2006, 34.
- [30] E. Payen, J. Grimblot, S. Kasztelan, *J. Phys. Chem.*, 91, 1987, 6642.
- [31] H. Hu, I. E. Wachs, *J. Phys. Chem.*, 99, 1995, 10911.
- [32] B. M. Weckhuysen, *In Situ Spectroscopy of Catalysts*, ASP, 2004.
- [33] A. Sadezky, H. Muckenhuber, H. Grothe, R. Niessner, U. Pöschl, *Carbon*, 43, 2005, 1731.
- [34] J. Purans, A. Kuzmin, E. Cazzanelli, G. Mariotto, *J. Phys. : Condens. Matter*, 19, 2007, 226206.
- [35] Y. Sun, T. Egawa, L. Zhang, X. Yao, *J. Mat. Sci. Lett*, 22, 2003, 799.
- [36] J. Okal, W. Tylus, L. Kepinski, *J. Catal.*, 225, 2004, 498.
- [37] E. S. Shpiro, V. I. Avaev, G. V. Antoshin, M. A. Ryashentseva, Kh. M. Minachev, *J. Catal.*, 55, 1978, 402.
- [38] I. E. Wachs, *Catal. Today*, 27, 1996, 437.
- [39] P. Euzen, P. Raybaud, X. Krokidis, H. Toulhoat, J.-L. Le Loarer, J.-P. Jolivet, C. Froidefond, *Handbook of Porous Solids*, F. Schüth, K. Sing, J. Weitkamp, 3, 2002, 1591.
- [40] S. Carre, N. S. Gnep, R. Revel, P. Magnoux, *Appl. Catal., A*, 348, 2008, 71.
- [41] L. Wang, W. K. Hall, *J. Catal.*, 82, 1983, 177.
- [42] A. Aminzadeh, H. Sarikhani-fard, *Spectrochim. Acta, Part A*, 55, 1999, 1421.
- [43] D. Uy, A. E. O'Neill, L. Xu, W. H. Weber, R. W. McCabe, *Appl. Catal., B*, 41, 2003, 269.
- [44] A. M. Amado, P. J. A. Ribeiro-Claro, *J. Mol. Struct.*, 469, 1999, 191.
- [45] I. R. Beattie, T. R. Gilson, P. J. Jones, *Inorg. Chem.*, 35, 1996, 1301.
- [46] I. R. Beattie, G. A. Ozin, *J. Chem. Soc. A.*, 1969, 2615.
- [47] Y. T. Chua, P. C. Stair, *J. Catal.*, 213, 2003, 39.
- [48] A. N. Kislov, I. A. Weinstein, A. S. Vokhmintsev, *J. Phys. : Conf. Ser.*, 92, 2007, 012144.

Chapitre IV

-

Tests Catalytiques

A. Etude de l'activité catalytique du système Re/TiO₂

Dans cette partie, l'activité catalytique du système Re/TiO₂, en oxydation ménagée du méthanol, est étudiée. Sont d'abord présentés les résultats obtenus sur les anatases seules : c'est-à-dire K03 à 93 m².g⁻¹ et F01 à 254 m².g⁻¹. Ensuite, l'activité du catalyseur 6.9RKMM a été comparée aux résultats obtenus avec 6.9RFMM. Dans le Chapitre III, nous avons montré que les oxorhénates sont des monomères isolés sur 6.9RFMM et sont présents sous forme de polymères sur 6.9RKMM. Nous souhaitons identifier d'éventuelles différences d'activité catalytique pour ces deux types d'espèces. Nous tenterons également de déterminer le rôle des supports K03 et F01 dans l'activité catalytique des deux systèmes Re/TiO₂.

Seuls sont retenus les résultats obtenus pour les systèmes synthétisés par mélange mécanique. Nous montrons, en Annexe, que les performances de deux catalyseurs Re/K03, dont l'un a été synthétisé par mélange mécanique et l'autre par imprégnation à humidité naissante, sont similaires. La méthode de synthèse des solides n'influe donc pas sur leur activité catalytique. Les abréviations suivantes ont été utilisées pour désigner les produits de réaction :

- DME : diméthyléther
- FA : formaldéhyde
- DMM : diméthoxyméthane
- FM : formiate de méthyle
- CO : monoxyde de carbone
- CO₂ : dioxyde de carbone
- AF : acide formique

Pour mémoire, les étapes réactionnelles de l'oxydation ménagée du méthanol sont schématisées ci-dessous (Figure IV-1). Les réactions sont divisées en deux groupes : des réactions d'oxydation (flèches bleues) et des réactions de déshydratation/condensation (flèches rouges) [1].

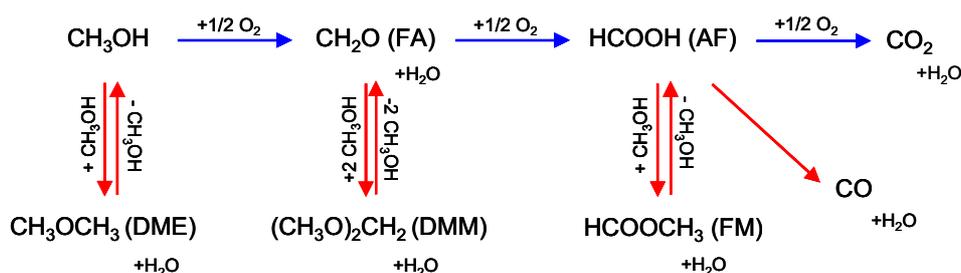


Figure IV-1 : Les différents chemins réactionnels de la réaction d'oxydation ménagée du méthanol [1].

A.1. Conditions opératoires

Les tests catalytiques ont été réalisés dans les conditions suivantes : mélange réactionnel He/O₂/CH₃OH : 77/15,5/7,5 (% mol), une masse de catalyseur de 75 mg et une GHSV = 26000 mL.h⁻¹.g_{cat}⁻¹ (débit total = 32,4 mL.min⁻¹). L'oxygène est en excès dans le mélange réactionnel, afin de favoriser la formation de formaldéhyde qui est la première étape de la formation de DMM. Avant chaque test, les catalyseurs sont traités 1 h à 350 °C sous hélium pur (rampe : 5 °C/min) afin d'éliminer l'eau présente sur le catalyseur. Après ce traitement, la température du four est ramenée à 150 °C et le mélange réactionnel introduit dans le réacteur. Les mesures de conversion et de sélectivités présentées dans ce chapitre ont été obtenues après 1 h sous flux réactionnel à une température donnée, temps au bout duquel l'activité du catalyseur est stabilisée. La montée en température entre chaque palier se fait à une vitesse de 5 °C/min.

A.2. Activité catalytique des supports TiO₂-anatases

Les sélectivités en produits de réaction et la conversion de méthanol en fonction de la température, mesurées avec les supports F01 et K03, sont présentées respectivement sur les Figure IV-2 et Figure IV-3.

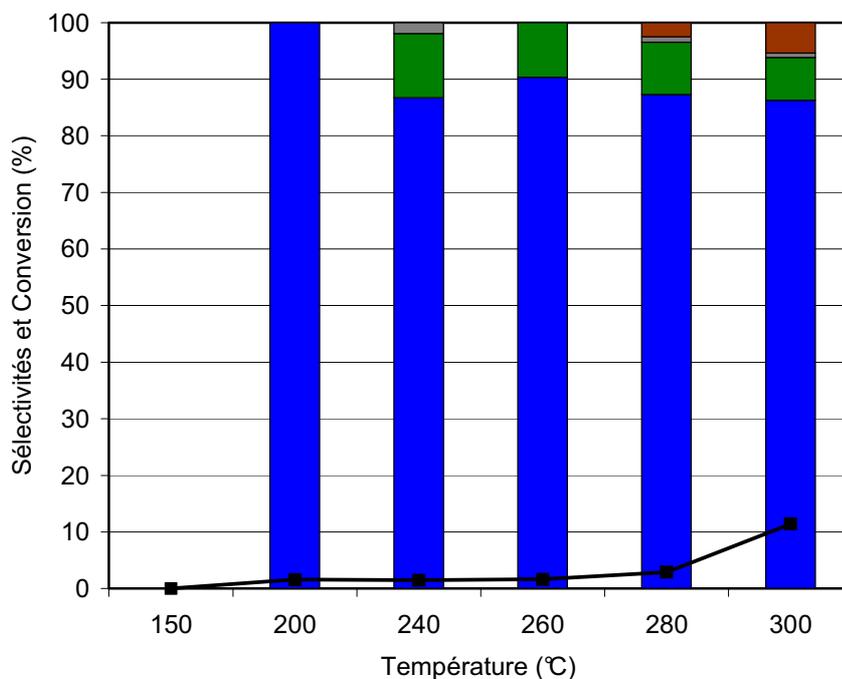


Figure IV-2 : Conversion et sélectivités en fonction de la température obtenues avec l'anatase F01 : sélectivité en DME (■), sélectivité en FA (■), sélectivité en CO₂ (■), sélectivité en CO (■), sélectivité en FM (■), conversion de méthanol (—■—).

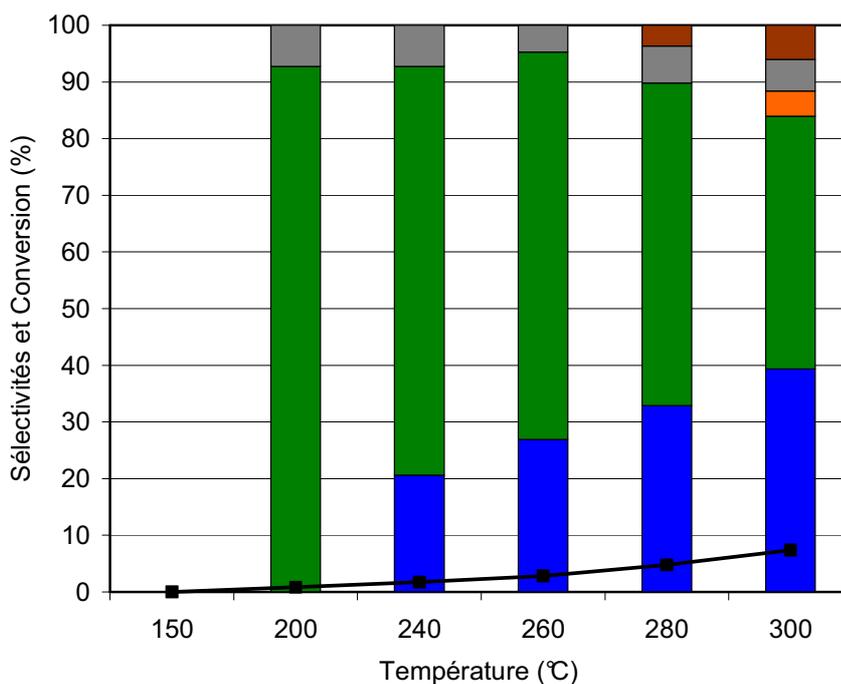


Figure IV-3 : Conversion et sélectivités en fonction de la température obtenues avec l'anatase K03 : sélectivité en DME (■), sélectivité en FA (■), sélectivité en CO₂ (■), sélectivité en CO (■), conversion de méthanol (—■—).

Les anatases F01 et K03 sont très peu actives. Ainsi, avec F01, la conversion de méthanol ne dépasse pas 3 % jusqu'à 280 °C, et atteint un maximum de 11 % à 300 °C. Avec l'anatase K03, la conversion maximale observée est de 7 % à 300 °C. Le produit principalement formé avec F01 est le DME, avec des sélectivités supérieures à 85 % de 200 à 300 °C. A partir de 240 °C et jusqu'à 300 °C, une petite quantité de FA est également produite (sélectivité proche de 10 % dans cette gamme de température). Avec l'anatase K03, le produit majoritairement formé à toutes les températures de test est le FA, (sélectivité maximale de 92 % à 200 °C). La sélectivité en ce produit d'oxydation diminue lors de la montée en température au profit de la sélectivité en DME (à 300 °C, sélectivité en FA de 44 % et sélectivité en DME de 40 %).

TiO₂ est un support difficilement réductible et qui possède essentiellement des sites acide de Lewis en surface (Ti⁴⁺ : centre acide de Lewis) [1-3], ce qui explique les hautes sélectivités en DME, produit de déshydratation, notamment avec le support F01. Cependant, les oxydes de titane peuvent présenter des défauts de surface, c'est-à-dire de sites vacants en oxygène [4, 5]. Ces sites vacants en oxygène sont susceptibles de réagir avec les molécules de méthanol pour former du FA. La production de plus grandes quantités de FA sur l'anatase K03 comparée à l'anatase F01 semble indiquer que le support K03 possède un plus grand nombre de défauts de surface que le support F01.

A.3. Activités catalytiques de 6.9RKMM et 6.9RFMM

Dans cette partie les résultats catalytiques obtenus en oxydation ménagée du méthanol de 6.9RKMM et 6.9RFMM sont comparés.

A.3.1. Activité catalytique de 6.9RKMM

Les sélectivités et conversions en fonction de la température de 6.9RKMM sont présentées sur la Figure IV-4. Les rendements, mesurés en fonction de la température, sont comparés sur la Figure IV-5 aux rendements obtenus avec le support K03 seul.

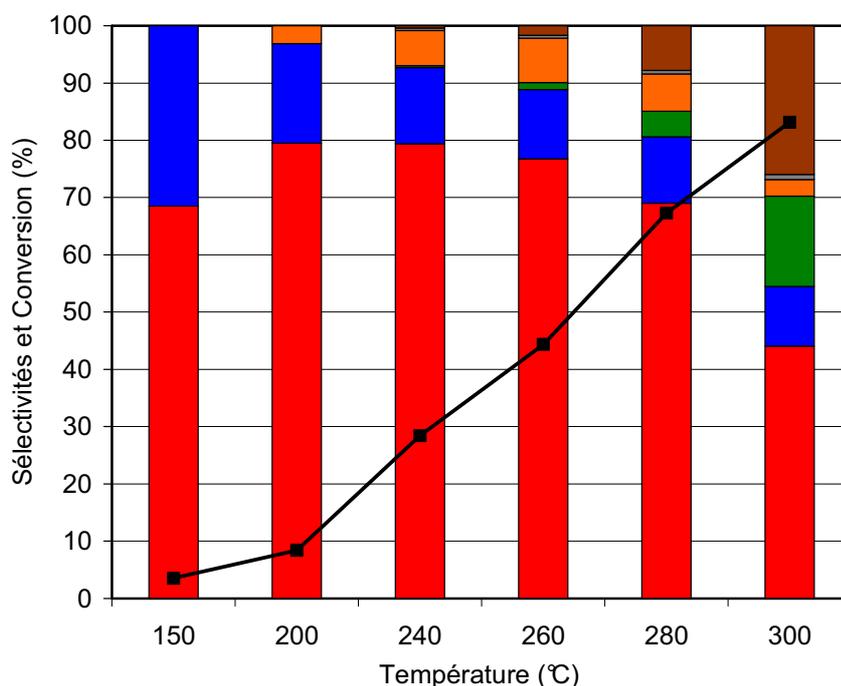


Figure IV-4 : Conversions et sélectivités en fonction de la température obtenues avec 6.9RKMM : sélectivité en DMM (■), sélectivité en DME (■), sélectivité en FA (■), sélectivité en FM (■), sélectivité en CO₂ (■), sélectivité en CO (■), conversion de méthanol (—■—).

Le dépôt de rhénium sur le support K03 modifie très fortement l'activité du système. Ainsi, les conversions de méthanol enregistrées sur 6.9RKMM sont supérieures à celles enregistrées avec l'anatase K03 (à 300 °C, 7 % de conversion avec le support K03 et 83 % de conversion avec 6.9RKMM). Le produit majoritairement formé à toutes les températures n'est plus le FA mais le DMM. Le fait que du DMM soit formé dès 150 °C sur 6.9RKMM alors qu'à cette température le support est inactif indique que le rhénium apporte les fonctions acides et rédox nécessaires à la formation de ce produit. Nous n'avons pas déterminé le type de sites acides présent sur les oxorhénates : sites acides de Lewis et/ou acide de Brönsted.

Cette incertitude peut en principe être levée en réalisant une chimisorption de pyridine suivie par spectroscopie infrarouge [6]. Le maximum de sélectivité en DMM (79 %) est atteint à 200 et 240 °C (conversions de 8 et 28 % respectivement). Lorsque la température augmente, la sélectivité en DMM diminue jusqu'à 44 % à 300 °C (conversion = 83 %). Cette diminution se fait principalement au profit des produits issus uniquement de réactions d'oxydation (FA, CO et dans une moindre mesure le CO₂). On note également une augmentation de la sélectivité en FM à 260 °C (sélectivité de 8 %). Le FM n'étant pas produit avec le support K03 seul, ce sont les fonctions acides et rédox des oxorhénates qui sont en cause dans la production de ce composé. Plusieurs phénomènes peuvent expliquer la baisse de la sélectivité en DMM lorsque la température augmente :

- 1) Plus la température augmente, plus les valeurs de conversion augmentent, moins de molécules de méthanol sont disponibles pour former le DMM (la synthèse de ce produit nécessite trois molécules de méthanol).
- 2) Selon Tatibouët [1], dans le cas où l'on suppose que les intermédiaires réactionnels de la réaction de formation du DMM et du FM sont des dioxyméthylènes, lorsque la température augmente, la désorption de formaldéhyde est plus favorisée que la réaction de formation d'espèces dioxyméthylènes.
- 3) A partir de 240 °C, un solide vert se dépose en sortie de réacteur (point froid), produit identifié comme étant l'oxyde Re₂O₇ désorbé du catalyseur [7-9]. La diminution de la quantité de rhénium présente sur le catalyseur se traduit par la diminution des fonctions acides nécessaires à la transformation du FA en DMM. Cependant, tout le rhénium ne désorbe pas du support comme l'indique le fait que du DMM est formé jusqu'à 300 °C.

Même s'il est difficile d'évaluer l'importance relative des trois phénomènes, il est probable qu'ils participent tous, à des degrés divers, à la diminution de la sélectivité en DMM lorsque la température augmente.

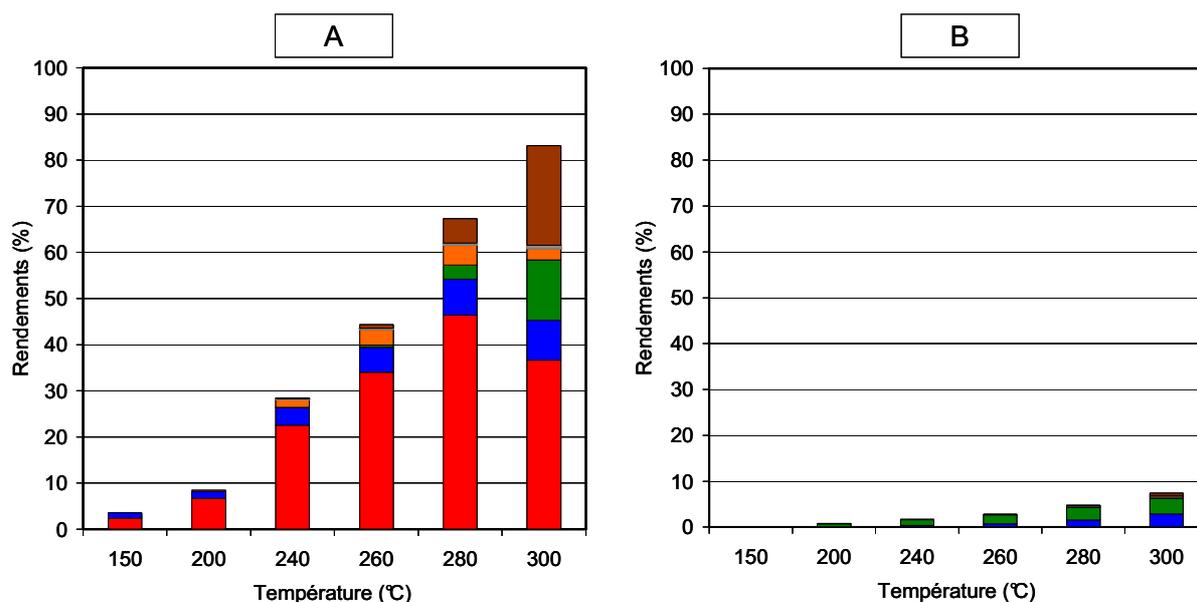


Figure IV-5 : Rendements en fonction de la température obtenus avec : (A) 6.9RKMM et (B) K03 ; avec rendement en DMM (■), rendement en DME (■), rendement en FA (■), rendement en FM (■), rendement en CO₂ (■), rendement en CO (■).

A 300 °C, 6.9RKMM présente un rendement en FA de 13 % tandis que le support K03 seul engendre un rendement de 3 % en ce produit. Les sites redox du support ne sont donc pas les seuls responsables de la production de formaldéhyde. La fonction redox du rhénium participe aussi sûrement à la formation de ce produit. Les CO_x peuvent être issus de l'oxydation totale du méthanol ou de la décomposition d'espèces intermédiaires comme les formiates par exemple [10].

A des températures inférieures à 240 °C, le support K03 ne forme pas de DME. Le fait de déposer du rhénium sur ce support apporte l'acidité nécessaire à la formation de ce produit (sélectivités en DME de 31 et 17 % respectivement à 150 et 200 °C). A partir de 240 °C, l'acidité de Lewis de l'anatase K03 participe à la formation de DME, ce composé restant principalement produit grâce aux sites acide du rhénium (à 300 °C, rendement en DME de 3% avec le support K03 seul et de 9 % sur 6.9RKMM).

A.3.2. Activité catalytique de 6.9RFMM

Les sélectivités et conversions obtenues en fonction de la température avec 6.9RFMM sont présentées sur la Figure IV-6. Les rendements mesurés en fonction de la température avec 6.9RFMM sont comparés aux rendements obtenus avec le support F01 seul sur la Figure IV-7.

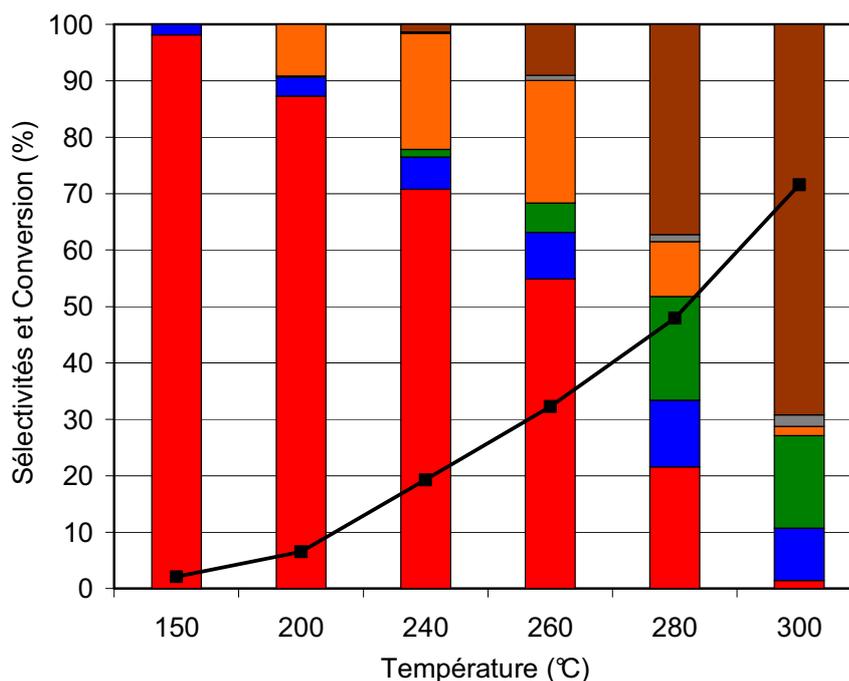


Figure IV-6 : Conversions et sélectivités en fonction de la température obtenues avec 6.9RFMM : sélectivité en DMM (■), sélectivité en DME (■), sélectivité en FA (■), sélectivité en FM (■), sélectivité en CO₂ (■), sélectivité en CO (■), conversion de méthanol (—■—).

Tout comme avec 6.9RKMM, le dépôt de rhénium sur le support F01 modifie considérablement l'activité du système. Ainsi, les conversions de méthanol enregistrées sur 6.9RFMM sont supérieures à celles obtenues sur l'anatase F01 seule (à 300°C, 12 % de conversion de méthanol sur le support F01 et 71 % sur 6.9RFMM). La sélectivité maximale en DMM est atteinte à 150°C (98%). A partir de 200 °C, la sélectivité en ce produit diminue lorsque la température augmente probablement pour les mêmes raisons que précédemment (augmentation de la conversion, perte de rhénium...). Cette diminution se fait principalement au profit de la sélectivité en FM à 200 °C (9 % de sélectivité) et 240 °C (22 % de sélectivité) puis au profit des sélectivités en produits d'oxydation (FA, CO, CO₂) de 260 à 300 °C. A 280°C, le DMM n'est plus le produit majoritairement formé (sélectivité de 21 %) et à 300°C, la sélectivité en ce produit n'est plus que de 1 %.

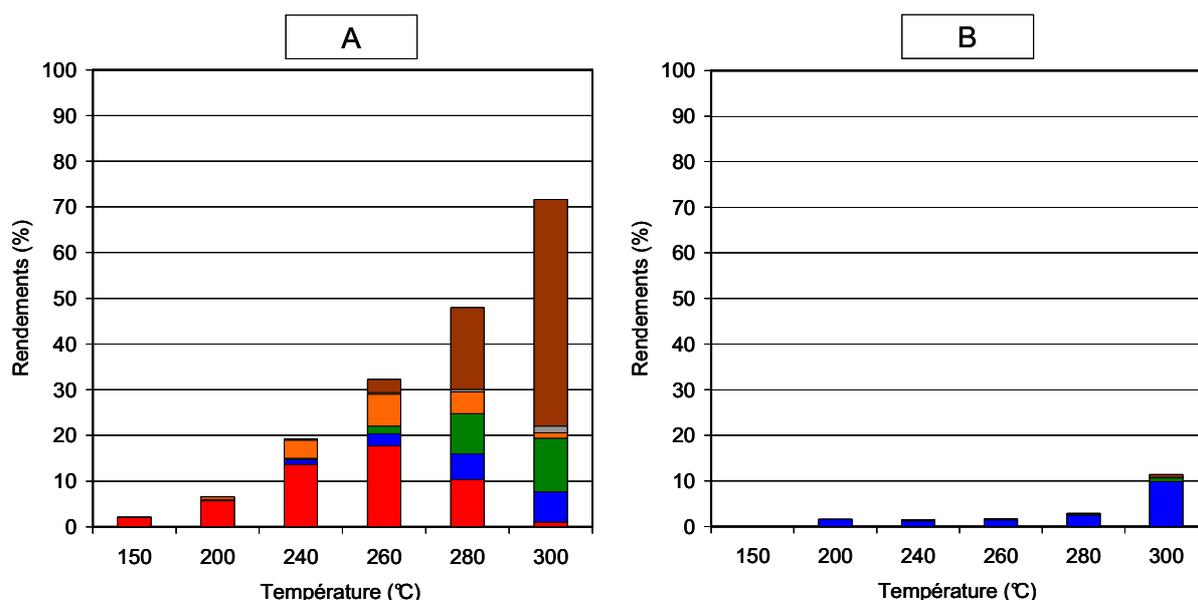


Figure IV-7 : Rendements en fonction de la température obtenus avec (A) 6.9RFMM et (B) F01 ; avec rendement en DMM (■), rendement en DME (■), rendement en FA (■), rendement en FM (■), rendement en CO₂ (■), rendement en CO (■).

De 200 à 300 °C, les rendements en DME obtenus avec 6.9RFMM sont équivalents à ceux obtenus avec le support F01 seul. Il est dès lors délicat de séparer la part de DME issu des sites acides du support de celle issue des sites acides du rhénium. Les rendements en FA sont plus élevés que ceux obtenus sur le support F01 seul. Le support F01 étant pauvre en sites redox (rendement maximum en F de 0.9 % à 300 °C), on peut en conclure que ce sont les fonctions rédox du rhénium qui sont en cause dans la formation de ce produit.

A.3.3. Comparaison des activités de 6.9RKMM et de 6.9RFMM

Les conversions enregistrées avec 6.9RKMM et 6.9RFMM sont similaires jusqu'à 240°C : les valeurs de conversions de 6.9RKMM ne sont que très faiblement supérieures (1 à 2 %) à celles de 6.9RFMM. Au-delà de cette température, les conversions obtenues avec 6.9RKMM sont supérieures à celles enregistrées avec 6.9RFMM (l'écart maximum étant d'environ 20 % à 280 °C).

A 150 et 200 °C, les sélectivités en DMM obtenues avec 6.9RFMM sont supérieures à celles enregistrées avec 6.9RKMM. Ainsi, à 150 °C, la sélectivité en DMM est de 98 % pour 6.9RFMM (conversion = 2 %) et de 68 % avec 6.9RKMM (conversion = 3.5 %). Cet écart (30 %) entre les valeurs de sélectivités en DMM est relatif. En effet, les tests de reproductibilité (voir Annexe B) ont montré qu'à 150 °C, la différence de sélectivité en DMM mesurée entre deux échantillons d'un même lot de catalyseur peut atteindre 20 %. De plus, à

cette température, les conversions sont très faibles et si les résultats catalytiques sont exprimés en rendement, alors 6.9RKMM et 6.9RFMM présentent des activités catalytiques similaires : environ 2 % de rendement en DMM pour les catalyseurs à 150 °C. A 200 °C, la sélectivité en DMM de 6.9RFMM (87 % pour 7 % de conversion) est supérieure de 8 points à celle de 6.9RKMM (79 % pour 8 % de conversion). Cependant, les faibles conversions obtenues à cette température font que les deux catalyseurs ont des rendements en DMM similaires (environ 6%).

A partir de 240 °C, les conversions de méthanol augmentent significativement (19 % pour 6.9RFMM et 28 % pour 6.9RKMM). De 240 à 300 °C, les conversions et sélectivités en DMM obtenues avec 6.9RKMM deviennent supérieures à celles de 6.9RFMM. De même, dans cette gamme de température, les rendements en DMM de 6.9RKMM sont supérieurs à ceux de 6.9RFMM. Avec 6.9RKMM, le rendement en DMM augmente jusqu'à 280 °C, température à laquelle il atteint un maximum de 46 %. Cette valeur est largement supérieure au rendement maximum obtenu avec 6.9RFMM (18 %). Le rendement en DMM de 6.9RKMM diminue ensuite à 37 % à 300 °C. Cette valeur reste élevée si on la compare au rendement en DMM obtenu avec 6.9RFMM à la même température (1 % à 300 °C).

Nous avons supposés dans le Chapitre III que les oxorhénates sont des monomères pour 6.9RFMM et des polymères sur 6.9RKMM. Entre 150 et 240 °C, les performances catalytiques présentées ci-dessus pour ces deux types d'espèces sont similaires. A partir de 240 °C, les polymères de rhénium paraissent nettement plus actifs pour la conversion du méthanol en DMM que les monomères.

A.4. Conclusion

La comparaison des activités catalytiques des anatases et des catalyseurs Re/TiO₂, a mis en évidence que les oxorhénates possèdent les propriétés acides et rédox nécessaires à l'oxydation du méthanol en DMM. Les polymères présents sur 6.9RKMM semblent plus actifs en oxydation ménagée du méthanol en DMM et/ou plus stables à hautes températures que les monomères de 6.9RFMM. Les anatases seules sont peu actives ; le support K03 est majoritairement sélectif en FA et en DME tandis que le support F01 engendre principalement du DME et des petites quantités de FA. Si après dépôt de rhénium, les fonctions acides et rédox de ces supports participent, pour une faible part, à la formation de ces produits, l'activité des catalyseurs Re/TiO₂ est principalement engendrée par les fonctions acides et rédox des oxorhénates.

Nous avons vu qu'avec les catalyseurs Re/TiO₂, la sélectivité en DMM diminue lorsque la température de test augmente, au profit du FM dans un premier temps puis au profit de produits d'oxydation (FA, CO, CO₂). Fu *et al.* [11, 12] ont observé une même tendance sur des catalyseurs V₂O₅/TiO₂. Cependant, en modifiant le catalyseur par dopage avec du sulfate de titane, produit présentant un caractère acide plus marqué que le titane pur, ces auteurs ont réussi à favoriser la déshydratation du FA en DMM par rapport à la désorption de FA. Ils ont ainsi pu augmenter fortement la sélectivité en DMM. Liu *et al.* [13] ont montré que l'on pouvait influencer sur l'activité d'un catalyseur RuO₂/TiO₂ en modifiant les propriétés du support par ajout d'alumine γ . Avant modification, ce catalyseur produit majoritairement du FM (sélectivité de 65 %) et peu de DMM (8,9 % de sélectivité) tandis qu'après mélange, le catalyseur [(RuO₂/TiO₂)+Al₂O₃] engendre une sélectivité en DMM plus élevée (41,9 %) et une sélectivité en FM plus faible (45,2 %). Aussi, d'après ces auteurs, l'alumine γ apporterait l'acidité nécessaire à la formation de DMM.

Nous avons donc testé l'activité du système Re/Al₂O₃. Contrairement à TiO₂, l'alumine est un oxyde très actif en déshydratation du méthanol et particulièrement l'alumine gamma qui est très sélective en DME grâce à ses sites acides de Lewis [14, 15]. D'après les résultats de l'étude de Liu *et al.*, il est envisageable que l'acidité apportée par Al₂O₃ puisse favoriser la déshydratation du FA – formé grâce aux fonctions rédox des oxorhénates à haute température – en DMM. Nous avons commencé notre étude sur une alumine purement acide (γ -Al₂O₃) afin de séparer cette propriété « unique » (en opposition au caractère à la fois redox et acide des TiO₂) de celles de la phase active. Dans un second temps nous avons testé comme support les alumines possédant moins de sites acides (voir Chapitre III).

B. Etude de l'activité catalytique du système Re/Al₂O₃

Dans cette partie, l'activité du système Re/Al₂O₃ est étudiée. Les conditions opératoires utilisées pour les tests sont les mêmes que celles présentées dans la partie A.1. Dans un premier temps, l'influence de l'acidité de l'alumine sur son activité catalytique a été testée : quatre alumines possédant différentes acidités ont ainsi été évaluées. Dans la seconde partie, les activités de ces quatre alumines après dépôt de rhénium ont été comparées.

B.1. Activité catalytique des supports Al₂O₃

Les quatre alumines testées sont A600, A800, A1000 et A1200 (voir Chapitre III). Pour rappel, durant les thermodésorptions d'ammoniac réalisées sur ces quatre alumines, les

quantités de NH_3 désorbées sont respectivement de $18,8 \mu\text{mol.g}^{-1}$ (A600), $16,3 \mu\text{mol.g}^{-1}$ (A800), $8,1 \mu\text{mol.g}^{-1}$ (A1000) et $1,8 \mu\text{mol.g}^{-1}$ (A1200). Le classement de ces alumines par ordre décroissant d'acidité est ainsi : $\text{A600} > \text{A800} > \text{A1000} > \text{A1200}$. Les sélectivités et conversions en fonction de la température sont présentées sur la Figure IV-8. Les rendements en fonction de la température sont présentés sur la Figure IV-9.

L'alumine la plus acide (A600) ne produit que du DME (100 % de sélectivité à toutes les températures) suivant un processus de déshydratation [14, 15]. Lorsque l'acidité des alumines diminue, on constate que la sélectivité en DME diminue : à 260°C , la sélectivité en DME est de 97 % avec A800 et de 59 % avec A1000. Cette diminution de la sélectivité en DME se fait au profit des sélectivités en CO_x et en FA pour A800 et en faveur des sélectivités en FA, FM et surtout en CO_2 pour A1000 (à partir de 280°C , le produit majoritairement formé sur A1000 n'est plus le DME mais le CO_2 avec 64 % de sélectivité). Sur l'alumine A1200, qui n'est quasiment pas acide, aucune trace de DME n'est détectée. Sur cette alumine, le FA est le produit majoritairement formé à toutes les températures (sélectivités en FA supérieures à 50 %), les autres produits synthétisés étant le FM et le CO_2 . L'alumine étant un oxyde très peu réductible, la formation de produits nécessitant l'oxydation du méthanol peut s'expliquer comme pour les TiO_2 par la présence de défauts de surface.

On constate que pour les quatre alumines, les conversions augmentent en fonction de la température et atteignent un maximum à 300°C . A cette température, les conversions sont supérieures à 80 % sur A600, A800 et A1000 (99 % avec cette dernière). Les conversions les plus faibles sont mesurées avec A1200, la conversion maximale avec celle-ci étant de 50 % à 300°C . Ce résultat confirme que les alumines sont des supports plus actifs que les anatases testés dans la partie A.1 de ce chapitre.

Les résultats catalytiques exprimés en rendement (Figure IV-9) confirment la tendance constatée avec les sélectivités. Ainsi, lorsque l'acidité de l'alumine diminue, le rendement en DME diminue. A 260°C , les rendements en DME pour A600, A800, A1000 et A1200 sont respectivement de 81, 53, 47 et 0 %.

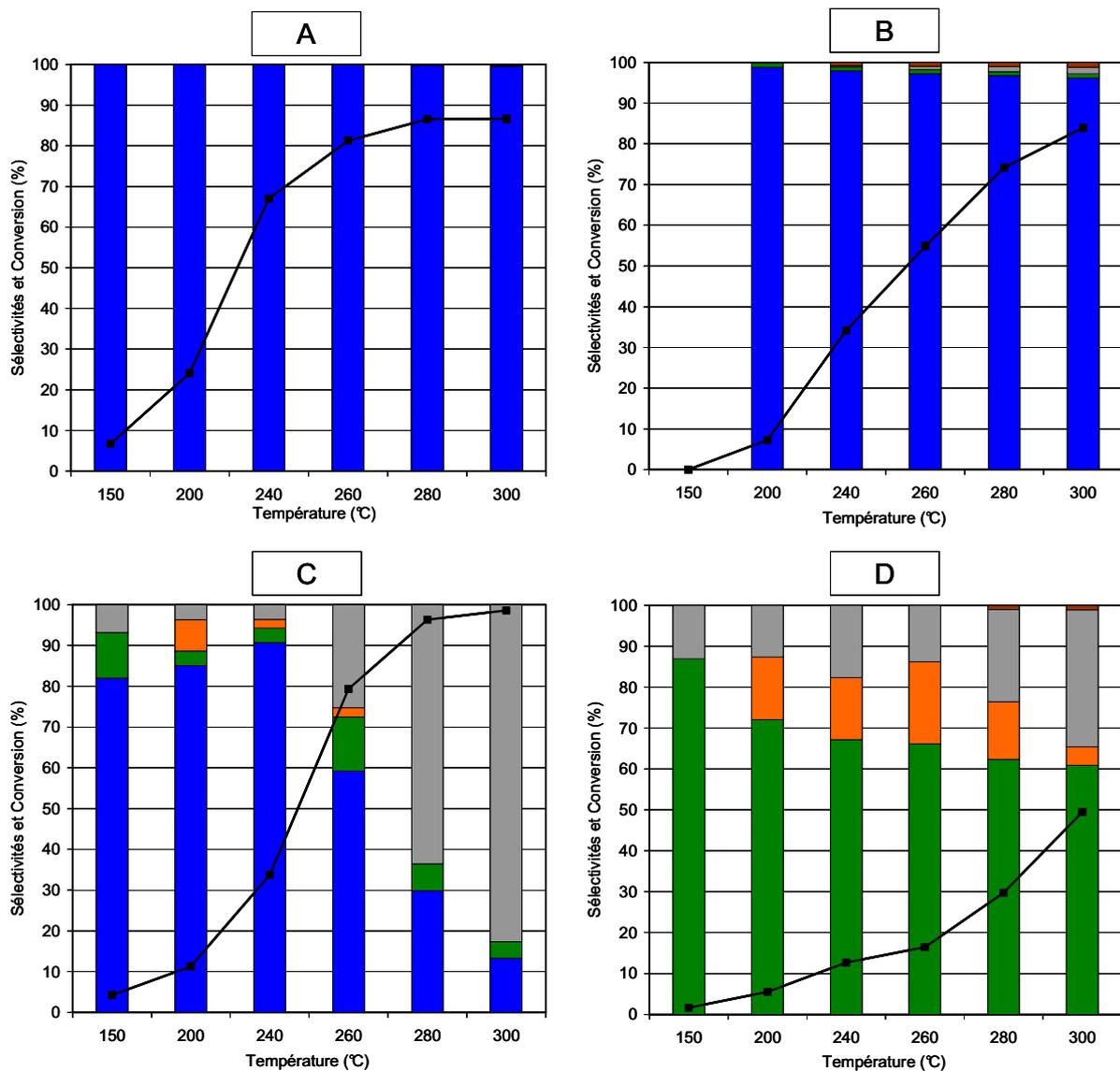


Figure IV-8 : Conversions et sélectivités en fonction de la température pour : (A) A600, (B) A800, (C) A1000, (D) A1200 ; avec sélectivité en DMM (■), sélectivité en DME (■), sélectivité en FA (■), sélectivité en FM (■), sélectivité en CO₂ (■), sélectivité en CO (■), conversion de méthanol (—■—).

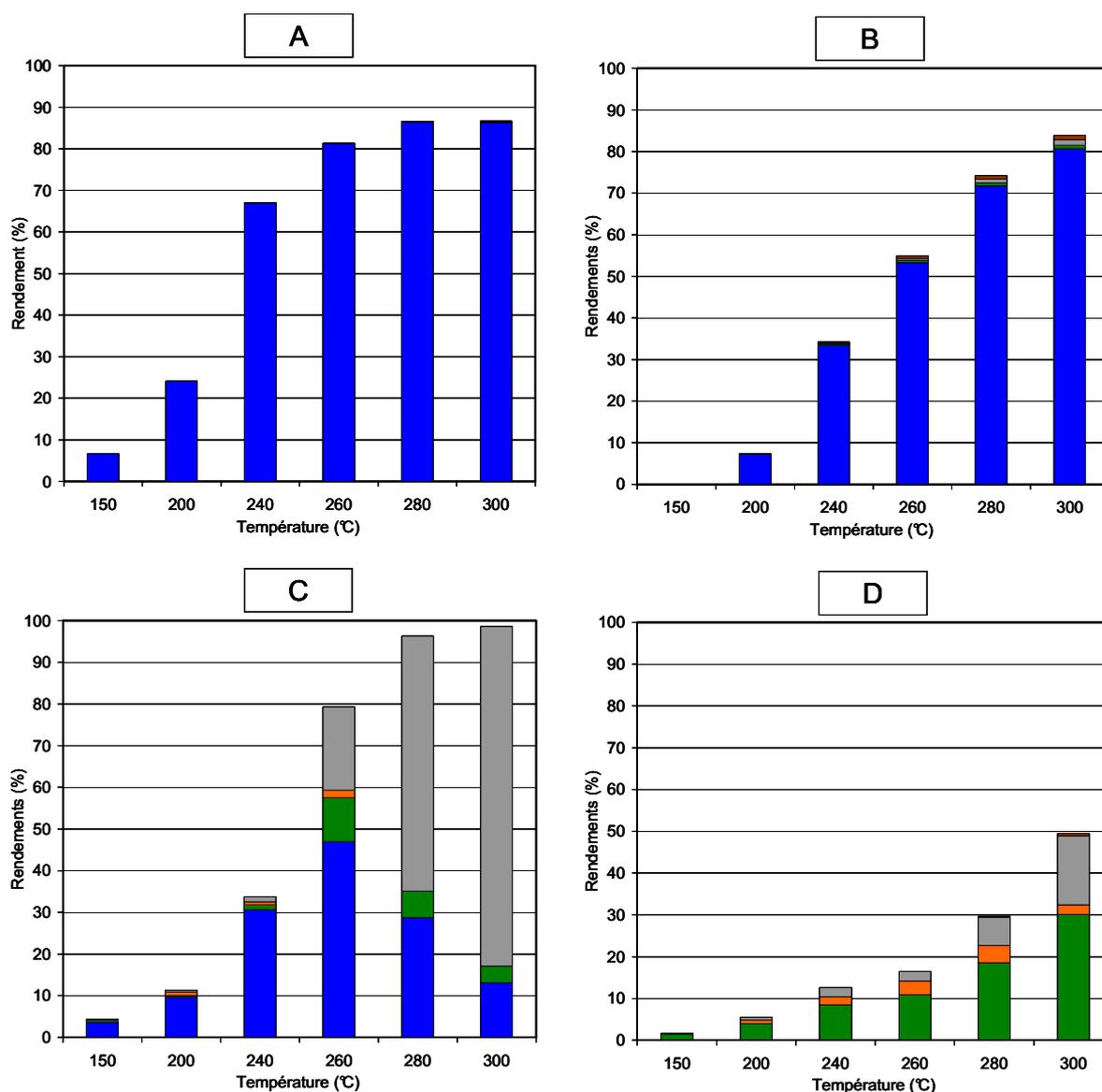


Figure IV-9 : Rendements en fonction de la température pour : (A) A600, (B) A800, (C) A1000, (D) A1200 ; avec rendement en DMM (■), rendement en DME (■), rendement en FA (■), rendement en FM (■), rendement en CO₂ (■), rendement en CO (■).

B.2. Influence de l'acidité du support sur l'activité catalytique du système Re/Al₂O₃

Nous avons déposé la quantité maximale de rhénium que peuvent supporter chaque alumine testées précédemment (voir Chapitre III). Les quatre catalyseurs Re/Al₂O₃ obtenus sont notés 16RA600, 14.1RA800, 10.6RA1000 et 0.7RA1200. Les sélectivités et conversions en fonction de la température sont représentées sur la Figure IV-10. Les rendements en produits de réaction en fonction de la température sont représentés sur la Figure IV-11.

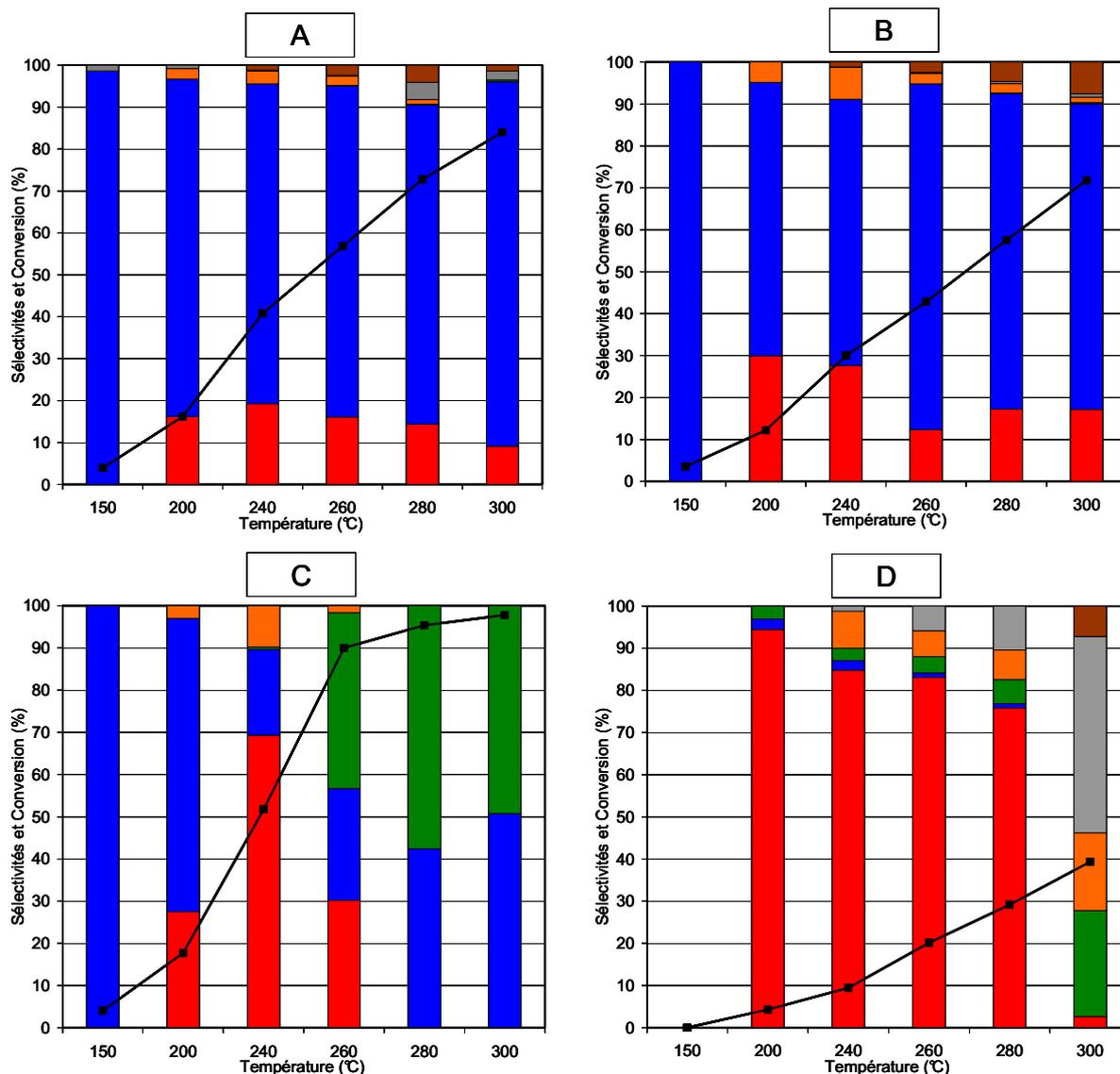


Figure IV-10 : Conversions et sélectivités en fonction de la température pour : (A) 16RA600, (B) 14.1RA800, (C) 10.6RA1000, (D) 0.7RA1200 ; avec sélectivité en DMM (■), sélectivité en DME (■), sélectivité en FA (■), sélectivité en FM (■), sélectivité en CO₂ (■), sélectivité en CO (■), conversion de méthanol (—■—).

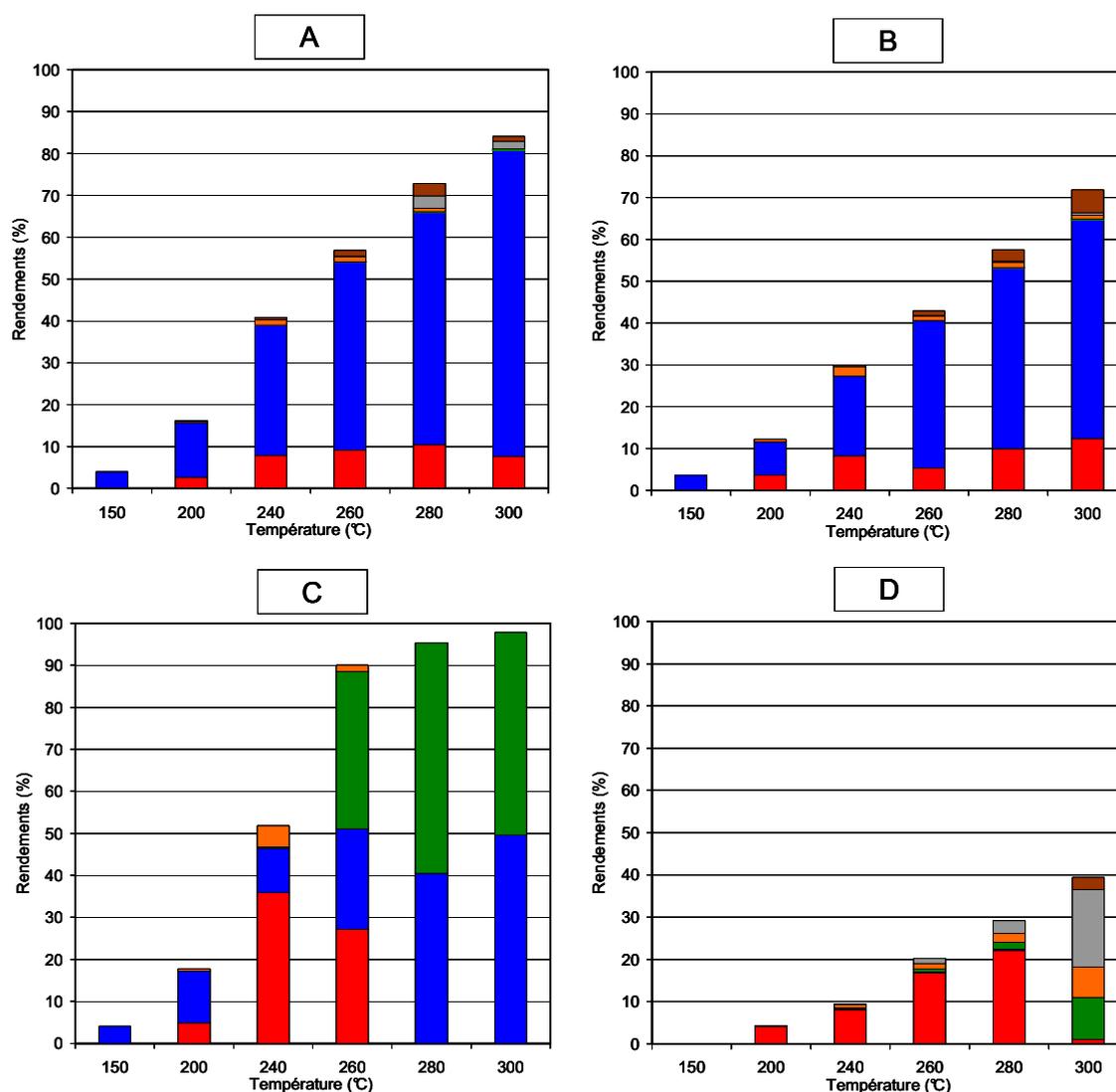


Figure IV-11 : Rendements en fonction de la température pour : (A) 16RA600, (B) 14.1RA800, (C) 10.6RA1000, (D) 0.7RA1200 avec rendement en DMM (■), rendement en DME (■), rendement en FA (■), rendement en FM (■), rendement en CO₂ (■), rendement en CO (■).

L'ajout de rhénium sur les quatre alumines permet la formation de DMM. Les quantités produites diffèrent selon l'alumine utilisée. Les activités catalytiques des quatre catalyseurs Re/Al₂O₃ sont détaillées ci-dessous.

B.2.1. Activité catalytique de 16RA600

En dépit de la présence de 16 % de rhénium sur le catalyseur, le produit majoritairement formé à toutes les températures est le DME (sélectivités supérieures à 75 %). La sélectivité en DMM est maximale à 240 °C (19 %) puis diminue lorsque la température augmente. L'ajout de rhénium provoque également la formation de petites quantités de FM (sélectivité maximale de 3 % à 240 °C) et de CO_x (sélectivité maximale de 8 % à 280 °C).

Contrairement aux catalyseurs Re/TiO₂ qui convertissent plus de méthanol que TiO₂ seul, 16RA600 présente une conversion inférieure à A600 (par exemple, à 240 °C, la conversion de méthanol avec A600 est de 67 % contre 41 % avec 16RA600). Ce résultat semble indiquer que les oxorhénates se sont déposés sur les sites acides de A600 inhibant leur activité.

L'utilisation d'un support plus acide que TiO₂ n'a pas eu l'effet escompté. Nous supposons que A600 apporterait l'acidité nécessaire à la formation de DMM à haute température. Les résultats obtenus avec 16RA600 montrent que les sites acides de A600 sont en concurrence avec les sites acides des oxorhénates. Tandis que les sites acides de A600 produisent du DME, les oxorhénates présentent une acidité plus appropriée pour la formation de DMM.

B.2.2. Activité catalytique de 14.1RA800

L'alumine A800 possédant moins de sites acides que l'alumine A600, les sélectivités en DME enregistrées avec 14.1RA800 sont inférieures à celles mesurées avec 16RA600. Cependant, le DME reste le produit majoritairement formé à toutes les températures (sélectivités supérieures à 60 %). La sélectivité maximale en DMM est atteinte à 200 °C (30%) et est supérieure à la sélectivité maximale en DMM enregistrée avec 16RA600 (19 %). Comme pour 16RA600, les autres produits formés sont le FM (sélectivité maximale de 8 % à 240 °C) et des CO_x (sélectivité maximale de 8 % à 300 °C). Comme dans le cas de 16RA600, le DME reste cependant le produit majoritairement formé à toutes les températures. De même, les conversions enregistrées sur le support seul (A800) sont supérieures à celles mesurées sur 14.1RA800 (à 280 °C, conversion de 74 % avec 14.1RA800 contre 57 % avec A800).

B.2.3. Activité catalytique de 10.6RA1000

Avec 69 % de sélectivité, le DMM devient le produit majoritaire avec le catalyseur 10.6RA1000 à 240 °C. A cette température, la sélectivité en DME n'est plus que de 20 %. A 260 °C, la sélectivité en DMM chute à 30 % puis, au-dessus de cette température, le DMM n'est plus formé. Cette diminution de la sélectivité en DMM se fait au profit, notamment, de la sélectivité en FA, produit qui était formé en petite quantité sur A1000. Ainsi, à 280 °C, le rendement en FA est de 6 % avec A1000 contre 56 % avec 10.6RA1000. A partir de 280 °C, les rendements en DME obtenus avec 10.6RA1000 sont supérieurs à ceux mesurés avec A1000 (par exemple, à 280 °C, rendement en DME de 42 % avec 10.6RA1000 contre 29 % avec A1000). Enfin, le CO₂ qui est formé en grande quantité avec A1000, n'est plus obtenu

avec 10.7RA1000. Ces résultats indiquent que contrairement à 16RA600 et à 14.1RA800, l'activité catalytique de 10.6RA1000 est principalement engendrée par les oxorhénates et non par le support. Ceci a pour conséquence que les conversions de méthanol enregistrées avec 10.7RA1000 sont supérieures ou égales à celles du support A1000 (à 240 °C, conversion de 52 % avec 10.RA1000 contre 34 % avec A1000).

B.2.4. Activité catalytique de 0.7RA1200

Avec 0.7RA1200, le DMM est le produit majoritaire à presque toutes les températures sauf à 150 °C où le catalyseur est inactif et à 300 °C. La sélectivité en DMM mesurée sur ce catalyseur atteint 94 % à 200 °C puis diminue à 70 % à 280 °C au profit des sélectivités en produits d'oxydation (FA, CO₂) et en FM. A 300 °C, la sélectivité en DMM chute à 3 %, les produits d'oxydation (FA, CO_x) sont alors majoritaires (79 % de sélectivité). Jusqu'à 280 °C, les produits d'oxydation (FA et CO_x) sont probablement formés sur les sites rédox et acides de A1200. En effet, ce sont les produits obtenus avec le support seul. Les fonctions acides et rédox des oxorhénates, quant à elles, engendrent la formation de DMM. En revanche à 300°C, le rendement en FM obtenu avec 0.7RA1200 est supérieur à celui enregistré avec le support seul (7 % avec le 0.7RA1200 contre 2 % avec A1200). A cette température, le FM est donc également produit par les oxorhénates. Comme pour 10.7RA1000, l'activité catalytique de 0.7RA1200 est principalement due aux fonctions acides et rédox des oxorhénates. Hormis à 300 °C, où la conversion de méthanol avec A1200 (49 %) est supérieure à celle de 0.7RA1200 (39 %), les conversions de méthanol sont équivalentes entre A1200 et 0.7RA1200. Si les meilleures sélectivités en DMM sont obtenues avec le 0.7RA1200, ce catalyseur possède cependant les plus faibles valeurs de conversion par rapport aux trois autres catalyseurs Re/Al₂O₃. Ceci s'explique par le fait qu'en raison de la faible aire spécifique de A1200, 0.7RA1200 possède une très faible quantité de rhénium.

B.3. Conclusion

L'étude menée avec les catalyseurs Re/Al₂O₃ a mis en évidence le fait que les fonctions acide et rédox des alumines sont « en compétition » avec les fonctions acides et rédox des oxorhénates. De plus, sur des supports possédant un grand nombre de sites acides comme A600 et A800 (toutes deux alumines gamma), l'acidité du support prédomine sur l'acidité des oxorhénates. Cette conclusion est illustrée par la Figure IV-12 où sont comparées

les valeurs du rapport des rendements en DMM et en DME obtenus à 240°C avec les quatre catalyseurs Re/Al₂O₃.

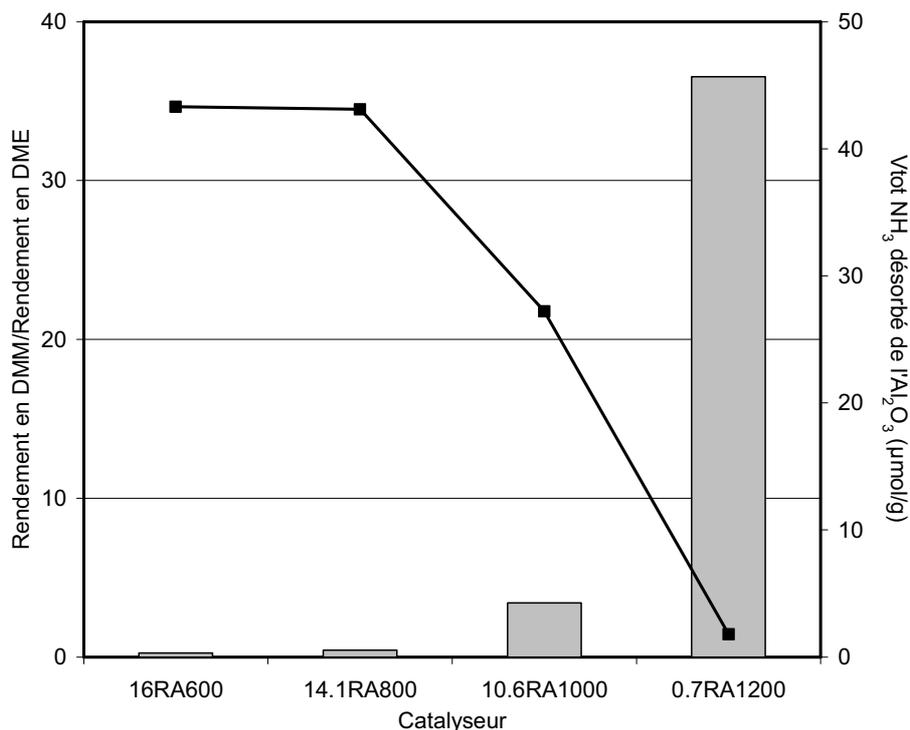


Figure IV-12 : Rapport du rendement en DMM sur le rendement en DME à 240 °C pour chaque Re/Al₂O₃ (■) ; Volume de NH₃ désorbé durant les TPD de NH₃ pour chaque alumine seule (-■-).

En mettant en parallèle la valeur de ce rapport et les mesures d'acidité du support, on constate que plus la quantité de sites acides à la surface du support Al₂O₃ diminue, plus le rapport du rendement en DMM sur le rendement en DME augmente. Ce résultat confirme que l'acidité du support favorise la formation de DME tandis que l'acidité du rhénium favorise la formation de DMM.

C. Conclusion finale

Dans ce chapitre, les activités des catalyseurs Re/TiO₂ et Re/Al₂O₃ ont été analysées en oxydation ménagée du méthanol. L'étude des deux systèmes Re/TiO₂ (6.9RKMM et 6.9RFMM) a mis en évidence le fait que les propriétés acide et rédox des oxorhénates, qu'ils soient sous forme de polymères ou de monomères, sont appropriées pour l'oxydation de méthanol en DMM. Les polymères de 6.9RKMM paraissent plus actifs que les monomères de 6.9RFMM à haute température pour la conversion du méthanol en DMM. L'influence du support sur l'activité des oxorhénates supportés a été « sondée » avec les catalyseurs Re/Al₂O₃. Nous avons montré que les fonctions acides et rédox des aluminés sont « en

compétition » avec les fonctions acides et rédox des oxorhénates. De plus, sur des alumines possédant un grand nombre de sites acides, l'acidité du support prédomine sur l'acidité des oxorhénates.

Le comportement des oxorhénates en oxydation ménagée du méthanol est analysé plus en détail dans le Chapitre V. Nous tenterons notamment d'identifier :

- le couple rédox du rhénium responsable de l'oxydation du méthanol en FA.
- le degré d'oxydation sous lequel se trouve le rhénium porteur de l'acidité adéquate pour la condensation du FA avec deux molécules de méthanol aboutissant à la formation de DMM.

Références bibliographiques

- [1] J. M. Tatibouët, *Appl. Catal., A*, 148, 1997, 213.
- [2] J. Liu, Y. Fu, Q. Sun, J. Shen, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 116, 2008, 614.
- [3] G. Martra, *Appl. Catal., A*, 200, 2000, 275.
- [4] G. Lu, A. Linsebigler, J. T. Yates Jr., *J. Phys. Chem.*, 98, 1994, 11733.
- [5] K. Suriye, B. Jongsomjit, C. Satayaprasert, P. Praserthdam, *Appl. Surf. Sci.*, 255, 2008, 2759.
- [6] A. Platon, W. J. Thomson, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42, 2003, 5988.
- [7] M. Valigi, D. Cordischi, D. Gazzoli, C. P. Keijzers, A. A. K. Klaassen, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 77, 1981, 1871.
- [8] S. V. Kotov, E. Sh. Finkel'shtein, S. P. Chernykh, T. N. Shabalina, V. A. Tyshchenko, V. I. Milovantseva, *Kinet. Catal.*, 47, 2006, 460.
- [9] Y. Yuan, T. Shido, Y. Iwasawa, *Chem. Commun.*, 2000, 1421.
- [10] G. Busca, *Catal. Today*, 27, 1996, 457.
- [11] Y. Fu, J. Shen, *Chem. Commun.*, 2007, 2172.
- [12] Q. Sun, Y. Fu, J. Liu, A. Auroux, J. Shen, *Appl. Catal., A*, 334, 2008, 26.
- [13] H. Liu, E. Iglesia, *J. Catal.*, 223, 2004, 161.
- [14] M. Badlani, I. E. Wachs, *Catal. Lett.*, 75, 2001, 137.
- [15] M. Brandhorst, S. Cristol, M. Capron, C. Dujardin, H. Vezin, G. Le bourdon, E. Payen, *Catal. Today*, 113, 2006, 34.

Chapitre V

-

Etude du Schéma Réactionnel

Les tests catalytiques réalisés en lit fixe, présentés dans le chapitre précédent semblent indiquer que les oxorhénates, qu'ils soient sous forme de polymères ou de monomères, présentent à la fois les fonctions rédox et acide nécessaires à la conversion du méthanol en DMM. La spectroscopie XPS en conditions « quasi *in situ* » a été utilisée dans le but de déterminer le couple rédox responsable de l'oxydation du méthanol en formaldéhyde ainsi que le degré d'oxydation du rhénium porteur de l'acidité adéquate à la condensation du formaldéhyde avec deux molécules de méthanol pour former le diméthoxyméthane. Afin de vérifier que les oxorhénates restent sous forme de polymères ou de monomères sous flux réactionnel, la nature des espèces oxorhénates a été analysée par spectroscopie Raman en condition *operando*. Nous espérons ainsi pouvoir relier l'activité du catalyseur sous flux réactionnel à la structure des oxorhénates. Comme dans le chapitre précédent, les abréviations suivantes ont été utilisées pour désigner les produits de réaction :

- DME : diméthyléther
- FA : formaldéhyde
- DMM : diméthoxyméthane
- FM : formiate de méthyle
- CO : monoxyde de carbone
- CO₂ : dioxyde de carbone
- AF : acide formique

A. Conditions expérimentales

Il est généralement admis que l'oxydation ménagée du méthanol sur les oxydes de métaux de transition (supportés ou non) se déroule selon un schéma réactionnel de type Mars-van Krevelen [1, 2] (Figure V-1) : le méthanol est oxydé par les atomes d'oxygène de la phase active du catalyseur. Celle-ci se retrouve donc à l'état réduit. L'oxygène gazeux sert à réoxyder la phase active afin que le cycle puisse se poursuivre. L'étape de réoxydation du catalyseur étant beaucoup plus rapide que l'étape de réduction, il est nécessaire de traiter le catalyseur sous mélange réducteur (sans oxygène) pour pouvoir observer la phase réduite afin de caractériser la première étape du cycle catalytique. Le fait de traiter les catalyseurs sous un mélange He/CH₃OH avant d'introduire le mélange réactionnel He/O₂/CH₃OH devrait ainsi permettre de déterminer le couple rédox du rhénium mis en jeu lors de la réaction d'oxydation du méthanol comme l'ont fait Yuan *et al.* avec les catalyseurs Re/Fe₂O₃ [3] et SbRe₂O₆ [4].

Pour chaque expérience, après un prétraitement à 350 °C sous flux d'hélium pendant 1h, les catalyseurs ont été soumis à 200 et 240 °C à un mélange réducteur He/CH₃OH = 96/4 (% mol). La température est ensuite maintenues à 240 °C et l'oxygène est introduit dans le milieu de manière à observer les catalyseurs en régime de fonctionnement normal. La composition du mélange est alors : He/O₂/CH₃OH = 80/16/4 (% mol).

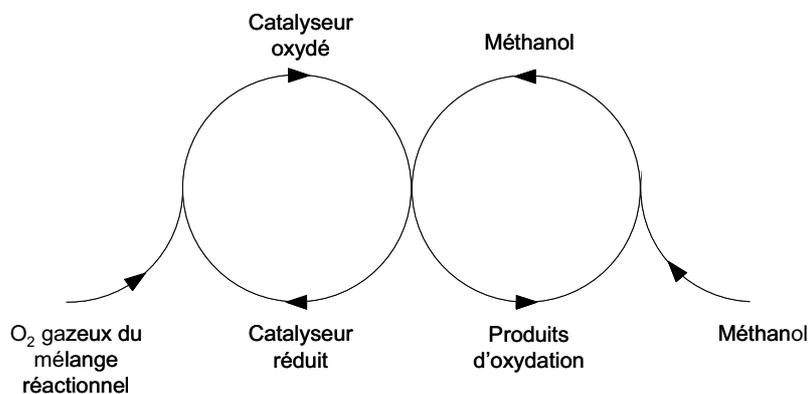


Figure V-1 : Schéma du mécanisme de Mars-van Krevelen pour la réaction d'oxydation du méthanol [2].

Les mesures de sélectivités et conversion ont été obtenues 1 h après le début de chaque traitement afin de se trouver en régime stationnaire. Pour les expériences *operando* Raman (visible et UV), le creuset de la cellule Harrick[®] est rempli de 50 mg de catalyseur et le flux de gaz traverse le lit catalytique de haut en bas. La GHSV est de 37500 mL.h⁻¹.g⁻¹ pour un débit total de 31.25 mL.min⁻¹. La quantité de catalyseur utilisée pour les expériences XPS est très faible. En effet, l'échantillon à analyser est étalé sur une plaque d'aluminium sur une surface d'environ 25 mm². L'activité des catalyseurs, soumis aux différents mélanges réactionnels, n'a pas été mesurée dans la chambre de catalyse du spectromètre XPS. Nous avons choisi de travailler à faible concentration de CH₃OH (4 %) afin de minimiser les risques de condensation au niveau des éventuels points froids des différents montages expérimentaux utilisés. Ce risque est minime avec le montage expérimental dont nous nous sommes servis pour les expériences Raman en mode *operando*. En revanche, les arrivées de gaz de la chambre de catalyse du spectromètre XPS étant difficile d'accès, leur chauffage est délicat et des points froids peuvent apparaître. Nous n'avons pas dépassé une température de test de 240 °C, d'une part pour éviter que du rhénium ne se sublime et ne vienne se déposer sur les fenêtres de la cellule Harrick[®] et d'autre part pour ne pas créer un gradient de température trop important entre la surface et le bas du lit catalytique, ce gradient augmentant avec la température.

Les paramètres utilisés pour la déconvolution des spectres XPS sont les mêmes que ceux employés précédemment au Chapitre III. Ainsi, le photopic 2p de Ti à 459 eV a servi de référence pour la calibration des énergies de liaison des catalyseurs 6.9RKMM et 6.9RFMM. Le photopic 2p de Al à 74,6 eV a servi de référence pour la calibration des énergies de liaison des catalyseurs 16RA600 et 0.7RA1200. L'écart entre chaque composante du doublet spin-orbite Re $4f_{7/2,5/2}$ a été fixé à 2,4 eV, l'intensité relative du pic du niveau Re $4f_{5/2}$ étant égale à $\frac{3}{4}$ de celle du pic du niveau Re $4f_{7/2}$. On considère que les largeurs à mi-hauteur des photopics 4f de Re sont égales, la valeur de ce paramètre étant laissée libre. Les énergies de liaison du niveau Re $4f_{7/2}$ obtenues pour chaque catalyseur ont été comparées aux énergies de liaison de composés de référence : Re métallique, ReO₂, ReO₃ et Re₂O₇ (voir Chapitre III).

Les spectres Raman des catalyseurs Re/TiO₂ ont été enregistrés en excitant les échantillons à l'aide d'un laser émettant dans le visible tandis que les catalyseurs Re/Al₂O₃ ont été excités par un laser émettant dans l'UV. Nous avons signalé dans le Chapitre III que le changement de longueur d'onde d'excitation du laser permet de s'affranchir du phénomène de fluorescence induite par l'alumine qui masque le signal Raman du catalyseur.

B. Comparaison de l'activité d'un catalyseur en cellule *operando* et en réacteur à lit fixe

Les cellules destinées aux études spectroscopiques ne sont souvent pas optimisées pour les mesures catalytiques [5, 6]. En effet, ces cellules présentent souvent un gradient de température entre la surface et le bas du lit catalytique [7, 8] ainsi qu'un gradient de température entre le centre de la cellule, où se trouve le catalyseur, et les parois refroidies à l'eau. Elles présentent aussi d'importants volumes morts. Par ailleurs, en spectroscopie Raman, le laser induit très souvent une élévation locale de la température qui peut atteindre plusieurs dizaines de degrés à la surface de l'échantillon [9, 10]. Dans notre cas, la puissance du laser n'est que de 4 mW et l'élévation locale de la température ne doit probablement pas dépasser une vingtaine de degrés [10]. En outre, le laser n'est focalisé sur l'échantillon que durant l'acquisition d'un spectre Raman, soit environ deux minutes, limitant ainsi dans le temps l'élévation locale de la température.

Afin de déterminer l'impact des différents problèmes rencontrés lors d'une expérience *operando* sur l'activité du catalyseur, nous avons comparé l'activité catalytique de 6.9RKMM enregistrée dans le réacteur à lit fixe avec les résultats catalytiques obtenus avec ce même

catalyseur en cellule Raman. Les conditions expérimentales utilisées sont celles décrites ci-dessus. Les conversions et sélectivités sont regroupées dans le Tableau V-1.

Tableau V-1 : Conversions et sélectivités obtenues avec un 6.9RKMM dans le réacteur à lit fixe du montage expérimental, dans la cellule Raman (*operando*). Conditions expérimentales : mélange He/CH₃OH = 96/4 (%mol), He/O₂/CH₃OH = 80/16/4 (%mol) ; (débit total =31,25 mL.min⁻¹) ; masse de catalyseur = 50 mg ; GHSV = 37500 mL.h⁻¹.g⁻¹.

Mélange réactionnel	Température (°C)	Réacteur	Conversion (%)	S _{DMM}	S _{DME}	S _F	S _{FM}	S _{CH₄}	S _{CO_x}
He/CH ₃ OH	200	A lit fixe	4	0	15	0	47	13	25
		Cellule Raman	3	0	7	0	67	0	26
	240	A lit fixe	15	0	11	0	40	12	37
		Cellule Raman	10	0	13	0	35	12	40
He/O ₂ /CH ₃ OH	240	A lit fixe	38	85	6	1	8	0	0
		Cellule Raman	36	81	6	5	8	0	0

L'activité de 6.9RKMM dans la cellule Raman est légèrement différente de celle enregistrée dans le réacteur à lit fixe mais les valeurs restent comparables et les différences peuvent s'expliquer par un écart de température de quelques degrés au niveau du lit catalytique entre les deux montages. La seule différence entre l'activité de ce catalyseur en cellule et son activité dans le réacteur à lit fixe est observée sous He/CH₃OH. Ainsi, à 200 °C, CH₄ se forme dans le réacteur à lit fixe (13 % de sélectivité) mais à cette température, ce produit n'est pas détecté en cellule Raman. Cependant, compte tenu des faibles conversions (3 à 4 %) la quantité de CH₄ formée est minime. Hormis cette différence, les sélectivités en produits et les conversions évoluent de la même manière sous les différents traitements subis par le catalyseur en cellule et en réacteur à lit fixe. Pour une même température, les écarts mesurés entre l'activité du catalyseur en cellule et en réacteur sont considérés comme acceptables étant données les différences de fonctionnement entre les deux réacteurs.

C. Etude du comportement des catalyseurs 6.9RKMM et 6.9RFMM sous flux réactionnel

C.1. Etude par spectroscopie XPS « quasi *in situ* » de 6.9RKMM

Les résultats obtenus en spectroscopie XPS « quasi *in situ* » avec 6.9RKMM et 6.9RFMM sont réunis sur la Figure V-2 et dans le Tableau V-2.

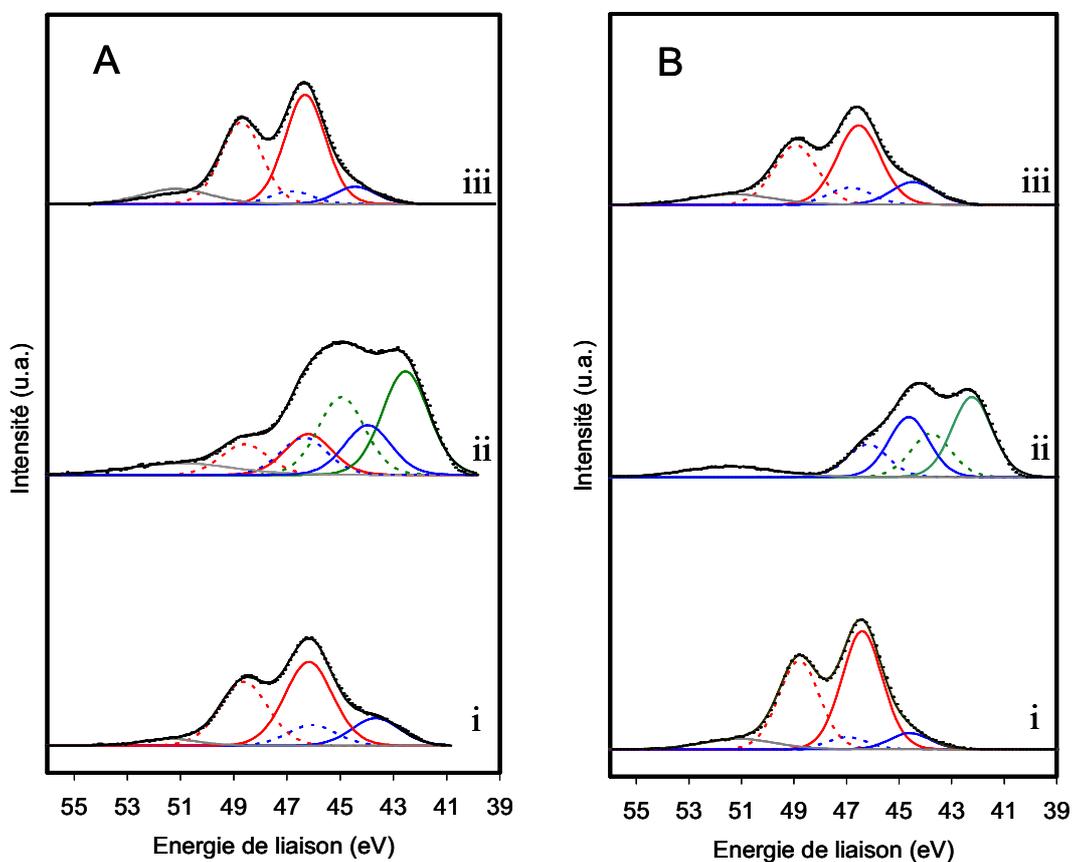


Figure V-2 : Spectres XPS de (A) 6.9RKMM et de (B) 6.9RFMM: contributions du $\text{Re}^{\text{VII}} 4f_{7/2}$ (-), $\text{Re}^{\text{VI}} 4f_{7/2}$ (-), $\text{Re}^{\text{IV}} 4f_{7/2}$ (-), $\text{Re}^{\text{VII}} 4f_{5/2}$ (- -), $\text{Re}^{\text{VI}} 4f_{5/2}$ (- -), $\text{Re}^{\text{IV}} 4f_{5/2}$ (- -) et du satellite du Ti 3p (-) : (i) après prétraitement sous He à 350 °C pendant 1 h, (ii) après He/CH₃OH à 240 °C pendant 1 h, (iii) après He/O₂/CH₃OH à 240 °C pendant 1 h.

Tableau V-2 : Analyse des spectres XPS de la Figure V-2 obtenus après chaque traitement : degré d'oxydation du rhénium, répartition de chaque degré d'oxydation, énergie de liaison et largeur à mi-hauteur des photopics du Re 4f_{7/2}.

Catalyseur	Traitement	Re 4f _{7/2}	Pourcentage (%) (± 5 %)	Energie de liaison (eV) (± 0,1 eV)	Largeur à mi-hauteur
6.9RKMM	Après He à 350 °C	VII	79	46,1	2,0
		VI	21	44,5	2,0
	Après He/CH ₃ OH à 240 °C	VII	21	46,2	2,1
		VI	26	44,0	2,1
		IV	53	42,6	2,1
	Après He/O ₂ /CH ₃ OH à 240 °C	VII	86	46,3	1,9
VI		14	44,4	1,9	
6.9RFMM	Après He à 350 °C	VII	88	46,4	1,8
		VI	12	44,6	1,8
	Après He/CH ₃ OH à 240 °C	VI	35	43,8	1,8
		IV	65	42,2	1,8
	Après He/O ₂ /CH ₃ OH à 240 °C	VII	78	46,5	1,9
		VI	22	44,5	1,9

Le rhénium présent dans les deux catalyseurs, après traitement thermique sous hélium à 350 °C, est majoritairement au degré d'oxydation VII. Une part moins importante de Re^{VI} est également détectée. Sous He/CH₃OH, à 240°C, le rhénium se réduit. La réduction du rhénium est différente pour les deux catalyseurs. Ainsi, avec le catalyseur 6.9RFMM, la totalité du rhénium est à l'état réduit : le rhénium est pour 35 % au degré d'oxydation VI et 65 % au degré d'oxydation IV. En revanche, après 1 h sous mélange réducteur, sur le catalyseur 6.9RKMM, une part non négligeable (21 %) des atomes de rhénium est encore à l'état d'oxydation VII. Le reste du rhénium est passé aux degrés d'oxydation VI (26 %) et IV (53 %). Dès que de l'oxygène est introduit dans le milieu réactionnel à 240 °C, les répartitions des degrés d'oxydation pour les deux catalyseurs sont quasiment les mêmes qu'avant traitement réducteur.

C.2. Etude du comportement catalytique de 6.9RKMM par spectroscopie Raman *operando*

Les spectres Raman de 6.9RKMM enregistrés sous les différents flux réactionnels sont réunis sur la Figure V-3. Les résultats catalytiques obtenus sous les flux réactionnels He/CH₃OH et He/O₂/CH₃OH sont également présentés à côté des spectres Raman enregistrés dans les mêmes conditions.

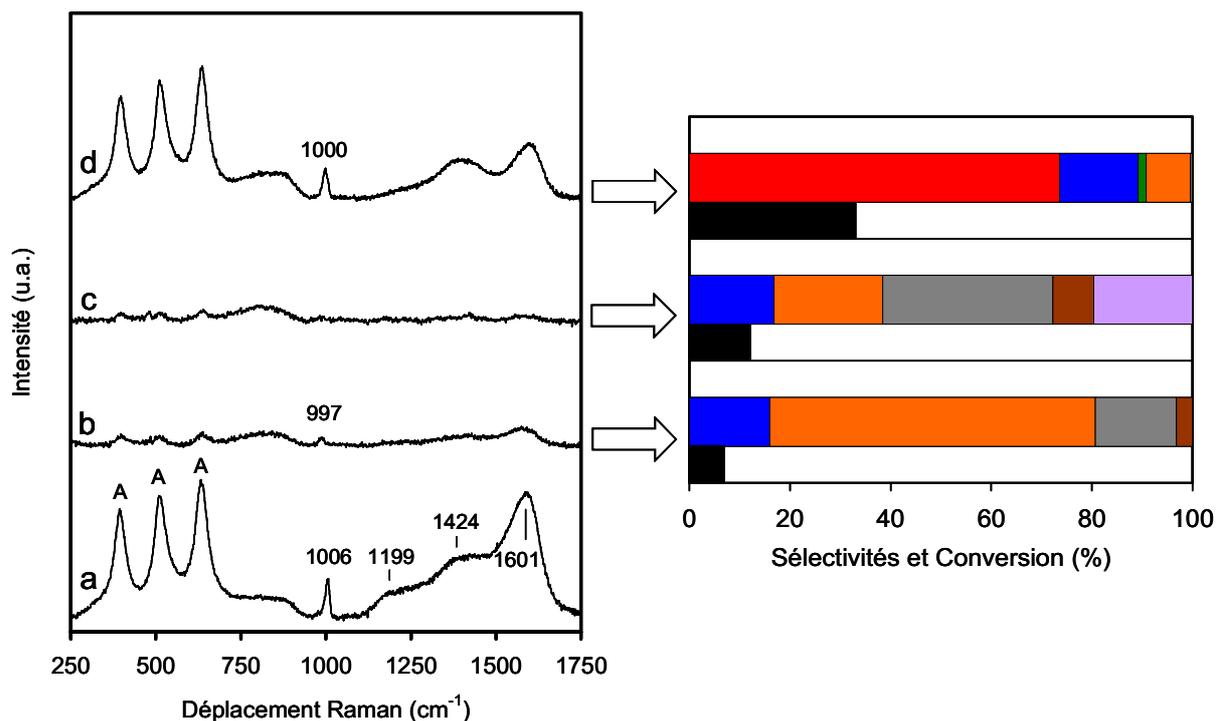


Figure V-3 : A gauche, évolution du spectre Raman de 6.9RKMM après traitements successifs : (a) à 350 °C après 1 h de prétraitement sous He, (b) à 200 °C après 1 h sous He/CH₃OH, (c) à 240 °C après 1 h sous He/CH₃OH, (d) à 240 °C après 1 h sous He/O₂/CH₃OH. A droite, sélectivités et conversion enregistrés en conditions *operando* après 1 h sous flux : sélectivité en DMM (■), sélectivité en DME (■), sélectivité en FA (■), sélectivité en FM (■), sélectivité en CO₂ (■), sélectivité en CO (■), sélectivité en CH₄ (■), conversion de méthanol (■).

C.2.1. Prétraitement sous He

Le spectre Raman de 6.9RKMM enregistré durant le prétraitement à 350 °C sous hélium (Figure V-3-a) est très similaire au spectre Raman obtenu à 25 °C après traitement sous He présenté au Chapitre III (Figure III-17). On observe ainsi, un signal Raman entre 700 et 960 cm⁻¹, une raie à 1006 cm⁻¹, ainsi que trois bandes dans la région des nombres d'onde supérieurs à 1100 cm⁻¹. Le massif entre 700 et 960 cm⁻¹ peut indiquer la présence de liaisons

M-O-M (avec M = Re et/ou Ti). La répartition atomique de rhénium en surface étant élevée sur 6.9RKMM (2,6 atomes.nm⁻²) nous avons supposé l'existence de liaisons Re-O-Re sur ce catalyseur. Les espèces oxorhénates sont donc sous forme de polymères sur 6.9RKMM. Nous avons également émis l'hypothèse qu'une partie du rhénium présentant ce type de liaison était au degré d'oxydation VI entraînant un phénomène d'exaltation du signal Raman dans la région comprise entre 700 et 960 cm⁻¹. La position de la bande d'élongation symétrique Re^{VII}=O à 1006 cm⁻¹ indique que ces polymères sont déshydratés. La présence de Re^{VI} est confirmée par l'analyse XPS de l'échantillon traité sous He (21 % de Re^{VI}). Les trois raies à 1199, 1424 et 1601 traduisent la présence d'espèces carbonées à la surface du catalyseur.

C.2.2. Traitement sous mélange He/CH₃OH

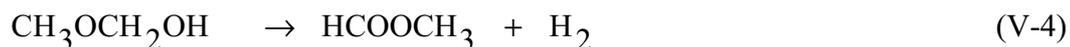
Sous mélange réducteur He/CH₃OH à 200 et 240 °C, on constate une forte diminution de l'intensité du signal Raman. Une telle diminution peut-être induite par la présence de centres colorés. En effet, ceux-ci sont observés classiquement quand des métaux de transition sont présents à des degrés d'oxydation intermédiaires et absorbent la lumière visible. Une expérience réalisée par Kuzmin *et al.* sur des mélanges WO₃-ReO₂ a montré une diminution de l'intensité du signal Raman avec l'augmentation de la quantité de Re^{IV}O₂ dans ce mélange [11]. La réduction d'une partie du rhénium de 6.9RKMM en Re^{IV} sous He/CH₃OH pourrait être la raison de la perte de signal Raman. La présence de Re^{IV} est confirmée par les analyses XPS de ce catalyseur après traitement sous mélange réducteur à 240 °C (53 % de Re^{IV}).

A 200 °C, même si l'intensité du spectre Raman a fortement diminué, on distingue encore le signal de l'anatase, un signal entre 700 et 960 cm⁻¹ ainsi qu'une raie à 997 cm⁻¹ qui montre qu'une partie des oxorhénates est probablement encore sous forme de polymères à la surface du catalyseur. Le déplacement de la bande d'élongation symétrique Re^{VII}=O, initialement située à 1006 cm⁻¹ vers les plus bas nombres d'onde (997 cm⁻¹) traduit l'hydratation des oxorhénates. En effet, la formation de produits issus de l'oxydation ménagée du méthanol s'accompagne de la formation de molécules d'eau. Au-dessus de 1000 cm⁻¹, l'intensité du signal Raman a également fortement diminué mais les espèces carbonées sont toujours présentes comme en témoigne la raie à 1601 cm⁻¹.

A 240 °C, le signal Raman est difficilement exploitable et il n'est pas possible de conclure sur l'évolution de la structure de la phase active. Néanmoins un massif entre 700 et 960 cm⁻¹ semble toujours être présent ce qui montrerait que des liaisons Re^{VI}-O-Re^{VII} existent encore sur le catalyseur. L'analyse XPS indique que du rhénium est présent à ces deux degrés

d'oxydation : 21 % de Re^{VII} et 26 % de Re^{VI} . En combinant l'ensemble de ces informations il est raisonnable de supposer que le catalyseur possède encore une partie des oxorhénates de surface sous forme de polymères à valence mixte Re^{VI} et Re^{VII} . La majeure partie du rhénium est réduit au degré d'oxydation IV. La géométrie autour du Re^{IV} reste inconnue.

Nous allons tenter ci-dessous d'expliquer la formation des différents produits identifiés *via* l'analyse chromatographique à l'aide d'équations de réactions purement formelles. A 200 °C sous He/ CH_3OH , 6.9RKMM est peu actif (conversion = 7 %), le produit majoritairement formé est le formiate de méthyle (sélectivité = 65 %). Yuan *et al.* ont supposé qu'en absence d'oxygène, le FA peut être produit par déshydrogénation du méthanol (Equation V-1) sur les catalyseurs $\text{Re}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ [3] et SbRe_2O_6 [4]. Le méthanol peut alors réagir avec l'hydrogène produit pour former le méthane (Equation V-2). L'analyse des chromatogrammes enregistrés sous He/ CH_3OH confirme la présence d'hydrogène. Cependant, contrairement aux résultats des auteurs cités précédemment, nous n'avons pas détecté de FA. Ce produit semble ne pas désorber du catalyseur mais continuer à réagir. Le FA peut réagir avec une molécule de méthanol pour former une espèce intermédiaire de type hémiméthylal (Equation V-3). Cette dernière, suite à une déshydrogénation oxydante, conduit à la formation de FM et d'hydrogène (Equation V-4). La présence de CO_2 (sélectivité = 16 %) et de CO est détectée (sélectivité = 3 %). Ces produits peuvent se former lors de la décomposition du FM (Equation V-5 et V-6) [12]. Du DME est également produit (sélectivité = 16 %) par déshydratation du méthanol sur les sites acides du catalyseur (Equation V-7).





A 240 °C, sous He/CH₃OH, une partie du FM (sélectivité = 25 %) se décompose en CO₂ (sélectivité = 34 %) et CH₄ (sélectivité = 20 %) (Equation V-6). Il est probable que le FM se décompose également en CH₃OH et CO selon l'Equation V-5 expliquant ainsi la légère augmentation de la sélectivité en CO (sélectivité = 8 %) lorsque la température passe de 200 à 240 °C. La sélectivité en DME diminue légèrement pour atteindre 17 %. La conversion augmente faiblement et s'élève à 12 %.

C.2.3. Traitement sous mélange He/O₂/CH₃OH

Après 1 h de traitement sous mélange réducteur, l'introduction d'oxygène dans le mélange réactionnel He/CH₃OH à 240 °C entraîne la réoxydation du rhénium. Ainsi, celui-ci est majoritairement au degré d'oxydation VII (86 % de Re^{VII} et 14 % de Re^{VI}). Il ne subsiste plus de Re^{IV} et la répartition des degrés d'oxydation du rhénium est alors proche de celle obtenue lors du prétraitement sous hélium pur. Cependant, le spectre Raman obtenu n'est pas tout à fait identique au spectre Raman initial (après prétraitement sous hélium). La bande d'élongation symétrique Re^{VII}=O est de nouveau visible : celle-ci est située à 1000 cm⁻¹ (1006 cm⁻¹ à 350 °C sous He) ce qui signifie que le catalyseur est toujours partiellement hydraté. L'oxygène présent dans le mélange réactionnel n'a pas éliminé toutes les espèces carbonées présentes sur 6.9RKMM. En effet, même si leur intensité est plus faible qu'après activation, les trois raies à 1194, 1402 et 1601 cm⁻¹ sont toujours visibles. Suite à l'introduction d'oxygène dans le mélange réactionnel, la conversion augmente significativement et passe de 12 à 32 %. La conversion et les sélectivités en produits de réaction sont comparables à celles obtenues dans le Chapitre IV avec le même catalyseur (sans traitement réducteur préalable). Après introduction d'oxygène dans le mélange He/CH₃OH, le DMM devient le produit majoritaire (sélectivité = 74 %) tandis que la sélectivité en FM a diminué fortement (sélectivité = 9 %). Le CH₄ et le CO ne sont plus formés. Le CO₂ n'est détecté qu'à l'état de traces (sélectivité = 0,5 %). Enfin, du FA est formé en très petite quantité (sélectivité = 1,5%).

C.3. Etude du comportement catalytique de 6.9RFMM par spectroscopie Raman *operando*

Les spectres Raman de 6.9RFMM enregistrés sous les différents flux réactionnels sont réunis Figure V-4. Les résultats catalytiques obtenus sous les flux réactionnels He/CH₃OH et He/O₂/CH₃OH sont également présentés à côté des spectres Raman enregistrés dans les mêmes conditions.

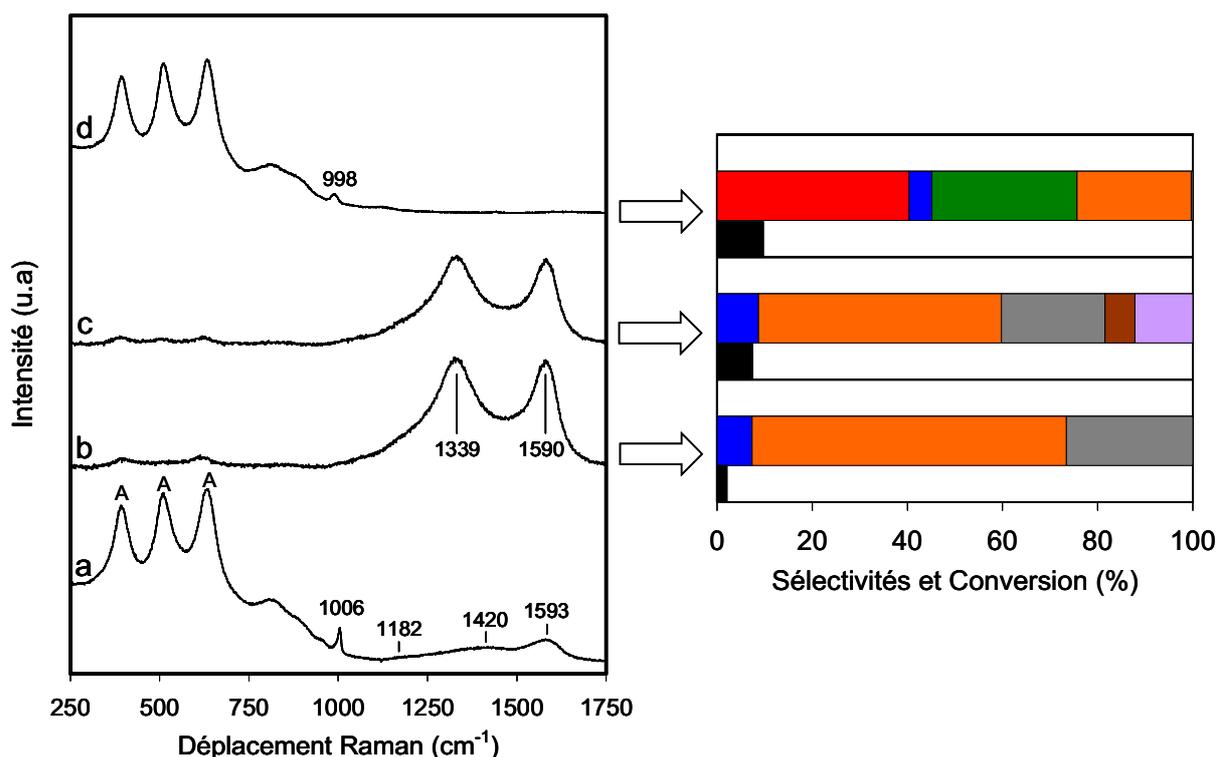


Figure V-4 : A gauche, évolution du spectre Raman de 6.9RFMM après traitements successifs : (a) à 350 °C après 1 h de prétraitement sous He, (b) à 200 °C après 1 h sous He/CH₃OH, (c) à 240 °C après 1 h sous He/CH₃OH, (d) à 240 °C après 1 h sous He/O₂/CH₃OH. A droite, sélectivités et conversion enregistrés en conditions *operando* après 1 h sous flux : sélectivité en DMM (■), sélectivité en DME (■), sélectivité en FA (■), sélectivité en FM (■), sélectivité en CO₂ (■), sélectivité en CO (■), sélectivité en CH₄ (■), conversion de méthanol (■).

C.3.1. Prétraitement sous He

Le spectre Raman enregistré à 350 °C sous hélium (Figure V-4-a) est très similaire à celui obtenu à 25 °C après déshydratation sous hélium, comme présenté dans le Chapitre III (Figure III-17). La position de la raie caractéristique des liaisons Re^{VII}=O à 1006 cm⁻¹ indique que le catalyseur est déshydraté. Comme sur le spectre Raman de 6.9RKMM, le spectre de 6.9RFMM présente un massif entre 700 et 960 cm⁻¹. Nous avons vu que ce massif peut

indiquer la présence de liaisons M-O-M (avec M = Re et/ou Ti). L'allure du massif dans cette région du spectre de 6.9RFMM est différente de celle de 6.9RKMM. Cette constatation couplée au fait que la répartition atomique de rhénium en surface de 6.9RFMM n'est que de 0.9 atomes.nm⁻² nous a amené à supposer l'existence de liaisons Re^{VI}-O-Ti sur ce catalyseur, le Re^{VI} engendrant un phénomène d'exaltation du signal dans cette région du spectre. Les oxorhénates seraient sous forme de monomères sur 6.9RFMM. L'analyse XPS de 6.9RFMM déshydraté sous He confirme la présence de Re^{VI} (88 % de Re^{VII} et 12 % de Re^{VI}). Les trois raies à 1182, 1420 et 1593 cm⁻¹ moins intenses que sur le spectre de 6.9RKMM sont caractéristiques d'espèces carbonées adsorbées sur le catalyseur

C.3.2. Traitement sous mélange He/CH₃OH

Comme dans le cas de 6.9RKMM, la réduction de 6.9RFMM sous He/CH₃OH à 200 et 240 °C engendre une perte totale du signal Raman du TiO₂ et de l'oxyde de rhénium. Cependant, l'origine de ce phénomène n'est pas la même que précédemment et ce, même si l'analyse XPS révèle la présence de Re^{IV} (35 %). En effet, deux raies larges et intenses apparaissent à 1339 et 1590 cm⁻¹ traduisant la formation de coke à la surface de 6.9RFMM [13]. Cette couche de coke absorbe assez de lumière pour masquer tout signal Raman issu de 6.9RFMM. Nous avons constaté précédemment l'absence de raies du coke sur les spectres Raman de 6.9RKMM traité sous mélange réducteur. Ceci peut s'expliquer par la différence d'aire spécifique entre 6.9RFMM (201 m²/g) et 6.9RKMM (84 m²/g). La grande aire spécifique de 6.9RFMM implique que de grandes quantités de coke sont susceptibles de se former à sa surface. Après traitement sous He/CH₃OH à 240 °C l'analyse XPS montre l'absence de Re^{VII}. Le rhénium est majoritairement au degré d'oxydation IV (65 %), le reste étant au degré d'oxydation VI (35 %). Les monomères de 6.9RFMM sont donc plus facilement réductibles que les polymères de 6.9RKMM pour lesquels subsiste 21 % de Re^{VII} après 1 h de traitement sous He/CH₃OH à 240 °C. Ce résultat apparaît comme caractéristique des oxorhénates. En effet, les espèces oxo de métaux de transition sont généralement plus réductibles sous forme de polymères que de monomères. Par exemple, les oxomolybdates sous forme de polymères sont plus réductibles que les monomères [14, 15].

Sous mélange réducteur à 200 et 240 °C, les produits formés à chacune de ces températures avec 6.9RFMM sont les mêmes qu'avec 6.9RKMM. A 200 °C sous He/CH₃OH, le FM est le produit majoritairement formé (sélectivité = 66%). Du CO₂ (sélectivité = 27 %) et du DME (sélectivité = 7 %) sont également détectés. La conversion enregistrée est très basse (2 %). A 240 °C sous He/CH₃OH, la conversion augmente légèrement jusqu'à 8 %. La

sélectivité en FM diminue à 51 % en raison de la décomposition de ce produit en CO₂ (sélectivité = 22 %) et CH₄ (sélectivité = 12 %). Les autres produits formés sont le DME (sélectivité = 9 %) et le CO (sélectivité = 6 %).

C.3.3. Traitement sous mélange He/O₂/CH₃OH

Après ajout d'oxygène à 240 °C dans le mélange He/CH₃OH, le spectre Raman de 6.9RFMM présente de nouveau les raies Raman des oxorhénates ainsi que celles de TiO₂. Le passage du mélange réactionnel sur le catalyseur engendrant la production de molécules d'eau, les oxorhénates sont hydratés. La raie apparaît à 998 cm⁻¹ contre 1006 cm⁻¹ à 350 °C sous hélium. Aucune raie n'est détectée dans la région des longueurs d'onde supérieures à 1100 cm⁻¹. L'ajout d'oxygène a entraîné la combustion du coke. Le spectre XPS du catalyseur traité sous He/O₂/CH₃OH est similaire au spectre du catalyseur enregistré après traitement sous He : le rhénium est ainsi présent sous deux degrés d'oxydation (78 % de Re^{VII} et 22 % de Re^{VI}). Contrairement à 6.9RKMM, la conversion n'augmente pas significativement après introduction d'oxygène dans le mélange réactionnel : elle passe de 8 % sous He/CH₃OH à 10 % sous He/O₂/CH₃OH. La combustion du coke par l'oxygène a pu engendrer la formation de points chauds dans le lit catalytique [16] endommageant ainsi la phase active du catalyseur et rendant celui-ci peut actif sous He/O₂/CH₃OH. Le caractère néfaste du traitement He/CH₃OH sur l'activité du catalyseur est confirmé lorsque l'on compare la conversion enregistrée lors du test en réacteur à lit fixe (voir Chapitre IV) où le catalyseur n'est pas traité sous mélange réducteur He/CH₃OH avant d'être exposé au mélange réactionnel He/O₂/CH₃OH : la conversion à 240 °C est plus élevée en lit fixe que durant cette expérience en condition *operando* (19 % en lit fixe contre 10 % dans la cellule Harrick®).

Le DMM est le produit majoritairement formé avec une sélectivité de 40 %, cette valeur reste relativement faible au regard des 71 % de sélectivité en ce produit obtenues en lit fixe. Toujours en comparant ces deux tests, mais à isoconversion (10 %), on constate que la faible sélectivité relative en DMM enregistrée lors de l'expérience en conditions *operando* se fait au détriment de la sélectivité en FA qui atteint 31 % alors qu'elle est de moins de 1 % lors du test en lit fixe. Ainsi, la combustion du coke a probablement inhibé une partie des propriétés acides du rhénium.

C.4. Conclusion

L'analyse du degré d'oxydation du rhénium sur 6.9RKMM et 6.9RFMM, après 1 h sous mélange He/CH₃OH, a mis en évidence une différence de réductibilité du rhénium sur ces deux catalyseurs. En effet, il apparaît qu'après 1 h sous traitement réducteur, tout le rhénium présent sur 6.9RFMM a été réduit en Re^{VI} et Re^{IV} tandis que sur 6.9RKMM, si une partie du rhénium est bien réduite en Re^{VI} et Re^{IV}, du rhénium subsiste à l'état d'oxydation VII (20 %). Cette différence de réductibilité peut s'expliquer par le fait que les espèces adsorbées en surface des deux catalyseurs ne sont pas les mêmes. Ainsi, les monomères de 6.9RFMM seraient plus aisément réductibles que les polymères de 6.9RKMM pour lesquels une partie du rhénium reste au degré d'oxydation VII. L'introduction d'oxygène dans le mélange He/CH₃OH entraîne la réoxydation du rhénium. La répartition des degrés d'oxydation du rhénium à la surface des deux catalyseurs est quasi identique à celle d'avant le traitement sous flux réducteur He/CH₃OH. Ce résultat montre que, d'un point de vue cinétique, l'oxydation du rhénium par l'oxygène est un phénomène rapide. Les spectres Raman des deux catalyseurs Re/TiO₂ ont montré que sous He/O₂/CH₃OH, les oxorhénates sont toujours sous forme de polymères sur 6.9RKMM et de monomères sur 6.9RFMM.

D. Etude du comportement des catalyseurs 16RA600 et 0.7RA1200 sous flux réactionnel

D.1. Etude par spectroscopie XPS « quasi *in situ* » de 16RA600 et 0.7RA1200

Les résultats obtenus en spectroscopie XPS « quasi *in situ* » avec 16RA600 et 0.7RA1200 sont réunis sur le Figure V-5 et dans le Tableau V-3.

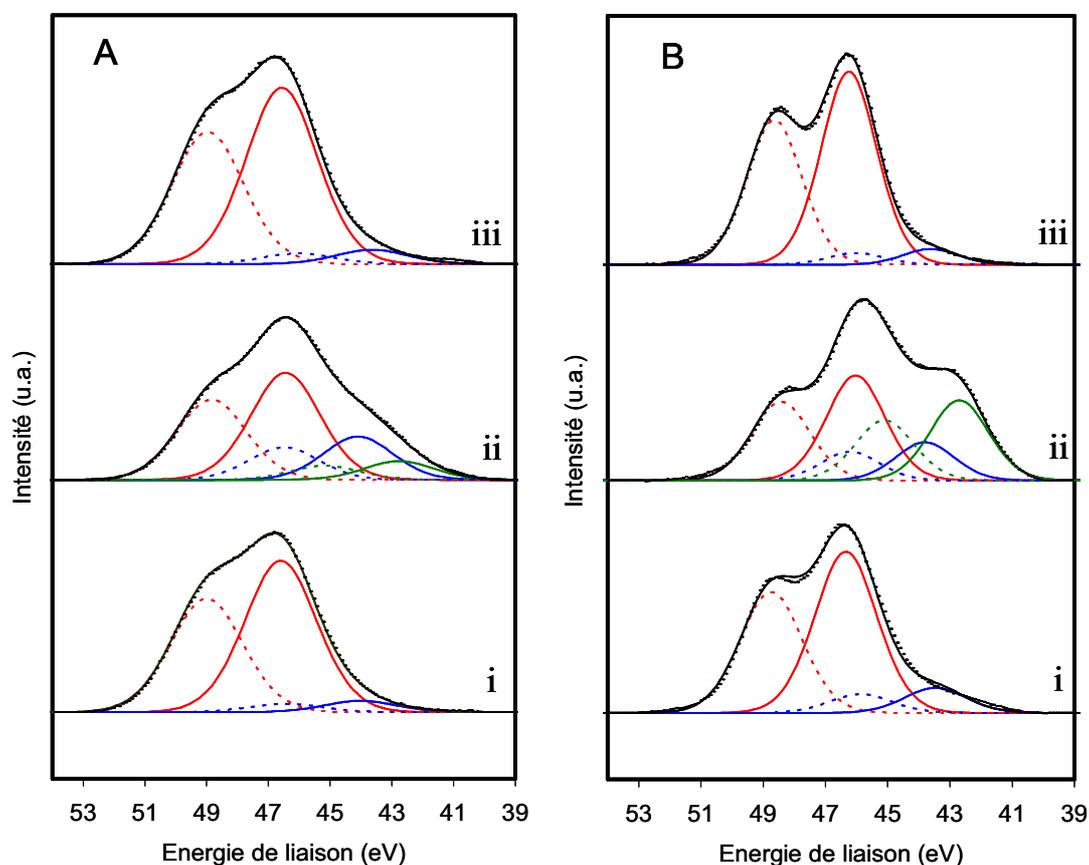


Figure V-5 : Spectres XPS de (A) 16RA600 et de (B) 0.7RA1200 : contributions du $\text{Re}^{\text{VII}} 4f_{7/2}$ (-), $\text{Re}^{\text{VI}} 4f_{7/2}$ (-), $\text{Re}^{\text{IV}} 4f_{7/2}$ (-), $\text{Re}^{\text{VII}} 4f_{5/2}$ (- -), $\text{Re}^{\text{VI}} 4f_{5/2}$ (- -), $\text{Re}^{\text{IV}} 4f_{5/2}$ (- -) et du satellite du Ti 3p (-) : (i) après prétraitement sous He à 350 °C pendant 1 h, (ii) après He/CH₃OH à 240 °C pendant 1 h, (iii) après He/O₂/CH₃OH à 240 °C pendant 1 h.

Tableau V-3 : Analyse des spectres XPS de la Figure V-5 obtenus après chaque traitement : degré d'oxydation du rhénium, répartition de chaque degré d'oxydation, énergie de liaison et largeur à mi-hauteur des photopics du Re 4f_{7/2}.

Catalyseur	Traitement	Re 4f _{7/2}	Pourcentage (%) (± 5 %)	Energie de liaison (eV) (± 0,1 eV)	Largeur à mi-hauteur
16RA600	Après He à 350 °C	VII	93	46,6	2,7
		VI	7	44,0	2,7
	Après He/CH ₃ OH à 240 °C	VII	63	46,4	2,7
		VI	26	44,1	2,7
		IV	11	42,7	2,7
	Après He/O ₂ /CH ₃ OH à 240 °C	VII	93	46,6	2,7
VI		7	43,7	2,7	
0.7RA1200	Après He à 350 °C	VII	87	46,3	2,4
		VI	13	43,5	2,4
	Après He/CH ₃ OH à 240 °C	VII	47	46,0	2,2
		VI	18	43,8	2,2
		IV	35	42,7	2,2
	Après He/O ₂ /CH ₃ OH à 240 °C	VII	92	46,2	2,1
VI		8	43,6	2,1	

Après traitement thermique sous hélium à 350°C, le rhénium présent sur 16RA600 et 0.7RA1200 est majoritairement au degré d'oxydation VII. Une part minoritaire de Re^{VI} est également détectée. La réduction du rhénium est différente sous He/CH₃OH pour les deux catalyseurs. Avec le catalyseur 16RA600, la majorité du rhénium est au degré d'oxydation VII (63 %), le reste a été réduit aux degrés VI (26 %) et IV (11 %). 0.7RA1200 apparaît plus aisément réductible que 16RA600. En effet, après traitement réducteur, 0.7RA1200 présente 18 % de rhénium au degré d'oxydation VI et 35 % au degré d'oxydation IV. Cependant, comme pour 16RA600, le rhénium reste majoritairement au degré d'oxydation VII (47 %). Après introduction d'oxygène dans le mélange He/CH₃OH, la répartition des degrés d'oxydation pour les deux catalyseurs est quasiment la même qu'avant traitement réducteur.

D.2. Etude du comportement catalytique de 16RA600 par spectroscopie Raman-UV *operando*

Les spectres Raman de 16RA600 enregistrés sous les différents flux réactionnels sont réunis sur la Figure V-6. Les résultats catalytiques obtenus sous He/CH₃OH et He/O₂/CH₃OH sont présentés à côté des spectres Raman obtenus dans les mêmes conditions.

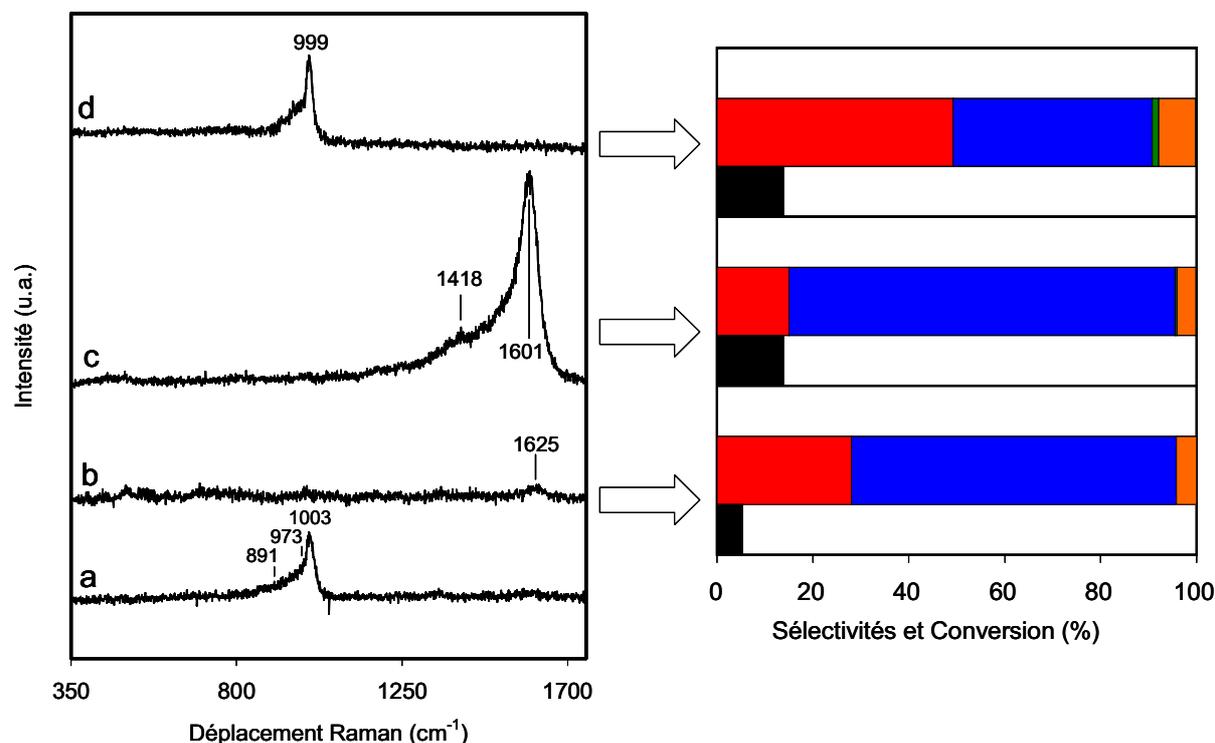


Figure V-6 : A gauche, évolution du spectre Raman de 16RA600 après traitements successifs : (a) à 350 °C après 1 h de prétraitement sous He, (b) à 200 °C après 1 h sous He/CH₃OH, (c) à 240 °C après 1 h sous He/CH₃OH, (d) à 240 °C après 1 h sous He/O₂/CH₃OH. A droite, sélectivités et conversion enregistrés en conditions *operando* après 1 h sous flux : sélectivité en DMM (■), sélectivité en DME (■), sélectivité en FA (■), sélectivité en FM (■), sélectivité en CO₂ (■), sélectivité en CO (■), conversion de méthanol (■).

D.2.1. Prétraitement sous He

Après 1 h à 350 °C sous hélium, le spectre Raman de 16RA600 présente les raies caractéristiques des oxorhénates sous forme de monomères isolés totalement déshydratés (Figure III-26). Nous avons supposé que deux espèces de monomères sont présentes sur ce catalyseur : la raie à 1003 cm⁻¹ serait la superposition des bandes d'élongation symétrique Re^{VII}=O des deux espèces et les raies à 973 et 892 cm⁻¹, les bandes d'élongation antisymétrique qui leur sont associées. Les deux espèces de monomères se distinguent l'une de l'autre par la force de la liaison Re-O-support. L'analyse XPS montre que le rhénium est principalement au degré d'oxydation VII (93 % de Re^{VII} et 7 % de Re^{VI}).

D.2.2. Traitement sous mélange He/CH₃OH

A 200 °C, sous He/CH₃OH, le signal Raman des oxorhénates disparaît complètement. Une petite raie à 1625 cm⁻¹ indique un début de formation de coke à la surface du catalyseur ce qui peut expliquer la perte de signal.

A 240 °C, toujours aucun signal Raman lié à la présence d'oxorhénates n'est détecté. A cette température, du coke est formé en grande quantité sur le catalyseur comme en témoigne l'apparition de deux raies de forte intensité à 1418 et 1601 cm⁻¹ [17, 18]. L'analyse de l'échantillon par XPS montre l'existence de Re^{IV} ; la répartition des degrés d'oxydation du rhénium est la suivante : 63 % Re^{VII}, 26 % Re^{VI} et 11 % Re^{IV}.

Sous He/CH₃OH, les principaux produits formés sont par ordre de sélectivités décroissantes le DME (68 % à 200 °C et 80 % à 240 °C), le DMM (28 % à 200 °C et 15 % à 240 °C) et le FM (4 % à 200 et 240 °C). Le FM est produit *via* la réaction entre une molécule du méthanol et du FA issu de la déshydrogénation oxydante de méthanol (Equation V-3). L'explication de la formation du DMM est présentée dans la partie Discussion de ce chapitre.

D.2.3. Traitement sous mélange He/O₂/CH₃OH

A 240 °C, sous He/O₂/CH₃OH, le rhénium est réoxydé et la répartition des degrés d'oxydation du rhénium (93 % de Re^{VII} et 7 % de Re^{VI}) est la même qu'après le prétraitement sous hélium. Le spectre Raman du catalyseur sous He/O₂/CH₃OH est similaire à celui obtenu à 350 °C sous hélium. Les oxorhénates sont donc sous formes de monomères isolés sous He/O₂/CH₃OH. Le catalyseur est hydraté, comme le prouve la position de bande d'élongation symétrique Re^{VII}=O à 999 cm⁻¹. Comme pour 6.9RFMM, l'élimination du coke a endommagé certains sites actifs de 16RA600. En effet, la conversion de méthanol n'augmente pas après l'introduction d'O₂ dans le mélange gazeux (14 % sous He/CH₃OH et sous He/O₂/CH₃OH, à 240 °C). La sélectivité en DME n'est que de 41 % pour 14 % de conversion alors que les tests en lit fixe (réalisés sans traitement He/CH₃OH au préalable) montrent que ce catalyseur engendre 76 % de DME pour 41 % de conversion à 240 °C (voir Chapitre IV). A isoconversion (14 %), la sélectivité en DME est de 80 % pour le test réalisé en lit fixe. Il apparaît alors que ce sont principalement les sites acides de l'alumine A600 qui ont été inhibés par la combustion du coke. Cette baisse de sélectivité en DME se fait au profit de la sélectivité en DMM qui atteint 49 %. De petites quantités de FM sont détectées (sélectivité = 8 %) ainsi que du FA (sélectivité = 1 %).

D.3. Etude du comportement catalytique de 0.7RA1200 par spectroscopie Raman-UV *operando*

Les spectres Raman de 0.7RA1200 enregistrés sous les différents flux réactionnels sont réunis sur la Figure V-7. Les résultats catalytiques obtenus sous He/CH₃OH et He/O₂/CH₃OH sont présentés à côté des spectres Raman obtenus dans les mêmes conditions.

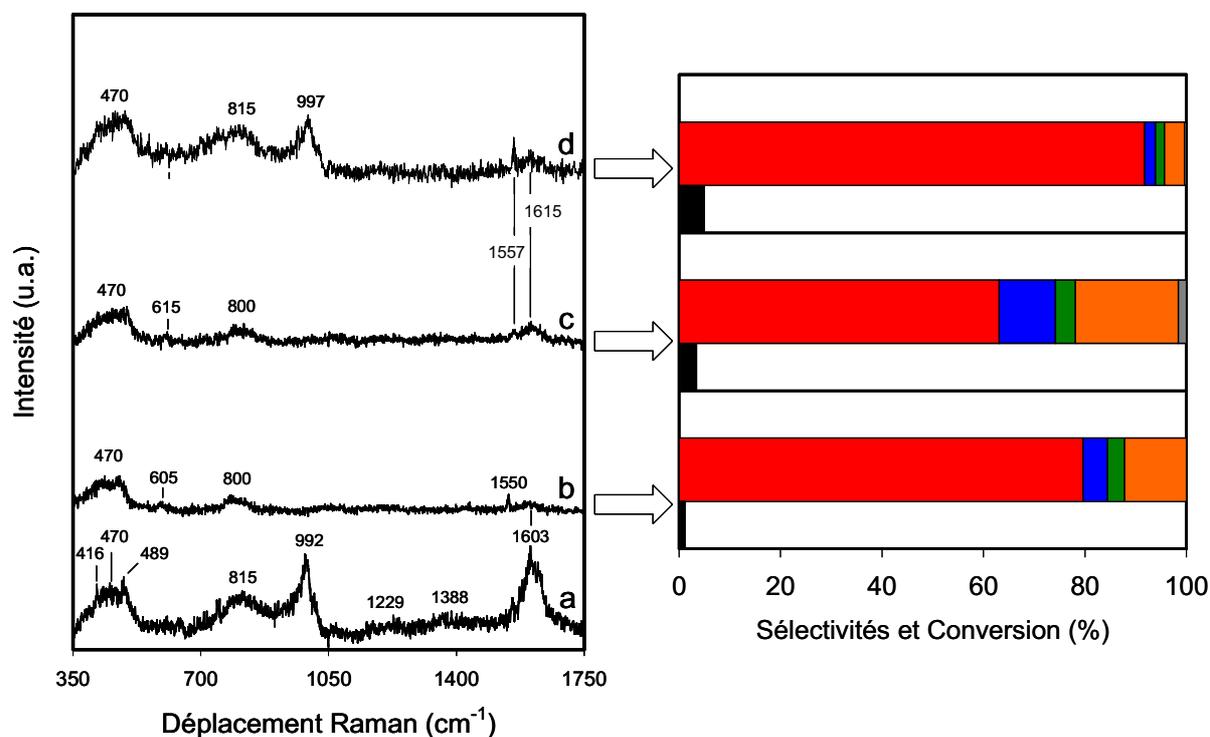


Figure V-7 : A gauche, évolution du spectre Raman de 0.7RA1200 après traitements successifs : (a) à 350°C après 1 h de prétraitement sous He, (b) à 200 °C après 1 h sous He/CH₃OH, (c) à 240 °C après 1 h sous He/CH₃OH, (d) à 240 °C après 1 h sous s He/O₂/CH₃OH. A droite, sélectivités et conversion enregistrés en conditions *operando* après 1 h sous flux : sélectivité en DMM (■), sélectivité en DME (■), sélectivité en FA (■), sélectivité en FM (■), sélectivité en CO₂ (■), sélectivité en CO (■), conversion de méthanol (■).

D.3.1. Prétraitement sous He

Le spectre de 0.7RA1200 enregistré à 350 °C sous He est quasi identique à celui obtenu à 25 °C après traitement thermique sous hélium et présenté Chapitre III (Figure III-28). Nous avons vu que cette signature Raman caractérise la présence d'oxorhénates sous forme de polymères impliquant Re^{VI} et Re^{VII}. Nous avons attribué la raie à 815 cm⁻¹ à la bande d'élongation antisymétrique Re-O-Re, la raie à 992 cm⁻¹ à la bande d'élongation symétrique Re^{VII}=O et la raie à 489 cm⁻¹ à la bande d'élongation symétrique Re-O-Re. Une raie attribuée à Al₂O₃ (α -Al₂O₃) est située à 416 cm⁻¹. L'attribution du massif centré à 470

cm^{-1} est discutée ci après. Les raies à 1229, 1388 et 1603 cm^{-1} montrent la présence d'espèces carbonées en surface du catalyseur.

D.3.2. Traitement sous mélange He/CH₃OH

Sous He/CH₃OH, à 200 °C et 240 °C, le signal Raman associé aux oxorhénates n'est plus détecté : en effet, la bande d'élongation Re=O à 992 cm^{-1} n'apparaît plus ainsi que la large bande d'élongation Re-O-Re centrée à 815 cm^{-1} . Les raies caractéristiques de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, à 416 et 485 cm^{-1} , discernables dans le massif situé vers 470 cm^{-1} ont également disparues. Enfin, la raie à 1603 cm^{-1} a fortement diminué en intensité tandis que les autres raies à 1229 et 1388 cm^{-1} , associées aux espèces carbonées, ne sont plus visibles. Contrairement au 16RA600, on ne constate pas de dépôt de coke sur 0.7RA1200 sous He/CH₃OH, en raison de sa plus faible aire spécifique (12 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ pour le 0.7RA1200 contre 263 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ pour le 16RA600). Dès lors, après traitement réducteur, le signal Raman est constitué de trois raies à 470, 605 (615 cm^{-1} à 240 °C) et 800 cm^{-1} . Cette signature est caractéristique de la silice [19, 20] et provient de la fenêtre en quartz de la cellule Harrick® en raison d'une mauvaise focalisation du laser sur le catalyseur. La focalisation du laser sur l'échantillon est rendue délicate par le fait que l'impact du faisceau sur l'échantillon est invisible à l'œil. Par ailleurs, l'objectif de l'appareil étant opaque au rayonnement dans le visible, il est impossible d'utiliser une lumière auxiliaire visible pour focaliser. Une raie de très faible intensité est détectée à 1550 cm^{-1} provenant de l'oxygène de l'air présent entre la cellule et l'objectif du microscope [21]. La possibilité que cet oxygène provienne de l'intérieur de la cellule suite à une fuite sur le montage est exclue puisqu'aucune trace d'oxygène n'est détectée sur les chromatogrammes. La disparition du signal Raman du catalyseur est corrélée à la formation de Re^{IV} sous mélange réducteur. En effet, après 1 h à 240 °C sous mélange réducteur, le rhénium est à 35 % à l'état d'oxydation IV.

D'un point de vue catalytique, il s'avère que sur 0.7RA1200, la sélectivité en DMM est très forte même en absence d'oxygène (80 et 63 % à 200 et 240 °C). La formation du DMM en absence d'oxygène est explicitée dans la partie Discussion de ce chapitre. Les autres produits formés, selon les équations posées dans la partie concernant les catalyseurs Re/TiO₂, sont le FM (12 et 20 % de sélectivité à 200 et 240 °C), le DME (5 et 11 % de sélectivité à 200 et 240 °C) et le FA (4 et 11 % de sélectivité à 200 et 240 °C).

D.3.3. Traitement sous mélange He/O₂/CH₃OH

L'introduction d'oxygène dans le mélange He/CH₃OH à 240 °C entraîne la réoxydation du rhénium (92 % de Re^{VII} et 8 % de Re^{VI}). 0.7RA1200 ne possédant plus de Re^{IV}, le spectre Raman du catalyseur montre à nouveau les raies Raman des oxorhénates : la bande d'élongation antisymétrique (Re-O-Re) à 815 cm⁻¹ et la bande d'élongation symétrique (Re^{VII}=O) à 997 cm⁻¹ alors que cette dernière était située à 992 cm⁻¹ sur le catalyseur déshydraté (à 350 °C sous He). Le déplacement de la bande d'élongation symétrique Re^{VII}=O vers les plus hauts nombres d'onde est surprenant étant donné que le catalyseur s'hydrate en cours de réaction. Cette raie était attendue à un nombre d'onde inférieur à 992 cm⁻¹. La raie à 489 cm⁻¹, difficilement visible sur le spectre Raman du catalyseur prétraité sous hélium est probablement masquée par la raie large de la silice vers 470 cm⁻¹. Les raies caractéristiques des espèces carbonées ne retrouvent pas leurs intensités initiales (raie à 1615 cm⁻¹). L'oxygène a provoqué la combustion de ces espèces. La présence d'oxygène dans la cellule entraîne l'augmentation de l'intensité de la raie caractéristique de cette molécule à 1557 cm⁻¹.

Comme pour 16RA600, le passage d'un mélange réducteur au mélange He/O₂/CH₃OH s'accompagne d'une augmentation de la sélectivité en DMM (91 %). Malgré l'absence de dépôt de coke durant le passage du mélange réducteur He/CH₃OH, la conversion n'augmente pas significativement après introduction du mélange He/O₂/CH₃OH dans la cellule : à 240 °C, 4 % de conversion sous He/CH₃OH et 6 % de conversion sous He/O₂/CH₃OH. L'activité du catalyseur est quasi identique à celle enregistrée dans le réacteur à lit fixe où le catalyseur n'avait pas subi de traitement réducteur au préalable (voir Chapitre IV).

D.4. Conclusion

L'analyse XPS des degrés d'oxydation du rhénium après traitement sous He/CH₃OH de 16RA600 et de 0.7RA1200 a montré que la réductibilité du rhénium sur ces deux catalyseurs est différente. En effet, il apparaît qu'après 1 h sous traitement réducteur 37 % du rhénium est à l'état réduit sur 16RA600 (26 % de Re^{VI} et 11 % de Re^{IV}) tandis que 0.7RA1200 possède 53 % de rhénium à l'état réduit (18 % de Re^{VI} et 35 % de Re^{IV}). Les deux catalyseurs ont en commun le fait que Re^{VII} reste l'espèce majoritaire après traitement sous He/CH₃OH (63 % sur 16RA600 et 47 % sur 0.7RA1200). Ces différences de réductibilité peuvent s'expliquer par le fait que les oxorhénates n'ont pas la même structure sur les deux catalyseurs : ce sont des monomères (deux espèces différentes) sur 16RA600 et des polymères sur 0.7RA1200. L'introduction d'oxygène dans le mélange He/CH₃OH entraîne

rapidement la réoxydation du rhénium. En effet, les répartitions des degrés d'oxydation du rhénium sur les deux catalyseurs sont quasi identiques à celles d'avant le traitement sous He/CH₃OH. Les spectres Raman des catalyseurs Re/Al₂O₃ montrent que, sous He/O₂/CH₃OH, les oxorhénates sont toujours sous forme de polymères sur 0.7RA1200 et de monomères sur 16RA600.

E. Discussion

Les analyses XPS « quasi *in situ* » ainsi que les analyses *operando* des produits de réaction ont mis en évidence que les différences les plus notables entre les systèmes Re/TiO₂ et Re/Al₂O₃ sont observées sous mélange He/CH₃OH. Ainsi, d'un point de vue catalytique, à 240 °C sous mélange réducteur, aucune trace de DMM n'est détectée avec les catalyseurs Re/TiO₂ tandis qu'avec 16RA600 et 0.7RA1200 la sélectivité en DMM atteint respectivement 15 et 63 %. Les analyses XPS réalisées sur les catalyseurs Re/TiO₂ et Re/Al₂O₃ indiquent que le rhénium est plus facilement réductible sur les anatases que sur les alumines. Ainsi, après 1h sous He/CH₃OH à 240 °C, le rhénium est encore majoritairement à l'état d'oxydation VII sur les solides Re/Al₂O₃ (63 % sur 16RA600 et 47 % sur 0.7RA1200). En revanche, après le même traitement, le rhénium est majoritairement à l'état d'oxydation IV sur les catalyseurs Re/TiO₂. Cette différence de réductibilité du rhénium selon le type de support a déjà été rapportée par Wachs *et al.* [22-24]. Ce phénomène serait dû au fait que les liaisons entre les oxorhénates et le support sont moins fortes sur TiO₂ que sur Al₂O₃. En mettant en parallèle les résultats XPS et les analyses chromatographiques sous He/CH₃OH, nous proposons que l'espèce Re^{VII} est l'espèce porteuse de l'acidité adaptée à la réaction de condensation du FA avec deux molécules de méthanol pour former le DMM.

Par comparaison des degrés d'oxydation du rhénium sur les catalyseurs après traitement sous He/CH₃OH et après traitement sous He/O₂/CH₃OH nous avons pu identifier le couple rédox du rhénium mis en jeu lors de la première étape de formation du DMM, c'est-à-dire la réaction d'oxydation du méthanol en FA. Pour les quatre catalyseurs, le traitement sous mélange réducteur entraîne la réduction d'une partie (6.9RKMM, 16RA600 et 0.7RA1200) ou de la totalité du rhénium (6.9RFMM) aux degrés d'oxydation VI et IV. Après traitement sous He/O₂/CH₃OH, le rhénium s'oxyde et la répartition des degrés d'oxydation du rhénium sur les catalyseurs est quasiment similaire à celle d'avant le traitement réducteur. Ainsi, aucune trace de Re^{IV} n'est détectée. D'après ces analyses, nous proposons que c'est le couple Re^{VI}/Re^{IV} qui est à l'origine de l'oxydation du méthanol en FA. En effet, cette oxydation nécessite

l'échange de deux électrons avec réduction du Re^{VI} en Re^{IV} (Figure V-8). Après la réduction du catalyseur, l'oxygène gazeux du mélange réactionnel entraîne la réoxydation du Re^{IV} en Re^{VI} permettant ainsi au cycle « oxydation du méthanol/réduction du rhénium » de se poursuivre [1, 2].

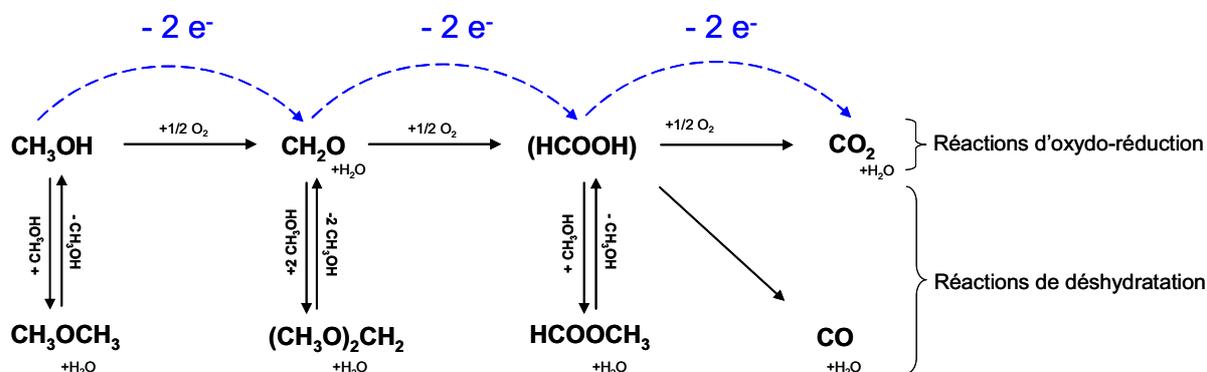


Figure V-8 : Chemins réactionnels conduisant à la formation des produits issus de la réaction d'oxydation ménagée du méthanol [25]

En résumé, la conversion du méthanol en DMM pourrait se dérouler comme suit : oxydation du méthanol en FA *via* le couple $\text{Re}^{\text{VI}}/\text{Re}^{\text{IV}}$ puis réaction de condensation du FA avec deux molécules de méthanol conduisant à la formation de DMM grâce à l'acidité apportée par le Re^{VII} . Ce mécanisme nécessite que les fonctions rédox et acide des oxorhénates soient proches. En effet, dans le cas où aucun atome de Re^{VII} n'est présent à proximité de la molécule de formaldéhyde adsorbée (ou de l'espèce intermédiaire dioxyméthylène), seuls des produits d'oxydation vont se former (FA, CO_x).

D'après le mécanisme de production du DMM que nous proposons, la formation de DMM ne serait donc possible qu'à condition que les oxorhénates soient sous forme de polymères. Nous avons supposé que les oxorhénates, à la surface de 6.9RKMM et de 0.7RA1200, sont sous forme de polymères possédant des liaisons $\text{Re}^{\text{VII}}\text{-O-}\text{Re}^{\text{VI}}$. Sur ce type d'espèce, les atomes de rhénium jouant le rôle de site acide (Re^{VII}) et rédox (Re^{VI}) sont proches puisque ces deux espèces sont liées par un atome d'oxygène. L'oxydation ménagée du méthanol en DMM pourrait se produire comme suit : le méthanol est d'abord oxydé en FA sur le Re^{VI} . Cette étape provoque la rupture de la liaison $\text{Re}^{\text{VI}}\text{-O-}\text{Re}^{\text{VII}}$ libérant deux sites $\text{Re}^{\text{IV}}=\text{O}$ et $\text{Re}^{\text{VII}}=\text{O}$ voisins. L'acidité de Re^{VII} engendre la condensation du FA avec deux molécules de méthanol en DMM. L'oxygène gazeux entraîne ensuite la réoxydation du Re^{IV} et la reconstitution de la liaison $\text{Re}^{\text{VII}}\text{-O-}\text{Re}^{\text{VI}}$. Notre modèle est conforté par le fait que, sous mélange réactionnel $\text{He}/\text{O}_2/\text{CH}_3\text{OH}$, à 240 °C, le DMM est le produit majoritairement formé

sur les deux catalyseurs où les oxorhénates sont sous forme de polymères (91 % de sélectivité pour 0.7RA1200 et 73 % de sélectivité pour 6.9RKMM).

Toujours d'après ce modèle, lorsque les oxorhénates sont sous forme de monomères, la formation de DMM est impossible puisque les atomes de rhénium sont isolés les uns des autres. Nous avons pu constater que les monomères sont fortement réductibles sous He/CH₃OH sur 6.9RFMM (aucune trace de Re^{VII}, 35 % de Re^{VI} et 65 % de Re^{IV} après 1 h sous traitement réducteur). Ce type d'espèce n'est donc capable que d'engendrer la formation de produits d'oxydation (FA, CO_x). Or, sous mélange réactionnel He/O₂/CH₃OH, en plus de produits d'oxydation pure (environ 30 % de sélectivité en FA+CO_x), on constate la formation de DMM (40 % de sélectivité). Ce résultat remet en cause le fait que 6.9RFMM ne présente en surface exclusivement que des monomères de rhénium comme nous l'avions supposé, à partir des analyses Raman. En effet, la formation de DMM implique qu'une partie des oxorhénates sur 6.9RFMM est sous forme de polymères.

L'activité catalytique des oxorhénates supportés sur 16RA600 ainsi que les résultats obtenus en XPS « quasi *in situ* » sur ce catalyseur sont difficiles à interpréter en raison de la forte activité de l'alumine gamma pour la déshydratation du méthanol en DME. Suite aux analyses XPS réalisées sur 6.9RFMM après traitement sous He/CH₃OH, nous avons supposé que les monomères, qui sont fortement réductibles sur ce catalyseur, ne présentent que la fonction rédox et donc n'engendrent que la formation de produits d'oxydation (FA, CO_x). Or, sous He/CH₃OH, on constate que les monomères de 16RA600 sont, au contraire, très peu réductibles (63 % de Re^{VII} après 1 h à 240 °C sous mélange réducteur). Ceci a pour conséquence que peu de produits d'oxydation pure sont formés (moins de 1,5 % de sélectivité en FA+CO_x). La faible réductibilité des monomères de 16RA600 peut s'expliquer par la « concurrence » des sites acides de l'alumine gamma : le méthanol s'adsorberait préférentiellement sur ces sites pour former du DME plutôt que sur les monomères limitant ainsi la réduction du rhénium et donc la formation de produits d'oxydation pure. Nous avons également vu que certains auteurs ont rapporté que les oxorhénates supportés sont moins réductibles sur γ -Al₂O₃ que sur TiO₂, ceci en raison du fait que la liaison entre les oxorhénates et le support est plus forte sur alumine que sur TiO₂. Dès lors, les monomères seraient moins réductibles sur alumine gamma que sur K03 en raison de leur plus forte interaction avec l'alumine. Enfin, il est également possible que la structure des monomères de 16RA600 soit différente de celle des monomères de 6.9RFMM, ce qui expliquerait également la différence de réductibilité observée sur les deux supports. La formation de DMM (sélectivité de 42 %) sur 16RA600 sous He/O₂/CH₃OH suppose qu'une partie des oxorhénates sont sous forme de

polymères. Cependant, aucun spectre Raman (en excitation visible et UV) de ce catalyseur n'a mis en évidence la présence de liaisons Re-O-Re qui validerait l'hypothèse de la présence de polymères. Il est possible, cependant, que les polymères soient présents en trop petites quantités sur ce catalyseur pour être détectés par spectroscopie Raman.

Nous avons montré dans le présent chapitre que le traitement réducteur He/CH₃OH altère l'activité catalytique sous He/O₂/CH₃OH de 16RA600 (baisse de la sélectivité en DME) et de 6.9RFMM (baisse de la sélectivité en DMM). Les tests catalytiques présentés dans le Chapitre IV ont été réalisés sous mélange réactionnel He/O₂/CH₃OH sans traitement préalable sous He/CH₃OH. A partir des considérations sur l'activité catalytique des monomères et des polymères des oxorhénates supportés présentées ci-dessus, nous proposons de réinterpréter les résultats catalytiques du Chapitre IV obtenus avec les quatre catalyseurs (6.9RKMM, 6.9RFMM, 16RA600, 0.7RA1200).

Pour mémoire, les tests catalytiques en lit fixe ont été réalisés dans les conditions suivantes : mélange réactionnel He/O₂/CH₃OH : 77/15,5/7,5 (% mol), masse de catalyseur de 75 mg et une GHSV = 26000 mL.h⁻¹.g_{cat}⁻¹ (débit total = 32,4 mL.min⁻¹). Les conversions et sélectivités obtenues en fonction de la température dans ces conditions avec 6.9RKMM et 6.9RFMM sont présentées sur la Figure V-9. Les performances catalytiques obtenues avec 16RA600 et 0.7RA1200 sont présentées sur la Figure V-10.

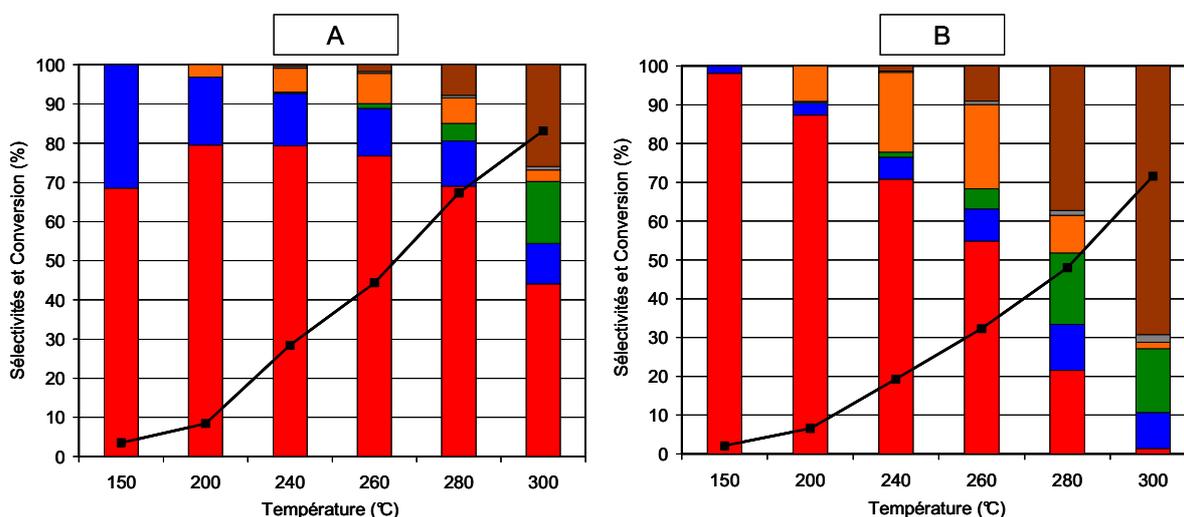


Figure V-9 : Conversions et sélectivités en fonction de la température pour : (A) 6.9RKMM et (B) 6.9RFMM ; sélectivité en DMM (■), sélectivité en DME (■), sélectivité en FA (■), sélectivité en FM (■), sélectivité en CO₂ (■), sélectivité en CO (■), conversion de méthanol (—■—).

6.9RKMM engendre la formation d'importantes quantités de DMM (à 240 °C, sélectivité de 79 % à 28 % de conversion). Ce solide présentant des oxorhénates sous forme de polymères, notre modèle selon lequel ce type d'espèces permet la conversion du méthanol en DMM semble validé. A partir de 260 °C, on constate la diminution de la sélectivité en DMM. Cette baisse de sélectivité se fait au profit d'une augmentation de la sélectivité en FA et CO_x notamment à partir de 280 °C (13 % de sélectivité en FA+CO_x pour 67 % de conversion). Dans le Chapitre IV, nous avons justifié la baisse de sélectivité en DMM par plusieurs facteurs (augmentation de la conversion de méthanol, perte de rhénium...). Une raison supplémentaire peut expliquer cette baisse de sélectivité lorsque la température augmente. Nous avons proposé que les oxorhénates présents sous forme de monomères engendrent la formation de produits d'oxydation pure. Dès lors, il est envisageable que les oxorhénates en surface de 6.9RKMM ne soient pas exclusivement sous forme de polymères mais qu'une partie se trouve sous forme de monomères. La baisse de sélectivité en DMM au profit des produits d'oxydation pure débutant à 280 °C, les monomères seraient plus actifs que les polymères aux plus hautes températures. Les quantités de DMM produites étant supérieures aux quantités de produits d'oxydation pure, il apparaît que les polymères sont bien l'espèce majoritaire sur le 6.9RKMM.

6.9RFMM produit également du DMM ce qui laisse supposer qu'une partie des atomes de rhénium de ce catalyseur est sous forme de polymères. Les quantités de DMM produites sont inférieures à celles produites sur 6.9RKMM. Ainsi, la quantité maximale de DMM enregistrée avec 6.9RFMM est obtenue à 260 °C avec 55 % de sélectivité pour 32 % de conversion tandis que ce maximum est atteint avec 6.9RKMM à 280 °C avec 69 % de sélectivité pour 67 % de conversion. Cette différence peut s'expliquer par une plus faible quantité de rhénium sous forme de polymères sur 6.9RFMM que sur le 6.9RKMM. Comme pour 6.9RKMM, la sélectivité en DMM diminue lorsque la température augmente. Cette baisse se fait au profit de la sélectivité en produits d'oxydation pure à partir de 280 °C. A 280 et 300 °C, la sélectivité en produits d'oxydation pure dépasse la sélectivité en DMM. A ces températures, les quantités de produits d'oxydations produites sur 6.9RFMM sont supérieures à celles produites sur 6.9RKMM. Par exemple, à 280 °C, la sélectivité en produits d'oxydation pure est de 57 % pour 48 % de conversion avec 6.9RFMM et de 13 % pour 67 % de conversion avec 6.9RKMM. D'après ces résultats les oxorhénates seraient donc majoritairement sous forme de monomères sur 6.9RFMM.

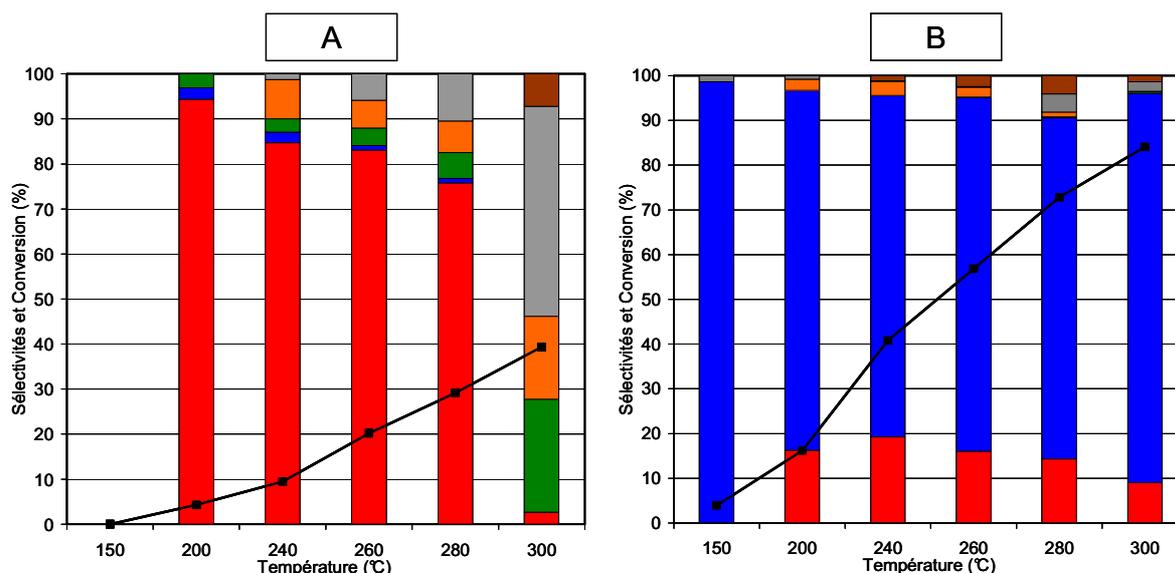


Figure V-10 : Conversions et sélectivités en fonction de la température pour : (A) 0.7RA1200 et (B) 16RA600 ; sélectivité en DMM (■), sélectivité en DME (■), sélectivité en FA (■), sélectivité en FM (■), sélectivité en CO₂ (■), sélectivité en CO (■), conversion de méthanol (—■—).

0.7RA1200 possède des oxorhénates sous forme de polymères comme le suggère le fait que du DMM est produit (les sélectivités en DMM sont supérieures à 75 % jusqu'à 280°C). Comme nous l'avons montré dans le Chapitre IV, les produits d'oxydation pure (FA+CO_x) sont formés sur l'alumine alpha. La très forte diminution de la sélectivité en DMM à 300 °C est due au fait, qu'à cette température, une part importante des 0,7 % (en masse) du rhénium initial a désorbé de l'alumine alpha sous forme de Re₂O₇ gazeux. La désorption de Re₂O₇ est attestée par la présence d'un important dépôt vert en sortie de réacteur. Ces résultats catalytiques indiquent que sur 0.7RA1200, tout le rhénium est exclusivement sous forme de polymères.

Comme nous l'avons précisé plus haut, l'activité catalytique des oxorhénates de 16RA600 est difficile à interpréter en raison de la forte activité des sites acides de Lewis de l'alumine gamma pour la déshydratation du méthanol en DME. Par rapport aux analyses *operando*, la mesure de l'activité de ce catalyseur dans le réacteur en lit fixe ne nous apporte pas d'informations supplémentaires qui permettraient de déterminer le type d'oxorhénates qui engendrent la formation de DMM.

F. Conclusion finale

Nous avons proposé que l'oxydation ménagée du méthanol en DMM nécessite des oxorhénates sous forme de polymères. Ces polymères de rhénium doivent présenter des liaisons $\text{Re}^{\text{VII}}\text{-O-Re}^{\text{VI}}$. Dans un premier temps, le méthanol s'adsorbe sur un centre Re^{VI} et s'oxyde en FA. Le couple rédox du rhénium mis en jeu lors de cette réaction est le couple $\text{Re}^{\text{VI}}/\text{Re}^{\text{IV}}$. Cette étape provoque la rupture de la liaison $\text{Re}^{\text{VI}}\text{-O-Re}^{\text{VII}}$ libérant deux sites $\text{Re}^{\text{IV}}=\text{O}$ et $\text{Re}^{\text{VII}}=\text{O}$ voisins. L'acidité du Re^{VII} permet la condensation du FA avec deux molécules de méthanol en DMM. L'oxygène gazeux entraîne ensuite la réoxydation du centre $\text{Re}^{\text{IV}}=\text{O}$ en centre $\text{Re}^{\text{VI}}=\text{O}$ et la reconstitution de la liaison $\text{Re}^{\text{VII}}\text{-O-Re}^{\text{VI}}$. Les oxorhénates sous forme de monomères ne possèdent que la fonction rédox ce qui conduit à la formation exclusive de produits d'oxydation (FA, CO_x). L'analyse des résultats XPS en condition « quasi *in situ* » et des résultats catalytiques a mis en évidence les limites de la spectroscopie Raman pour l'identification structurale des oxorhénates présents sur les catalyseurs. Cette technique, employée seule, n'a pas permis d'établir que les deux types d'espèces (monomères et polymères) sont présents sur 6.9RKMM et 6.9RFMM. Nous avons également constaté que cette technique ne détecte que le type d'espèce majoritaire en surface de 16RA600. Sur ce catalyseur, seuls les monomères majoritaires sont observés. Les polymères minoritaires ne sont pas détectés.

Références bibliographiques

- [1] P. Mars, D.W. van Krevelen, *Chem. Eng. Sci.*, 3 (special suppl.), 1954, 41.
- [2] G. Busca, *Catal. Today*, 27, 1996, 457.
- [3] Y. Yuan, Y. Iwasaw, *J. Phys. Chem. B*, 106, 2002, 4441.
- [4] Y. Yuan, H. Liu, H. Imoto, T. Shido, Y. Iwasawa, *J. Catal.*, 195, 2000, 51.
- [5] H. Topsøe, *J. Catal.*, 216, 2003, 155.
- [6] B. S. Clausen, G. Steffensen, B. Fabius, J. Villadsen, R. Feidenhans'l, H. Topsøe, *J. Catal.*, 132, 1991, 524,.
- [7] X. Gao, J.-M. Jehng, I. E. Wachs, *J. Catal.*, 209, 2002, 43,.
- [8] J. J. Venter, M. A. Vannice, *Appl. Spectrosc.*, 42, 1988, 1096.
- [9] S. J. A. Pope, Y. D. West, *Spectrochim Acta, Part A*, 51, 1995, 2011.
- [10] S. Xie, M. P. Rosynek, J. H. Lunsford, *Appl. Spectrosc.*, 53, 1999, 1183.
- [11] A. Kuzmin, J. Purans, E. Cazzanelli, C. Vinegoni, G. Mariotto, *J. Appl. Phys.* 84, 1998, 5515.
- [12] G. Avgouropoulos, *Catal. Commu.*, 10, 2009, 682.
- [13] A. Shamsi, J. P. Baltrus, J. J. Spivey, *Appl. Catal.*, A, 293, 2005, 145.
- [14] K. Hamraoui, S. Cristol, E. Payen, J. -F. Paul, *J. Mol. Struct. : Theochem*, 903, 2009, 73.
- [15] M. T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxomethalates*, Springer-Verlang, Berlin, 1983.
- [16] S. Eijsbouts, A. A. Battiston, G. C. van Leerdam, *Catal. Today*, 130, 2008, 361.
- [17] Z. Wu, P. C. Stair, *J. Catal.*, 237, 2006, 220.
- [18] S. Yuan, J. Li, Z. Hao, Z. Feng, Q. Xin, P. Ying, C. Li, *Cat. Lett.*, 63, 1999, 73.
- [19] F. L. Galeener, A. E. Geissberger, *Phys. Rev. B.*, 27, 1983, 6199.
- [20] E. L. Lee, I. E. Wachs, *J. Phys. Chem. C*, 111, 2007, 14410.
- [21] D. Uy, A. E. O'Neill, L. Xu, W. H. Weber, R. W. McCabe, *Appl. Catal.*, B, 41, 2003, 269.
- [22] D. S. Kim, I. E. Wachs, *J. Catal.*, 141, 1993, 419.
- [23] M. A. Vuurman, D. J. Stufkens, A. Oskan, I. E. Wachs, *J. Mol. Catal.*, 76, 1992, 263.
- [24] B. Mitra, X. Gao, I. E. Wachs, A. M. Hirt, G. Deo, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3, 2001, 1144.
- [25] J. M. Tatibouët, *Appl. Catal.*, A, 148, 1997, 213.

Conclusion Générale

Ce projet de recherche porte sur l'étude des systèmes catalytiques de type oxorhénates supportés pour l'oxydation ménagée du méthanol, ce type de catalyseurs étant connu pour présenter de bonnes performances pour la production de diméthoxyméthane (DMM). La structure des oxorhénates supportés fait encore débat dans la littérature mais semble fortement liée à la nature du support utilisé. Notre but a donc été de préciser la structure des oxorhénates sur deux types de supports, l'oxyde de titane et l'alumine, et de déterminer l'influence du support et de la structure des oxorhénates sur l'activité du catalyseur. Pour se faire, nous avons utilisé deux oxydes de titane de même structure cristalline : structure anatase, mais possédant des propriétés texturales différentes (aire spécifique, volume poreux...) ainsi que des alumines de morphologies et acidités différentes (α , γ ...). D'un point de vue fondamental, le système (Re/support) est particulièrement intéressant car en dépit d'une formulation assez simple, il met en jeu, lors de la réaction d'oxydation ménagée du méthanol, un mécanisme complexe qui nécessite à la fois des propriétés rédox, pour l'oxydation du méthanol en formaldéhyde (FA), et des propriétés acides pour la condensation du FA en DMM.

L'identification des différents types d'espèces s'est faite principalement par l'utilisation de la spectroscopie Raman et montre que l'aire spécifique du support est un paramètre primordial conditionnant la structure des oxorhénates. Ainsi, il apparaît que sur un catalyseur 0,7 % Re/ α -Al₂O₃ les oxorhénates sont tous sous forme de polymères tandis que sur le catalyseur 16 % Re/ γ -Al₂O₃, ils sont sous forme de monomères. Les deux alumines se distinguent l'une de l'autre par leur structure cristallographique et par leur aire spécifique (7 m².g⁻¹ pour α -Al₂O₃ et 356 m².g⁻¹ pour γ -Al₂O₃). En ce qui concerne les catalyseurs Re/TiO₂, il est apparu que pour une même charge en rhénium (6,9 % en masse de Re), les oxorhénates ne présentaient pas la même structure sur les deux anatases utilisées qui possèdent pourtant la même phase cristallographique. La différence majeure entre les deux anatases réside dans leur aire spécifique. Ainsi, sur l'anatase de plus grande aire spécifique (F01 à 254 m².g⁻¹), il semble que les oxorhénates sont des monomères tandis que sur l'anatase d'aire spécifique inférieure (K03 à 93 m².g⁻¹) les oxorhénates sont des polymères. Nous avons également pu établir que les polymères de rhénium à la surface du support TiO₂ à faible aire spécifique et de l'oxyde α -Al₂O₃ présentent des liaisons Re^{VII}-O-Re^{VI}.

L'influence de la nature du support et de la structure des oxorhénates de surface (polymères ou monomères) sur l'activité des catalyseurs a ensuite été étudiée en détails. Les deux Re/TiO₂ produisent du DMM tandis que ce produit ne se forme pas sur les supports TiO₂

seuls qui sont quasi inactifs. Ceci nous a conduit à émettre l'hypothèse que les fonctions acides et rédox des oxorhénates, qu'ils soient sous forme de polymères ou de monomères, conduisent à l'oxydation de méthanol en DMM. On observe avec les deux Re/TiO₂, une diminution de la sélectivité en DMM à partir de 260 °C au profit, notamment, de produits d'oxydation (FA et monoxyde de carbone). Nous espérons convertir le FA, obtenu à haute température, en DMM en combinant le support γ -Al₂O₃, présentant de nombreux sites acides en surface, et les oxorhénates qui présentent la fonction redox nécessaire pour l'oxydation du méthanol en FA. Or, il apparaît que le catalyseur 16 % Re/ γ -Al₂O₃ produit majoritairement du diméthyléther (DME) entre 150 et 300 °C, ce qui montre clairement que dans ce cas l'activité du support est prépondérante sur celle des oxorhénates ; l'acidité de ce support ne convertit pas le FA en DMM. D'autres alumines présentant moins de sites acides ont également été utilisées. On constate que plus la quantité de sites acides présents sur celles-ci diminue, plus le rapport du rendement en DMM sur le rendement en DME augmente. Sur un catalyseur à 0,7 % en masse de Re déposé sur α -Al₂O₃, support qui ne présente quasiment pas de sites acides, aucune trace de DME n'est détectée. En revanche, en dépit de la faible quantité de rhénium présente sur celle-ci, d'importantes quantités de DMM sont produites. Nous en avons déduit que lorsque les alumines présentent de nombreux sites acides, ceux-ci sont « en compétition » avec les fonctions acides des oxorhénates.

La fin de notre travail, nous a amené à analyser plus en détail le comportement des oxorhénates en oxydation ménagée du méthanol par spectroscopie Raman *operando* et par XPS en conditions « quasi *in situ* ». Les résultats de ces analyses permettent d'affiner les conclusions précédentes. Les analyses XPS ont conduit à l'identification du couple rédox du rhénium responsable de l'oxydation du méthanol en FA : le couple Re^{VI}/Re^{IV}. Elles montrent également que le rhénium porteur de l'acidité adéquate pour la réaction de condensation/déshydratation entre une molécule de FA et deux molécules de méthanol conduisant à la formation de DMM est au degré d'oxydation VII. Les résultats obtenus par spectroscopie Raman en condition *operando* ont montré que la structure des oxorhénates ne subit pas de changement majeur sous flux réactionnel He/O₂/CH₃OH. Il apparaît que les oxorhénates ne sont actifs pour l'oxydation du méthanol en DMM que lorsqu'ils sont sous formes de polymères. Ces polymères de rhénium doivent présenter des liaisons Re^{VII}-O-Re^{VI}. Dans un premier temps, le méthanol s'adsorbe sur un centre Re^{VI} et s'oxyde en FA. L'acidité du centre Re^{VII} permet la condensation du FA avec deux molécules de méthanol en DMM. L'oxygène gazeux entraîne la réoxydation du centre Re^{IV}=O en centre Re^{VI}=O et la

reconstitution du couple $\text{Re}^{\text{VII}}\text{-O-Re}^{\text{VI}}$. Les oxorhénates sous forme de monomères ne présentant que la fonction rédox, ils catalysent exclusivement la formation de produits d'oxydation (FA, CO_x). On peut alors conclure que, les deux systèmes Re/TiO_2 étudiés présentent des oxorhénates à la fois sous forme de polymères et de monomères ; les polymères sont majoritaires sur le support à faible aire spécifique alors qu'ils sont minoritaires sur le support à grande aire spécifique. Sur l'oxyde $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, une partie très minoritaire des oxorhénates est sous forme de polymères. En revanche, comme indiqué au Chapitre III, les oxorhénates sont exclusivement sous forme de polymères sur $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Comme nous avons pu le montrer, l'apport des technique *in situ* et *operando* est nécessaire voire indispensable pour des systèmes tels que ceux étudiés dans ce travail. En effet, de par leur forte propension à s'hydrater, la détermination de la structure locale des oxorhénates n'aurait pas été possible en condition *ex situ*. Les propositions que nous présentons sur la structure des oxorhénates reposent essentiellement sur des analyses par spectroscopie Raman. Nous n'avons été en mesure, ni de déterminer le nombre de liaisons $\text{Re}=\text{O}$ présents sur les oxorhénates, ni le nombre de liaisons Re-O-Re dans les polymères. Ces incertitudes sur la structure des oxorhénates pourraient sans doute être levées en effectuant des calculs quantiques. Pour déterminer le degré d'oxydation des oxorhénates, nous avons utilisé principalement les résultats de la spectroscopie XPS qui ne permet pas d'analyses sous flux réactionnel. L'utilisation des spectroscopies RPE et UV-visible permettrait d'étudier les degrés d'oxydation de Re en conditions *in situ* et *operando*. Une autre alternative serait d'utiliser un spectromètre XPS en mode environnemental, étude qui sera possible sur le synchrotron SOLEIL. Certains de nos catalyseurs, comme 0,7 % $\text{Re}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ et les 6,9 % Re/TiO_2 , présentent d'excellentes sélectivités en DMM. Une des raisons pour laquelle les catalyseurs supportés à base de rhénium ne sont pas utilisables dans l'industrie est le problème de la perte de rhénium sous forme de Re_2O_7 gazeux dès que la température dépasse 250 °C. Une solution pour résoudre ce problème serait de mettre au point une méthode de synthèse des catalyseurs qui aboutissant à la création de liaisons fortes entre les oxorhénates et le support (méthode de greffage de Re sur le support, par exemple). Dans la perspective d'une application industrielle de ces catalyseurs, il serait également nécessaire d'optimiser les conditions opératoires des tests catalytiques en lit fixe (GHSV, rapport $\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2$, ...) pour atteindre les plus hauts rendements possibles en DMM. Une partie de ce travail a déjà été réalisée. En effet, des analyses en utilisant de fortes concentrations en méthanol (jusqu'à 40% volumique) dans le mélange réactionnel ont été menées ; elles montrent une forte

augmentation du rendement en DMM. D'autre part, des tests catalytiques en oxydation ménagée de l'éthanol ont été effectués sur nos catalyseurs Re/Al₂O₃ et Re/TiO₂. De hauts rendements en diéthoxyéthane (équivalent du diméthoxyméthane pour l'oxydation de l'éthanol) ont été obtenus par rapport aux résultats présentés dans la littérature. Ces expériences complémentaires sont prometteuses et ouvrent des perspectives dans le cadre de la valorisation du bioéthanol issu de la biomasse.

Annexes

A. Exemples de chromatogrammes enregistrés avec le micro chromatographe SRA Agilent 3000

Un exemple de chromatogramme obtenu durant une analyse sur le tamis moléculaire est présenté sur la Figure A-1.

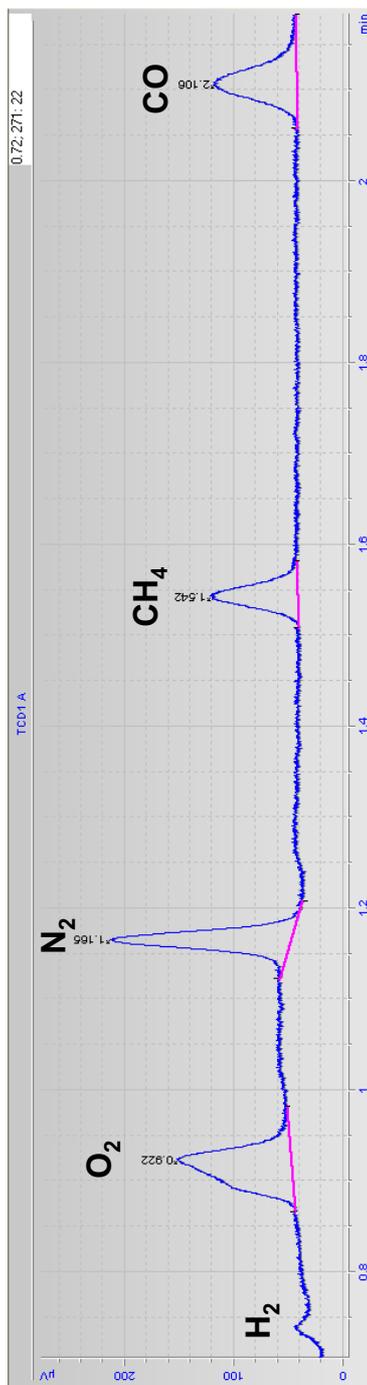


Figure A-1 : Chromatogramme obtenu sur la voie A du microGC.

Un exemple de chromatogramme obtenu sur la colonne Paraplot U du microGC est présenté sur la Figure A-2. Le pic composite est attribuable aux composés qui sont analysés sur le tamis moléculaire.

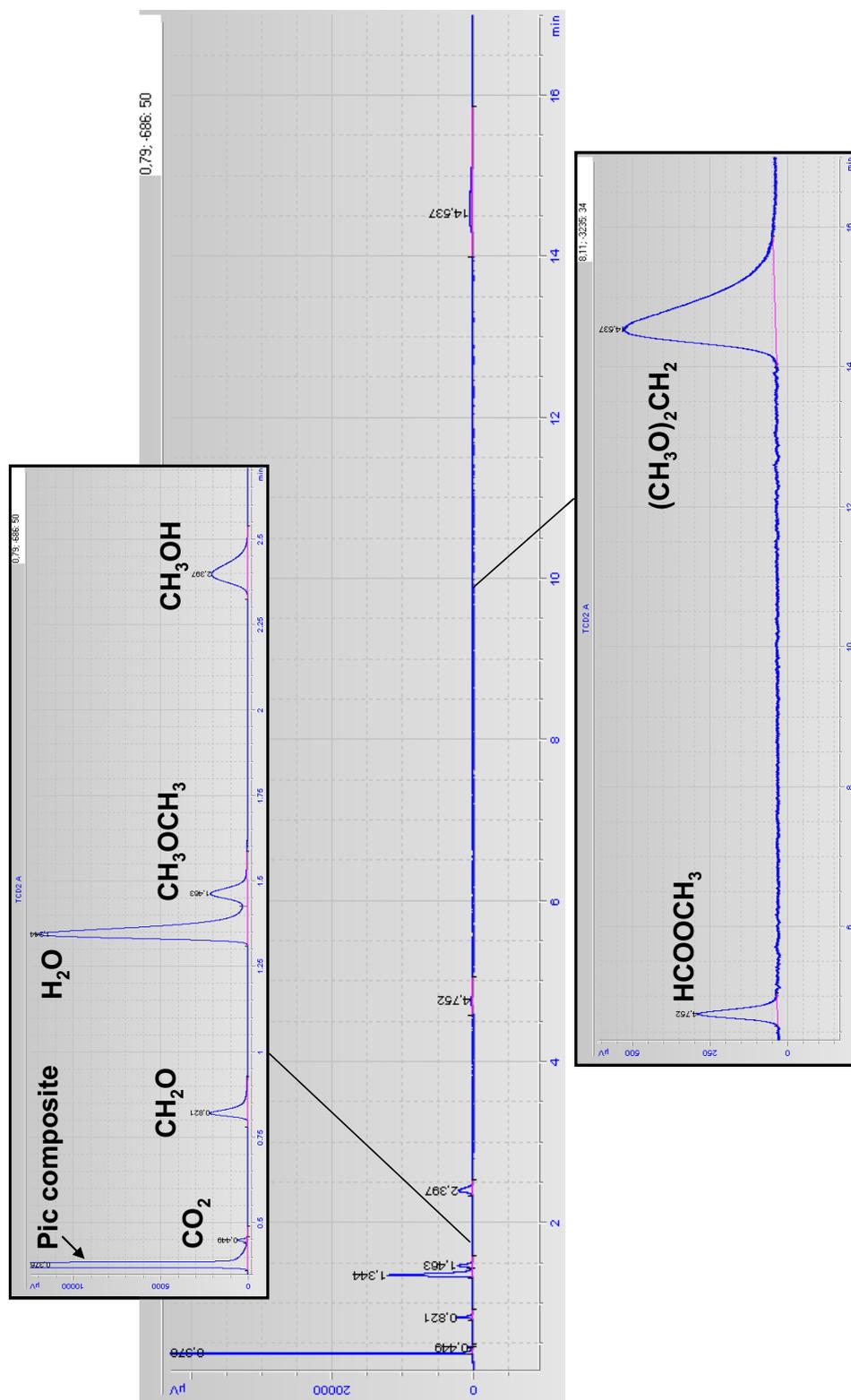


Figure A-2 : Chromatogramme obtenu sur la voie B du micro GC. Les parties encadrées sont des agrandissements des pics de faibles intensités.

B. Dispersion des résultats

B.1. Reproductibilité d'un test catalytique

Afin d'évaluer la reproductibilité des résultats obtenus lors d'un test catalytique, l'activité de deux échantillons, notés A et B, issus du même lot d'un catalyseur X a été mesurée. Les tests catalytiques ont été réalisés dans les mêmes conditions comme énoncé dans la partie A.1 du Chapitre IV. Les valeurs des sélectivités et de conversion en fonction de la température sont présentées respectivement sur les Figure A-3 et Figure A-4.

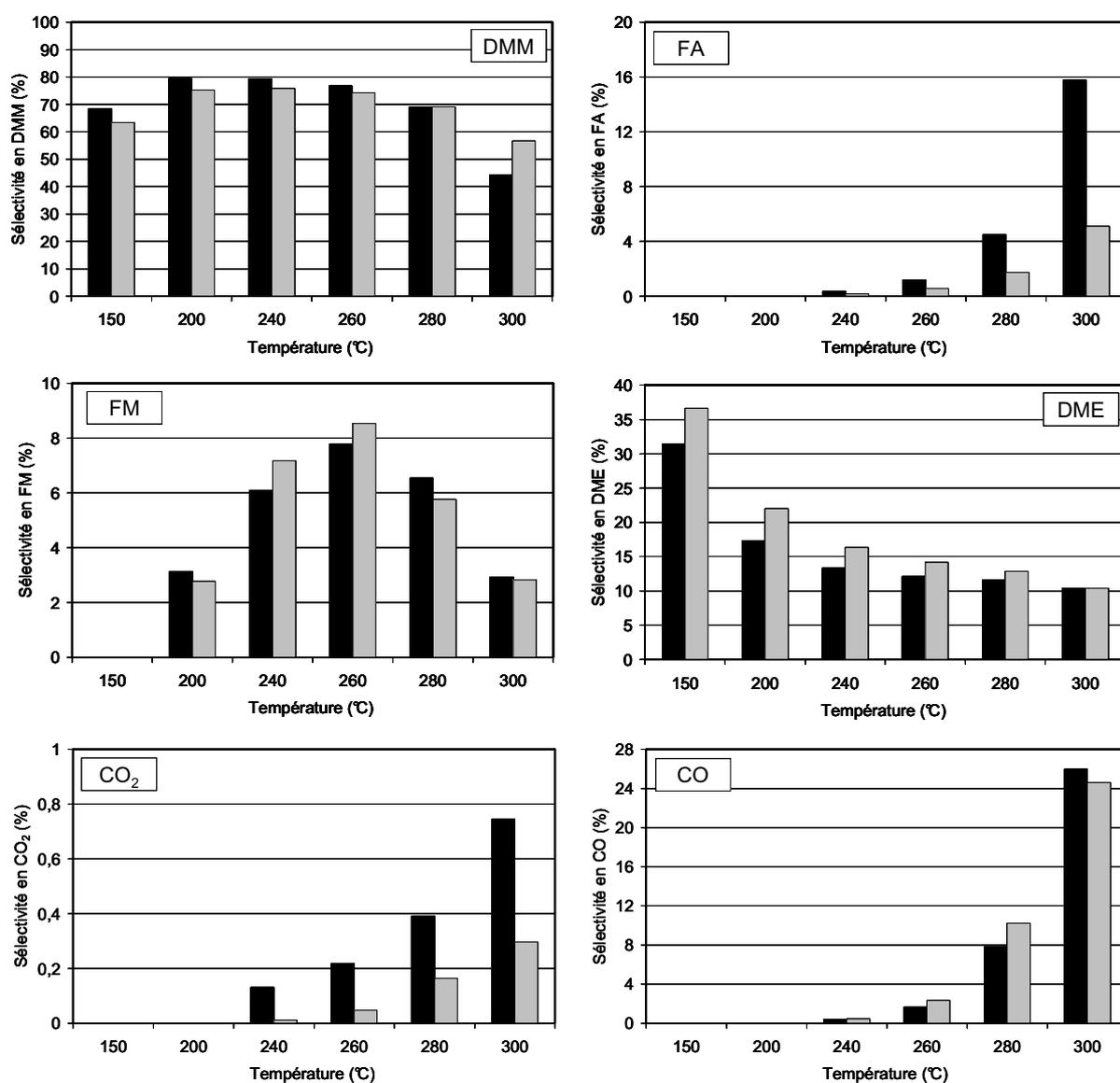


Figure A-3 : Sélectivités obtenues pour chaque produit de réaction en fonction de la température avec les échantillons A (■) et B (■).

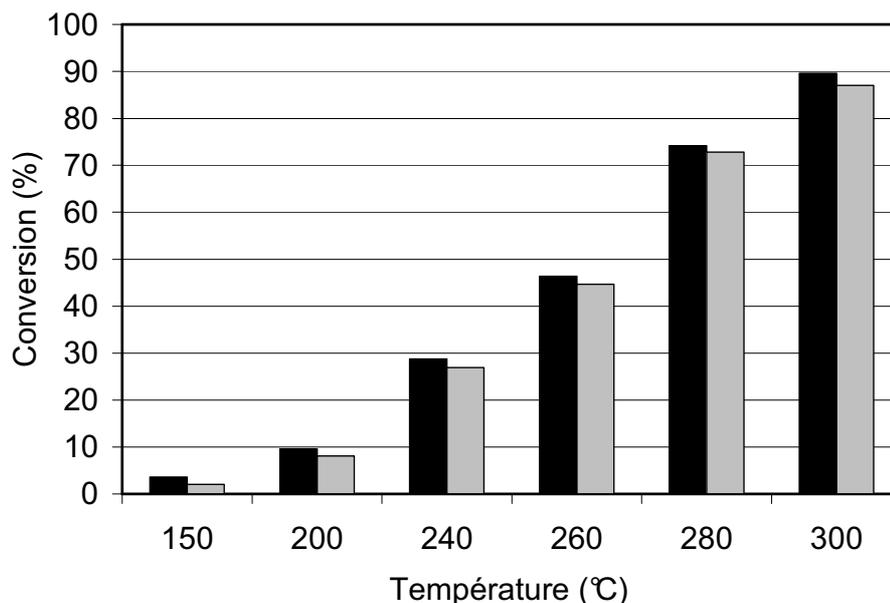


Figure A-4 : Conversions du méthanol en fonction de la température obtenues avec les échantillons A (■) et B (■).

La Figure A-3 montre que pour chaque produit de réaction les sélectivités évoluent de manière similaire en fonction de la température pour les deux échantillons. Globalement, les écarts entre les sélectivités obtenues lors des deux tests ne dépassent pas 5 %. On note cependant une différence d'environ 10 %, entre les deux échantillons, à 300 °C pour les sélectivités en DMM et en FA.

Pour deux tests, les profils de conversion du méthanol en fonction de la température sont similaires. On observe ainsi à une augmentation de la conversion de méthanol avec la température. L'écart maximum constaté entre les valeurs de conversion des deux tests est d'environ 7 % à 300 °C.

La comparaison des conversions et sélectivités obtenues avec deux échantillons du même lot de catalyseur X dans les mêmes conditions réactionnelles nous assurent de la fiabilité de notre montage expérimental. En effet, les différences de sélectivités et conversions entre les deux tests sont petites. Par ailleurs, ces résultats confirment également l'homogénéité de ce lot de catalyseur.

B.2. Reproductibilité de la préparation

La reproductibilité de la synthèse d'un catalyseur obtenu par mélange mécanique a également été vérifiée. Le catalyseur X testé est le même que précédemment. L'activité de trois échantillons de lots différents de ce catalyseur a été mesurée (échantillons A, C et D).

Les conditions expérimentales sont les mêmes que dans la partie B.1. Les valeurs des sélectivités et de conversion en fonction de la température sont présentées respectivement sur les Figure A-5 et Figure A-6.

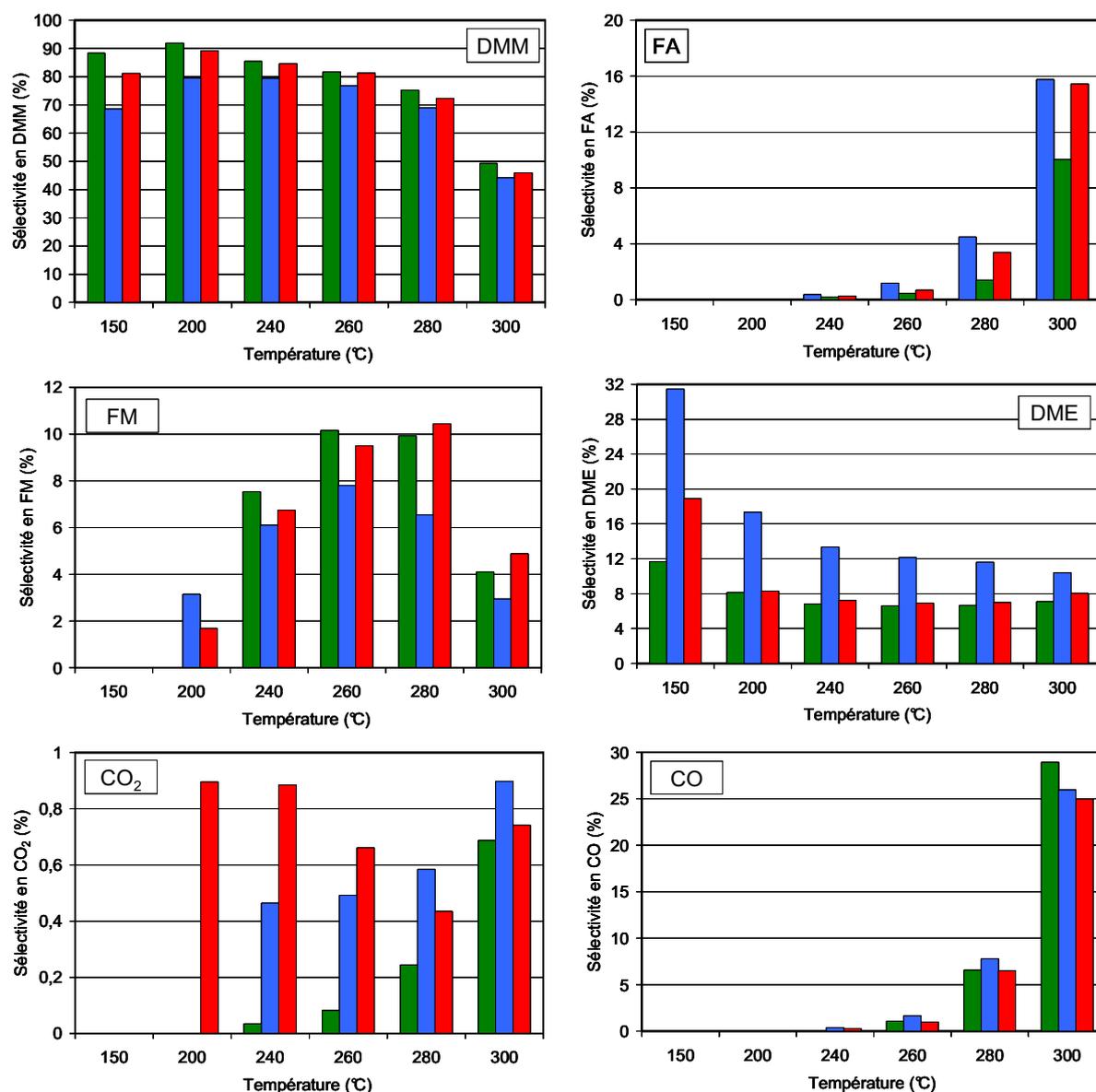


Figure A-5 : Sélectivités obtenues pour chaque produit de réaction en fonction de la température avec les échantillons A (■), C (■) et D (■).

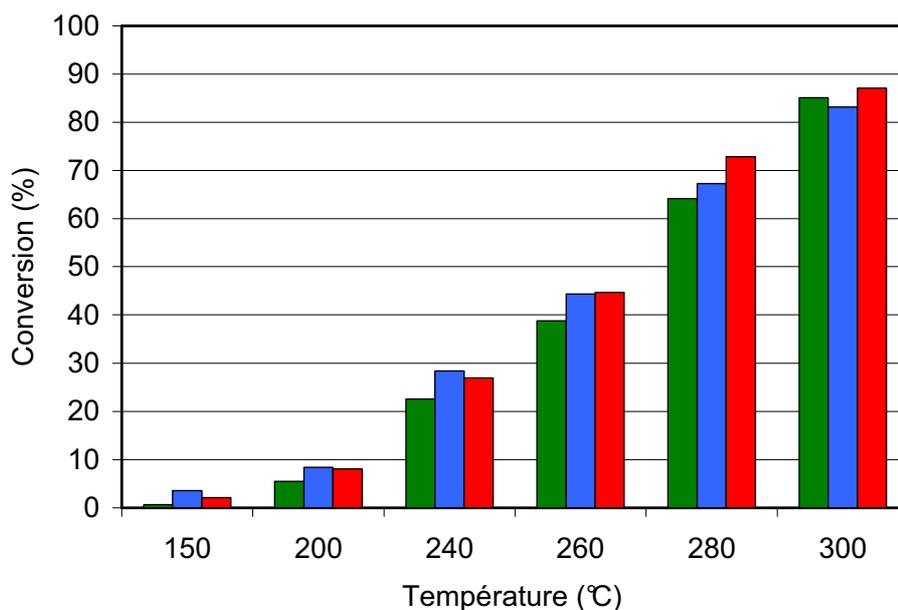


Figure A-6 : Conversions du méthanol en fonction de la température obtenues avec les échantillons A (■), C (■) et D (■).

Les sélectivités, mesurées en fonction de la température sur les trois échantillons, évoluent de manière similaire pour tous les produits de réaction hormis le dioxyde carbone. En effet, la sélectivité en CO_2 augmente avec l'augmentation de la température pour les échantillons A et C tandis qu'avec l'échantillon B, la sélectivité en dioxyde de carbone décroît jusqu'à 280 °C puis augmente à 300 °C. Cette différence doit cependant être relativisée étant donné que, pour les trois échantillons, les valeurs de sélectivité en CO_2 sont inférieures à 1 %. Les écarts entre les valeurs de sélectivités en produits de réaction obtenues avec les 3 échantillons sont globalement inférieurs à 6 %. On note un écart de 20 % entre les sélectivités en DME et DMM mesurées avec les échantillons A et C à 150 °C uniquement.

La Figure A-6 montre que la différence entre les valeurs de conversion du méthanol mesurées avec les échantillons A, C et D n'excède pas 6 % durant toute la durée du test catalytique.

Les activités de trois échantillons d'un 6.9RKMM issus de trois lots différents sont globalement similaires montrant ainsi une reproductibilité acceptable de la méthode de synthèse par mélange mécanique.

C. Influence de la méthode de synthèse du catalyseur sur son activité en oxydation ménagée du méthanol

Dans le but de déterminer si la méthode de synthèse du catalyseur influe sur ses performances en oxydation ménagée du méthanol, nous avons comparé les activités catalytiques de deux Re/KO₃. L'un synthétisé par mélange mécanique (6.9RKMM), l'autre par imprégnation à humidité naissante (7.1RKAP). Les conditions expérimentales sont les mêmes que dans la partie B.1. Les sélectivités et conversions enregistrées en fonction de la température pour les deux échantillons sont présentées sur la Figure A-7. Les rendements obtenus en fonction de la température sont présentés sur la Figure A-8.

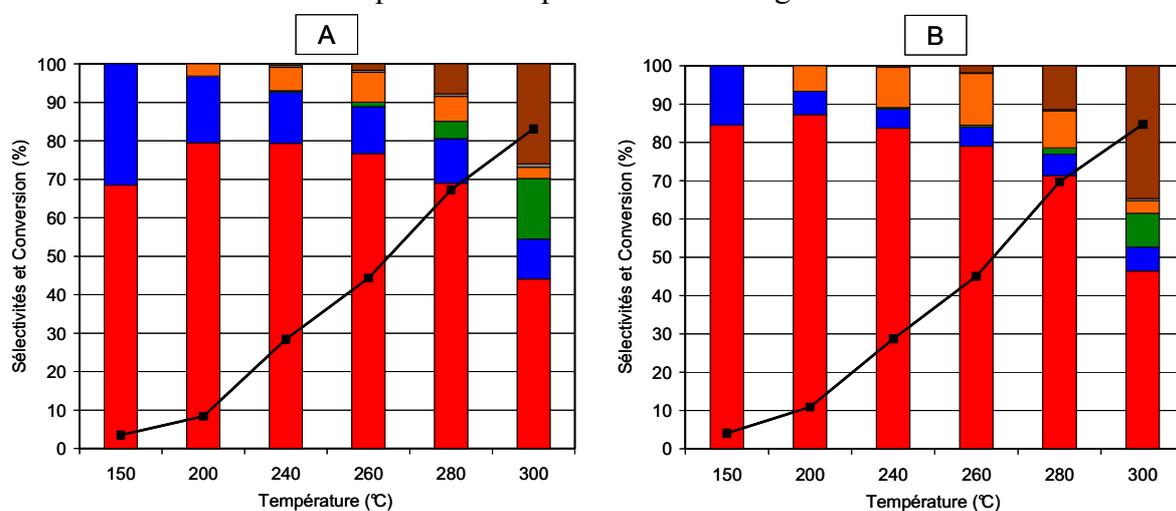


Figure A-7 : Conversions et sélectivités en fonction de la température pour (A) 6.9RKMM et (B) 7.1RKAP ; avec sélectivité en DMM (■), sélectivité en DME (■), sélectivité en FA (■), sélectivité en FM (■), sélectivité en CO₂ (■), sélectivité en CO (■), conversion de méthanol (—■—).

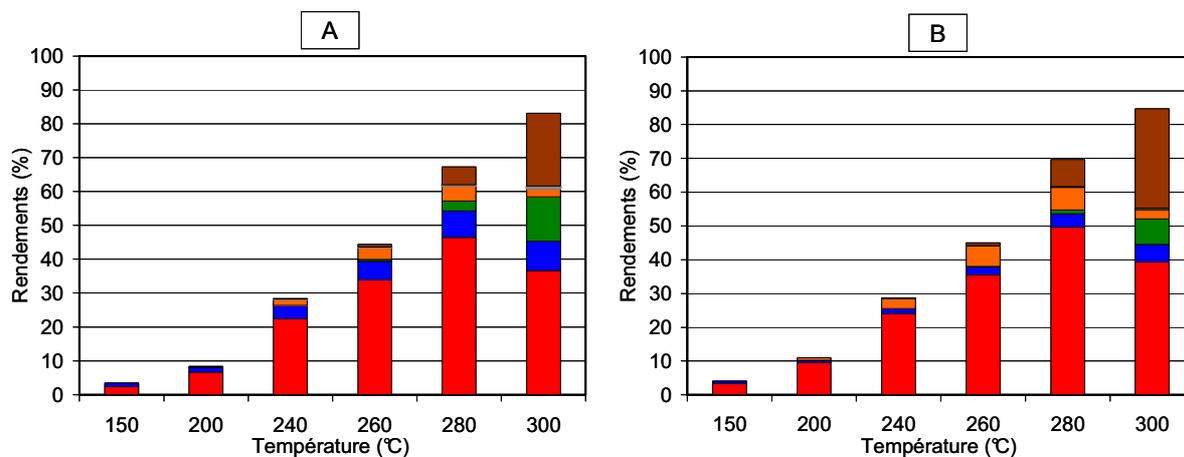


Figure A-8 : Rendements en fonction de la température pour (A) le 6.9RKMM et (B) le 7.1RKAP ; avec rendement en DMM (■), rendement en DME (■), rendement en FA (■), rendement en FM (■), rendement en CO₂ (■), rendement en CO (■).

Les valeurs de conversion et de sélectivités en produits de réaction enregistrées avec 7.1RKAP diffèrent légèrement des valeurs obtenues avec 6.9RKMM. Cependant les écarts d'activité mesurés entre ces deux catalyseurs sont du même ordre de grandeur que les écarts observés lors des évaluations de dispersion des résultats catalytiques. Ainsi, à 200 °C, température où la sélectivité en DMM est maximale pour 6.9RKMM et 7.1RKAP, les pourcentages obtenus sont respectivement de 79 % et 87 %. Au-dessus de 200 °C, la différence entre les valeurs de sélectivités en DMM n'est que de 2-3 %. La différence entre les conversions mesurée à chaque température avec 7.1RKAP et celles mesurée avec 6.9RKMM n'excède pas 3 %. Ces résultats permettent de considérer que les rendements en produits de réaction obtenus avec 6.9RKMM et avec 7.1RKAP sont équivalents. Par exemple, à 280 °C, température à laquelle le rendement maximum en DMM est atteint pour les deux catalyseurs, le rendement en DMM est de 46 % pour 6.9RKMM et de 49 % pour 7.1RKAP. Nous considérerons donc que les activités de 7.1RKAP et de 6.9RKMM sont équivalentes.

L'activité catalytique de Re/KO3 ne varie pas selon que le solide a été synthétisé par mélange mécanique ou par imprégnation à humidité naissante. La méthode de synthèse n'influe donc pas sur les performances des catalyseurs en oxydation du méthanol.

Résumé

Les catalyseurs de type oxorhénates supportés sont connus pour présenter de bonnes performances en oxydation ménagée du méthanol en diméthoxyméthane. La structure des oxorhénates fait encore débat dans la littérature mais semble fortement liée à la nature du support utilisé. Nous avons tenté de préciser la structure des oxorhénates sur deux types de supports, l'oxyde de titane et l'alumine. Nous avons également étudié l'influence de la structure des oxorhénates sur l'activité du catalyseur. L'identification des différentes espèces s'est faite principalement par l'utilisation de la spectroscopie Raman en conditions *ex situ* et *in situ*. Nous avons montré que l'aire spécifique du support est un paramètre primordial conditionnant la structure des oxorhénates. Ainsi, il apparaît que sur des supports présentant une grande aire spécifique les oxorhénates sont des monomères tandis que sur des supports présentant des surfaces spécifiques plus petites, les oxorhénates ont une structure polymérique présentant des liaisons $\text{Re}^{\text{VII}}\text{-O-Re}^{\text{VI}}$. La différence de comportement des monomères et des polymères en oxydation ménagée du méthanol a été analysée en détail par des analyses XPS en conditions « quasi *in situ* » et des analyses par spectroscopie Raman *operando*. Nous avons ainsi montré que seules les espèces polymériques sont actives pour la production de diméthoxyméthane : le couple rédox $\text{Re}^{\text{VI}}/\text{Re}^{\text{IV}}$ est responsable de l'oxydation du méthanol en formaldéhyde tandis que l'espèce Re^{VII} présente l'acidité appropriée pour la réaction de condensation de deux molécules de méthanol avec le formaldéhyde pour former le diméthoxyméthane.

Mots clefs

Catalyseur supporté, rhénium, oxydation ménagée, méthanol, diméthoxyméthane, Raman, In situ, Operando.

Abstract

Supported rhenium oxide catalysts are highly active for the direct conversion of methanol to dimethoxymethane. In the literature, the structure of rhenium oxide species is still under debate and seems to be highly dependent on the nature of the support. We have investigated the structure of rhenium oxide supported on titania and alumina and have studied the influence of rhenium oxide structure on the catalytic activity. We have mainly used *ex situ* and *in situ* Raman spectroscopy technique to identify the different species adsorbed on the supports. We have shown that specific surface area is an essential parameter which influences the oxorhenates structure. Oxorhenates have monomeric structure on supports with low specific surface area while on supports with high specific surface area, oxorhenates are polymers which present $\text{Re}^{\text{VII}}\text{-O-Re}^{\text{VI}}$ bridges. The behaviors of monomeric and polymeric species in methanol partial oxidation have been studied by « quasi *in situ* » XPS spectroscopy and by *operando* Raman spectroscopy. Only polymeric species are active for dimethoxymethane production : redox couple $\text{Re}^{\text{VI}}/\text{Re}^{\text{IV}}$ is responsible for methanol oxidation to formaldehyde and Re^{VII} acidity is appropriate for acetalization of formaldehyde with methanol to dimethoxymethane.

Key words

Supported catalyst, rhenium, partial oxidation, methanol, dimethoxymethane, Raman, In situ, Operando.